

УДК 54-386+546.593+546.817+548.73+543.429.23+544.723

СВЯЗЫВАНИЕ ЗОЛОТА(III) ИЗ РАСТВОРОВ ТЕТРАЯДЕРНЫМ ДИПРОПИЛДИТИОКАРБАМАТОМ СВИНЦА(II), [Pb₄{S₂CN(C₃H₇)₂}₈] И ХЕМОСОРБЦИОННЫЙ СИНТЕЗ ДВОЙНОГО ИОННО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА СОСТАВА ([Au{S₂CN(C₃H₇)₂}₂][PbCl₃] · 1/2CH₃–C₆H₅)_n: ГЕТЕРОЯДЕРНЫЙ (¹³C, ¹⁵N) CP-MAS ЯМР, СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ КАТИОННЫХ И АНИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

© 2020 г. А. В. Иванов^{1, *}, А. С. Заева¹, А. И. Смоленцев^{2, 3}

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступила в редакцию 24.01.2020 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 11.03.2020 г.

Данные CP-MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) корректно отражают присутствие в структуре тетраядерного N,N-дипропилдитиокарбамата (PrDtc) свинца(II), [Pb₄{S₂CN(C₃H₇)₂}₈] (I) четырех неэквивалентных лигандов PrDtc, для которых выполнена оценка констант спин-спинового взаимодействия ³J(¹⁵N–²⁰⁷Pb). Методом MAS ЯМР ¹³C установлено, что хемосорбционное связывание AuCl₃ из раствора (2 M HCl) дипропилдитиокарбаматом свинца(II) сопровождается полным перераспределением лигандов PrDtc между координационными сферами Pb(II) и Au(III) с образованием двойного комплекса [Au{S₂CN(C₃H₇)₂}₂][PbCl₃] (II). При кристаллизации из ацетона–толуола (3 : 1) последний был получен в сольватированной форме ([Au{S₂CN(C₃H₇)₂}₂][PbCl₃] · 1/2CH₃C₆H₅)_n (IIa), охарактеризованной методом PCA (CIF file CCDC № 1978947). Катионная часть соединения представлена нецентросимметричными комплексными ионами золота(III) состава [Au{S₂CN(C₃H₇)₂}₂]⁺, которые парами неэквивалентных вторичных связей Au···S объединяются, формируя супрамолекулярную псевдополимерную цепь ([Au{S₂CN(C₃H₇)₂}₂]⁺)_n. Роль противоиона выполняет трихлороплюмбат(II)-анион в 1D-полимерной форме, {[Pb(μ₂-Cl)₃][−]}_n. Взаимодействие между анионными и катионными цепями за счет водородных связей S–H···Cl приводит к обособлению в кристаллической решетке каналов, заселенных сольватными молекулами толуола.

Ключевые слова: диалкилдитиокарбаматы свинца(II), хемосорбционный синтез, двойные комплексы золота(III)-свинца(II), супрамолекулярная самоорганизация, вторичные связи Au···S

DOI: 10.31857/S0132344X20110031

Несмотря на токсичность, свинец и его соединения находят широкое применение при изготовлении аккумуляторов, а также их можно использовать при создании высокоэффективных элементов солнечных батарей [1] и в качестве добавок в специальные сорта бетона для повышения степени защиты от γ-излучения [2]. Кроме того, выявлено положительное воздействие ионов Pb²⁺ на рост продуктивности бактерий *Raenibacillus polytuxa* в биосинтезе антибиотиков [3]. Дитиокарбаматы свинца(II) в практическом плане представляют интерес как прекурсоры пленочных и наноразмерных сульфидов свинца в одностадийных процессах термохимического синтеза [4–7] (кристаллический PbS обнаруживает полупроводниковые свойства, позволяющие использовать его при создании опто-

электронных устройств). При этом структурно охарактеризованные к настоящему времени диалкил(алкилен)дитиокарбаматы свинца(II) общего состава [Pb(S₂CNR₂)₂] (R = CH₃ [8], C₂H₅ [9], C₃H₇ [10], *изо*-C₃H₇ [11, 12], C₅H₁₁ [13], *цикло*-C₆H₁₁ [14]; R₂ = C₂H₅, *изо*-C₃H₇ [15], CH₃, CH₂–C₆H₅ [14, 16], C₂H₅, C₆H₅ [16], (CH₂)₄ [17]) относительно многочисленны¹.

Ранее для дитиокарбаматов постпереходных металлов (Ti⁺, Bi³⁺) мы обнаружили способность к эффективному связыванию золота(III) из растворов с образованием соответствующих гетерометаллических Au(III)–Bi(III) [19, 20] и Au(III)–Ti(III) [21,

¹ Известна также структура комплекса [Pb{Se₂CN(C₂H₅)₂}₂], включающего диселенокарбаматные лиганды [18].

22] комплексов. В продолжение этих исследований в настоящей работе, взаимодействием свежесажженного тетраядерного дипропилдитиокарбамата свинца(II) $[\text{Pb}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_8]$ (I) с раствором $\text{AuCl}_3/2 \text{ M HCl}$, в качестве индивидуальной формы связывания золота(III) получен двойной комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{PbCl}_3]$ (II). Для сольватированной формы последнего, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2] \cdot [\text{PbCl}_3] \cdot 1/2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (IIa), установлена ионно-полимерная структура, включающая чередование полимерных анионных цепочек $([\text{PbCl}_3]^-)_n$ и псевдополимерных катионных цепочек $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+)_n$. Соединения I и II охарактеризованы методом гетероядерной спектроскопии (^{13}C , ^{15}N) СР-MAS ЯМР.

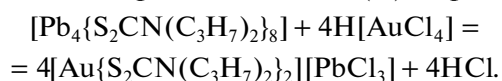
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный N,N-дипропилдитиокарбамат натрия $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали взаимодействием эквимольных масс $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ (Merck) с сероуглеродом (Merck) в щелочной среде [23].

Данные СР-MAS ЯМР ^{13}C (δ , м.д.) для $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 208.3 ($-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$); 59.4, 57.9 (1 : 1, $=\text{NCH}_2-\text{}$); 22.3, 21.5 (1 : 1, $-\text{CH}_2-\text{}$); 12.6, 11.5 (1 : 1, $-\text{CH}_3$) [24].

Синтез I, II, IIa. Тетраядерный комплекс свинца(II) I получали осаждением катионов Pb^{2+} из водной фазы дипропилдитиокарбаматом натрия [10] и идентифицировали по данным СР-MAS ЯМР ^{13}C и ^{15}N (δ , м.д.): 204.6, 202.5 (1 : 3, $-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$); 56.5, 55.4, 51.1 (1 : 1 : 2, $=\text{NCH}_2-\text{}$); 22.6, 21.4, 21.1 (1 : 1 : 2, $-\text{CH}_2-\text{}$); 13.8, 13.5, 13.1, 12.8, 12.3, 12.0, 11.6 ($-\text{CH}_3$); 144.1 (17)*, 141.4 (16)*, 139.6 (24)*, 138.3 (15)* (1 : 1 : 1 : 1, $-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$), где * – константы спин-спинового взаимодействия $^3J(^{15}\text{N}-^{207}\text{Pb})$, Гц.

Двойной комплекс Au(III)-Pb(II) II получали хемосорбционным связыванием золота(III) из раствора в твердую фазу свежесажженным дипропилдитиокарбаматом свинца(II) по реакции



К 100 мг свежесажженного $[\text{Pb}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_8]$ приливали 5 мл раствора $\text{AuCl}_3/2 \text{ M HCl}$, содержащего 35.46 мг золота, и перемешивали в течение 1 ч на магнитной мешалке. Полученный серовато-желтый мелкокристаллический осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на фильтре. Остаточное содержание золота в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3000 (Thermo Electron Corporation, США). Степень связывания золота из раствора составила 93.6%. Хотя золото(III), связанное из раствора в твердую фазу (33.20 мг), определяет выход II в 94.4% (с ожидаемой массой комплекса 145.54 мг), экспериментально получили лишь 127.35 мг (82.6%).

По данным СР-MAS ЯМР ^{13}C для II (δ , м.д.): 197.4, 195.0 (1 : 1, $-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$); 55.4, 53.7 ($=\text{NCH}_2-\text{}$); 22.0 ($-\text{CH}_2-\text{}$); 13.1, 11.8, 10.7 ($-\text{CH}_3$).

ИК-спектр II (KBr; ν , cm^{-1}): 2967 с, 2930 ср, 2871 ср, 1551 о.с, 1464 ср, 1449 ср, 1439 ср, 1361 ср, 1308 ср, 1274 сл, 1252 с, 1194 ср, 1161 ср, 1103 ср, 1086 ср, 968 сл, 895 ср, 751 ср, 608 ср.

При получении монокристаллов для дифракционного эксперимента высушенный мелкокристаллический осадок комплекса Au(III)-Pb(II) растворяли в смеси ацетон–толуол (3 : 1). Прозрачные желтые игольчатые кристаллы *катена*-поли[три(μ_2 -хлоро)плюмбата(II)] *бус*(N,N-дипропилдитиокарбамато-S,S')золота(III) получали в сольватированной форме IIa в результате медленного испарения растворителей при комнатной температуре.

Спектры СР-MAS ЯМР $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ регистрировали на спектрометре CMX-360 (Agilent/Varian/Chemagnetics InfinityPlus) с рабочей частотой 90.52/36.48 МГц, сверхпроводящим магнитом ($B_0 = 8.46 \text{ Тл}$) и Фурье-преобразованием. Использовали кросс-поляризацию (СР) с протонов: контактное время $^1\text{H}-^{13}\text{C}/^1\text{H}-^{15}\text{N}$ 2.00/1.25 мс. Подавление взаимодействий $^{13}\text{C}-^1\text{H}/^{15}\text{N}-^1\text{H}$ основывалось на эффекте декаплинга, при использовании радиочастотного поля на резонансной частоте протонов (359.96 МГц) [25]. Поликристаллические образцы I, II массой ~60/25 мг помещали в 4.0 мм керамический ротор из ZrO_2 . При измерениях ЯМР $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ использовали вращение образцов под магическим углом (MAS) на частоте 5000–10100/3750(1) Гц; число накоплений 6100–10000/12100; длительность протонных $\pi/2$ -импульсов 4.5–5.0/5.0 мкс; интервал между импульсами 2.0/3.0 с. Изотропные хим. сдвиги, $\delta(^{13}\text{C})/\delta(^{15}\text{N})$ даны относительно одной из компонент внешнего стандарта – кристаллического адамантана ($\delta = 38.48$ м.д. относительно тетраметилсилана)/кристаллического NH_4Cl ($\delta = 0.0$ м.д., -341 м.д. в абсолютной шкале [26]) с поправкой на дрейф напряженности магнитного поля, частотный эквивалент которого составил 0.051/0.018 Гц/ч. Однородность магнитного поля контролировали по ширине (2.6 Гц) референсной линии адамантана.

ИК-спектры регистрировали на интерференционном ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-1201 в диапазоне 400–4000 cm^{-1} (таблетки с KBr). Управление прибором и обработку спектров осуществляли по программе FSpec (версия 4.0.0.2 для Windows, ООО Мониторинг, Россия).

РСА комплекса IIa выполнен с желтых игольчатых монокристаллов на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 150(2) К. Сбор данных проведен по стандартной методике: ϕ - и ω -сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием програм-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры Па

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{17.5}H_{32}N_2S_4Cl_3PbAu$
M	909.20
Сингония	Орторомбическая
Пр. гр.	$Pbcn$
$a, \text{Å}$	7.7670(7)
$b, \text{Å}$	25.885(2)
$c, \text{Å}$	28.276(2)
β , град	90
$V, \text{Å}^3$	5684.9(8)
Z	8
ρ (выч.), г/см ³	2.125
μ , мм ⁻¹	11.655
$F(000)$	3416
Размер кристалла, мм	$0.32 \times 0.10 \times 0.06$
Область сбора данных по θ , град	1.73–27.70
Интервалы индексов отражений	$-10 \leq h \leq 10, -21 \leq k \leq 33,$ $-36 \leq l \leq 33$
Измерено отражений	32209
Независимых отражений (R_{int})	6581 (0.0335)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5311
Переменных уточнения	270
GOOF	1.070
R_1, wR_2 по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	0.0325, 0.0572
R_1, wR_2 по всем отражениям	0.0459, 0.0603
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-2.350/1.776

мы SADABS [27]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели “наездника”. Расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по комплексу программ SHELXTL [27]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры Па приведены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2.

Координаты атомов, длины связей, валентные углы и температурные параметры для комплекса Па депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1978947; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр CP-MAS ЯМР ¹³C тетраядерного комплекса свинца(II) [Pb₄{S₂CN(C₃H₇)₂}₈] (I) обнаруживает резонансные сигналы групп >NC(S)S–, >N–CH₂–, –CH₂– и –CH₃ в составе лигандов PrDtc (рис. 1a). Наиболее информативная область дитиокарбаматных групп включает два сигнала ¹³C, отношение интегральных интенсивно-

стей которых, близкое к 1 : 3, указывает на присутствие четырех неравноценных лигандов в структуре I. Более высокая чувствительность спектроскопии CP-MAS ЯМР ¹⁵N к малым структурным различиям групп >NC(S)S– [24] позволила, в свою очередь, разрешить резонансные сигналы для каждого из четырех структурно неэквивалентных лигандов PrDtc комплекса I (рис. 2). Все четыре резонансных сигнала ¹⁵N (1 : 1 : 1 : 1) обсуждаемого спектра характеризуются наличием двух эквидистантных сателлитных сигналов, обусловленных присутствием в природном свинце нуклида ²⁰⁷Pb ($I = 1/2$; гиромагнитное отношение, $\gamma = 5.58046 \times 10^7$ рад/(Тл с)). Поскольку природное содержание ²⁰⁷Pb составляет 22.1 ат. %, для каждого из сигналов ¹⁵N характерна триплетная структура (с теоретическим отношением интегральных интенсивностей 1 : 7 : 1), которая проявляется за счет спин-спиновой взаимодействия между ядрами ¹⁵N и ²⁰⁷Pb с константами $^3J(^{15}\text{N}-^{207}\text{Pb}) = 15-24$ Гц. Таким образом, совокупность полученных для соединения I данных CP-MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) полностью согласуется со структурными данными для тетраядерного дипропилдитиокарбамата свинца(II) [10].

Таблица 2. Длины связей (d , Å), валентные (ω , град) и торсионные (φ , град) углы в структуре II*

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Катион			
Au(1)–S(1)	2.3403(13)	S(3)–C(8)	1.730(5)
Au(1)–S(2)	2.3474(12)	S(4)–C(8)	1.737(5)
Au(1)–S(3)	2.3297(12)	N(1)–C(1)	1.307(6)
Au(1)–S(4)	2.3492(13)	N(1)–C(2)	1.479(7)
Au(1)⋯S(1) ^a	3.4378(14)	N(1)–C(5)	1.480(6)
Au(1)⋯S(4) ^b	3.5686(14)	N(2)–C(8)	1.311(6)
S(1)–C(1)	1.738(5)	N(2)–C(9)	1.482(6)
S(2)–C(1)	1.725(5)	N(2)–C(12)	1.484(7)
Анион			
Pb(1)–Cl(1)	2.7496(13)	Pb(1)–Cl(1) ^c	3.0549(14)
Pb(1)–Cl(2)	3.1920(13)	Pb(1)–Cl(2) ^c	2.6830(12)
Pb(1)–Cl(3)	2.7640(12)	Pb(1)–Cl(3) ^c	3.1401(13)
Сольватная молекула толуола			
C(15)–C(16)	1.409(18)	C(16)–C(17)	1.331(19)
C(15)–C(17)	1.329(15)	C(15)–C(18)	1.495(10)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Катион			
S(1)Au(1)S(2)	75.09(4)	Au(1)S(1)C(1)	86.81(17)
S(1)Au(1)S(3)	103.71(4)	Au(1)S(2)C(1)	86.89(17)
S(1)Au(1)S(4)	178.23(5)	Au(1)S(3)C(8)	87.39(17)
S(2)Au(1)S(3)	177.47(5)	Au(1)S(4)C(8)	86.61(17)
S(2)Au(1)S(4)	106.04(4)	S(1)C(1)S(2)	111.2(3)
S(3)Au(1)S(4)	75.11(4)	S(3)C(8)S(4)	110.7(3)
Анион			
Cl(1)Pb(1)Cl(2)	81.34(4)	Cl(2)Pb(1)Cl(3) ^c	112.35(3)
Cl(1)Pb(1)Cl(3)	87.16(4)	Cl(3)Pb(1)Cl(1) ^c	96.49(4)
Cl(1)Pb(1)Cl(1) ^c	171.65(4)	Cl(3)Pb(1)Cl(2) ^c	91.44(4)
Cl(1)Pb(1)Cl(2) ^c	87.40(4)	Cl(3)Pb(1)Cl(3) ^c	168.57(4)
Cl(1)Pb(1)Cl(3) ^c	99.56(4)	Cl(1) ^c Pb(1)Cl(2) ^c	85.01(4)
Cl(2)Pb(1)Cl(3)	77.65(4)	Cl(1) ^c Pb(1)Cl(3) ^c	75.68(3)
Cl(2)Pb(1)Cl(1) ^c	106.75(3)	Cl(2) ^c Pb(1)Cl(3) ^c	79.72(4)
Cl(2)Pb(1)Cl(2) ^c	164.62(4)		
Сольватная молекула толуола			
C(15)C(16)C(17)	116.4(12)	C(16)C(15)C(17)	124.1(15)
C(15)C(17)C(16)	119.5(13)	C(16)C(15)C(18)	118.0(16)
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	177.3(3)	S(2)C(1)N(1)C(2)	178.8(4)
Au(1)S(3)S(4)C(8)	–174.6(3)	S(2)C(1)N(1)C(5)	–0.6(7)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	177.5(3)	S(3)C(8)N(2)C(9)	–0.2(6)
S(3)Au(1)C(8)S(4)	–175.1(3)	S(3)C(8)N(2)C(12)	178.4(4)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–1.1(7)	S(4)C(8)N(2)C(9)	–178.7(4)
S(1)C(1)N(1)C(5)	179.5(4)	S(4)C(8)N(2)C(12)	–0.1(7)

* Симметрические преобразования: ^a $1 - x, y, 1/2 - z$; ^b $-x, y, 1/2 - z$; ^c $x - 1/2, 1/2 - y, -z$.

Аналогично соединению I в спектре CP-MAS ЯМР ¹³C комплекса [Au{S₂CN(C₃H₇)₂}]₂[PbCl₃] (II) также наблюдаются резонансные сигналы соответствующих химических групп лигандов PrDtc (рис. 1б). Однако кардинальное уменьшение хим. сдвигов ¹³C групп >NC(S)S– в II (197.4 и 195.0 м.д.)

по сравнению с исходным комплексом I (204.6 и 202.5 м.д.) прямо указывает на то, что получение II сопровождается полным перераспределением лигандов PrDtc в координационную сферу золота(III), как мы отмечали ранее при получении [Au{S₂CN(C₃H₇)₂}]₂[Cd₂Cl₆] (198.6 и 194.6 м.д.)

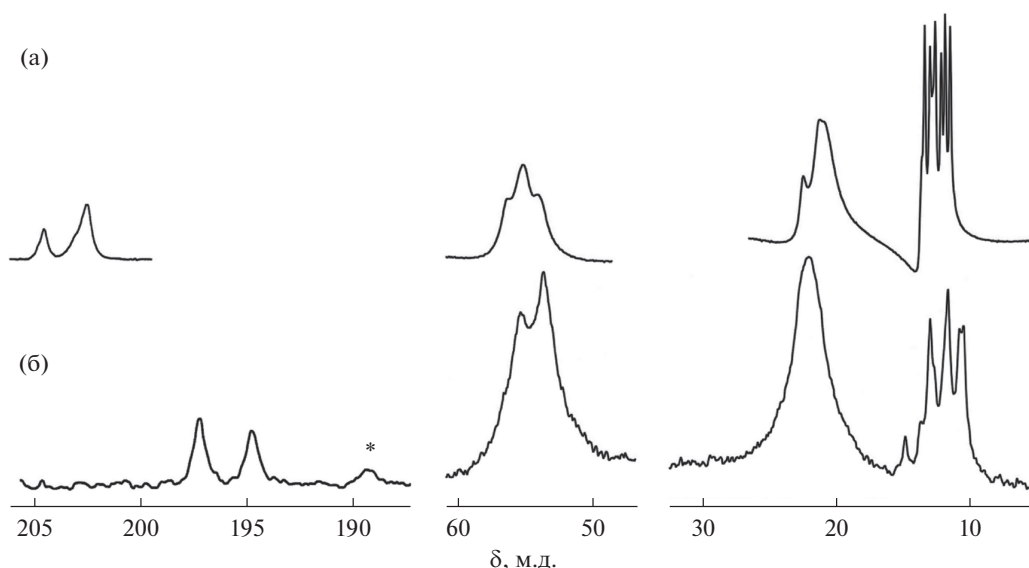


Рис. 1. Спектры CP-MAS ЯМР ^{13}C поликристаллических комплексов I (а) и II (б). Число накоплений/частота вращения образцов (Гц): 6100/5000 (а) и 10000/10100 (б).

[28] и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{AgCl}_2]$ (195.3 и 191.9 м.д.) [29]. Кроме того, два равноинтенсивных (1 : 1) сигнала ^{13}C дитиокарбаматных групп в спектре II свидетельствуют о присутствии в его структуре одного нецентросимметричного или двух неэквивалентных центросимметричных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$. (Следует отметить, что в области дитиокарбаматных групп, связанных с золотом, присутствует также слабоинтенсивный сигнал ^{13}C (189.8 м.д.; обозначен на рис. 1б звездочкой) примеси неидентифицированного соединения.)

Наиболее интенсивная полоса поглощения (1551 см^{-1}) в ИК-спектре II, отражающая валентные колебания связи $\nu(\text{C}-\text{N})$ в группах $>\text{NC}(\text{S})\text{S}$ -лигандов PrDtc, занимает промежуточное положение между диапазонами колебаний обычных $\nu(\text{C}-\text{N})$ при $1360-1250\text{ см}^{-1}$ и двойных связей $\nu(\text{C}=\text{N})$ при $1690-1640\text{ см}^{-1}$, что прямо указывает на частично двойной характер связи $\text{C}\cdots\text{N}$ в дитиокарбаматных группах. При этом нужно отметить, что существенное смещение обсуждаемой полосы в высокочастотную область по сравнению с исходной натриевой солью $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($1468\text{ см}^{-1}\ \nu(\text{C}-\text{N})$) [19], полностью согласуется с имеющимися данными для комплексов, включающих S,S' -бидентатно координированные золотом(III) дитиокарбаматные лиганды [19, 30]. Полосы поглощения, обусловленные асимметричными (ν_{as}) и симметричными (ν_s) валентными колебаниями групп $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$, отмечены при 1161 и 968 см^{-1} соответственно [31]. В свою очередь, наиболее интенсивные полосы в диапазоне $2967-2871\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям групп CH_3- и

$-\text{CH}_2-$ алкильных заместителей [32]: $2967\text{ см}^{-1}\ \nu_{as}(\text{CH}_3)$, $2871\text{ см}^{-1}\ \nu_s(\text{CH}_3)$, $2930\text{ см}^{-1}\ \nu_{as}(\text{CH}_2)$.

Структура сольватированной формы двойного ионно-полимерного комплекса золота(III)-свинца(II) установлена прямым методом РСА. В состав элементарной ячейки Па входит восемь формульных единиц $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{PbCl}_3] \cdot 1/2\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$ (рис. 3). Как и ожидалось из данных CP-MAS ЯМР ^{13}C , катионная часть комплекса представлена нецентросимметричным комплексным ионом золота(III) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$, включающим два неэквивалентных лиганда PrDtc. Координация одного из них близка к S,S' -изобидентатной ($\text{Au}-\text{S}$ 2.3403 и 2.3474 Å), тогда как для второго в большей степени характерен S,S' -анизобидентатный способ связывания ($\text{Au}-\text{S}$ 2.3297

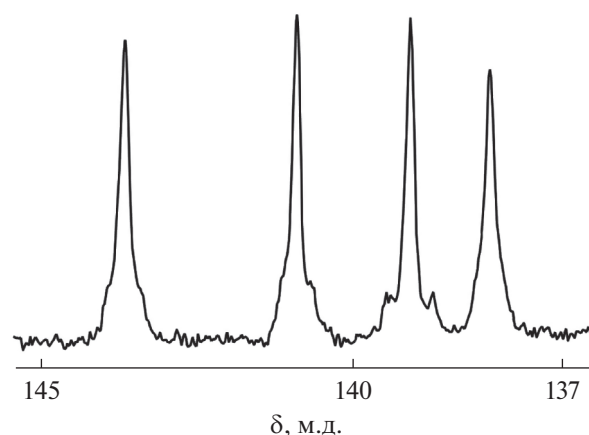


Рис. 2. Спектр CP-MAS ЯМР ^{15}N поликристаллического образца I: число накоплений/частота вращения образца (Гц): 12100/3750.

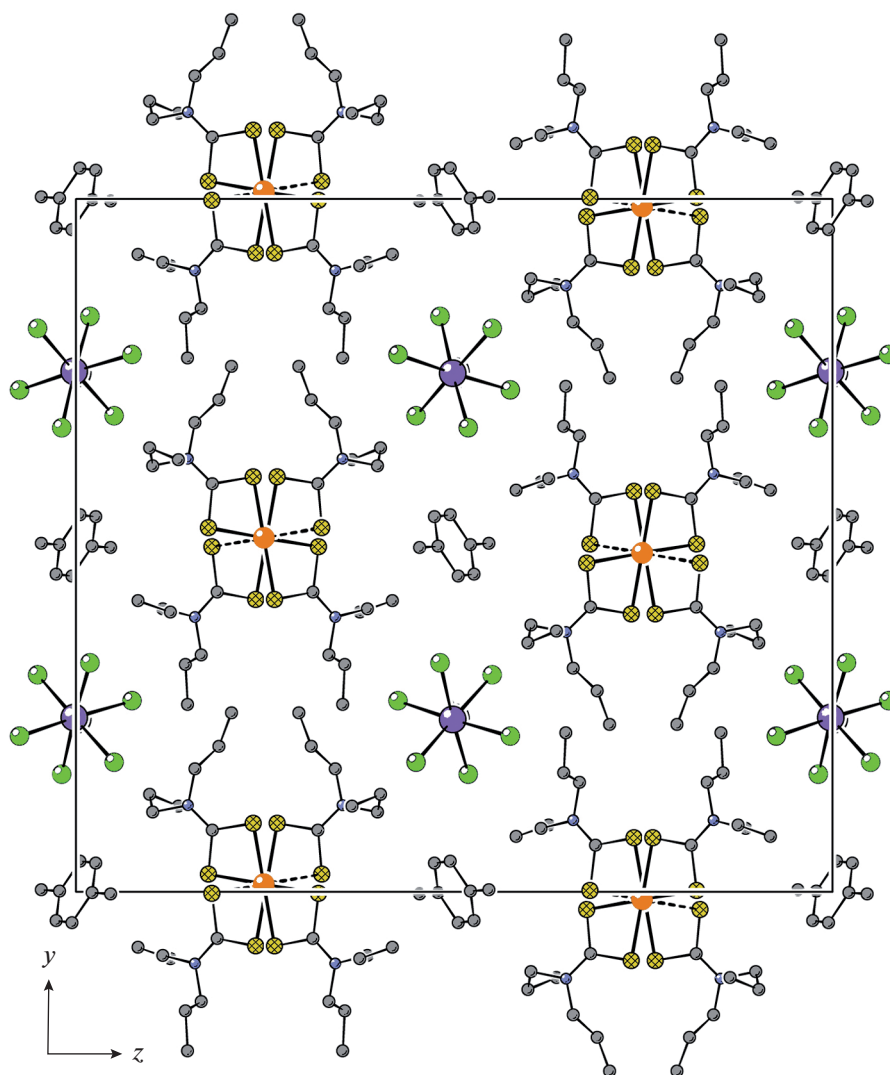


Рис. 3. Проекция структуры IIa на плоскость yz . Псевдополимерные $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+)_n$ и полимерные $\{[\text{Pb}(\mu_2\text{-Cl})_3]^- \}_n$ цепочки ориентированы вдоль оси x .

и 2.3492 Å). Следствием бидентатной координации является формирование в обсуждаемом катионе двух плоских малоразмерных четырехчленных металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$, объединяемых общим атомом золота: значения торсионных углов AuSSC и SAuCS близки к 180° (табл. 2); расстояния $\text{Au}\cdots\text{C}$ 2.836–2.838 Å и $\text{S}\cdots\text{S}$ 2.857–2.852 Å (суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.36 и 3.60 Å [33]). Существенно сближенные позиции атомов золота и углерода в циклических фрагментах $[\text{AuS}_2\text{C}]$ указывают на проявление *транс*-аннулярного взаимодействия между ними. Значения диагональных углов SAuS не сильно отклоняются от 180° (табл. 2), что указывает на копланарное расположение атомов в тетрагональном хромофоре $[\text{AuS}_4]$, обусловленное низкоспиновым внутриорбитальным dsp^2 -гибридным состоянием золота(III). Трапециеда-

ное искажение обсуждаемого хромофора отражает неравенство его длинных сторон (3.673 и 3.752 Å) и соответствующее расположение тупых (91.00° , 90.59°) и острых (89.07° , 89.33°) внутренних углов.

Группировки $\text{C}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}$ в лигандах PrDtc практически плоские: торсионные углы SCNC близки 180° или 0° (табл. 2). При этом дитиокарбаматные группы характеризует большая прочность связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ (1.307 и 1.311 Å) в сравнении с $\text{N}-\text{CH}_2$ (1.479–1.484 Å) (табл. 2). Обе эти особенности указывают на частично двойной характер формально ординарной связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$, что объясняется примешиванием sp^2 - к sp^3 -гибридному состоянию атомов азота и углерода.

Структурную самоорганизацию катионной подсистемы комплекса IIa определяют вторичные взаимодействия² $\text{Au}\cdots\text{S}$ невалентного типа (рис. 46). У каждого комплексного катиона

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в комплексе Па

Контакт С–Н...А	Расстояние, Å			Угол С–Н...А, град
	С–Н	Н...А	С...А	
С(6)–Н(6А)...Сl(1)	0.99	2.71	3.632(6)	155
С(12)–Н(12В)...Сl(1)	0.99	2.94	3.677(5)	132
С(9)–Н(9А)...Сl(2)	0.99	2.86	3.628(5)	135
С(14)–Н(14В)...Сl(2)	0.98	2.88	3.658(6)	137
С(5)–Н(5А)...Сl(3)	0.99	2.75	3.652(5)	152
С(9)–Н(9А)...Сl(3)	0.99	2.82	3.622(5)	139
С(13)–Н(13В)...Сl(3)	0.99	2.93	3.836(5)	153

$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$ в несимметричных взаимодействиях с двумя ближайшими соседями принимает участие триада атомов линейного структурного фрагмента $[\text{S}(1)–\text{Au}(1)–\text{S}(4)]$ (рис. 4а), что приводит к образованию двух пар неэквивалентных вторичных связей: $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(1)^a$, $\text{Au}(1)^a\cdots\text{S}(1)$ 3.4378 Å и $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(4)^b$, $\text{Au}(1)^b\cdots\text{S}(4)$ 3.5686 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и серы 3.46 Å [33]). Результатом этих межкатионных взаимодействий является формирование супрамолекулярных псевдо-1D-полимерных цепей $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+)_n$ (угол $\text{Au}(1)^a\text{Au}(1)\text{Au}(1)^b$ 177.172(9)°, межатомные расстояния $\text{Au}(1)–\text{Au}(1)^a$ 3.9140(5) Å и $\text{Au}(1)–\text{Au}(1)^b$ 3.8553(5) Å), направленных вдоль кристаллографической оси x (рис. 3).

В обсуждаемых псевдополимерных цепях различие пространственной направленности чередующихся катионов может быть количественно охарактеризовано углом между биссекторальными плоскостями (разделяют бициклические фрагменты $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$ в соседних катионах), который близок к прямому (88.7(7)°). При этом угол между плоскостями, в которых лежат хромофоры $[\text{AuS}_4]$ соседних катионов, составляет 19.19(3)°. За счет вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ атомы золота достраивают свой полигон до искаженного, сильно вытянутого октаэдра $[\text{AuS}_{4+2}]$ (угол $\text{S}(1)^a\cdots\text{Au}(1)\cdots\text{S}(4)^b$ 176.98(3)°, в котором аксиальные атомы серы смещены с идеальных позиций, поскольку углы $\text{S}(1)^a\cdots\text{Au}(1)–\text{C}(8)$ 80.3(1)° и $\text{S}(4)^b\cdots\text{Au}(1)–\text{S}(1)$ 81.70(4)° весьма существенно отклоняются от 90°.

Анионная часть комплекса представлена 1D-полимерной формой три(μ_2 -хлоро)плюмбат(II)-иона $\{[\text{Pb}(\mu_2\text{-Cl})_3]^{-}\}_n$, в которой атомы свинца объединяются с каждым из двух ближайших соседей тремя неэквивалентными μ_2 -мостиковыми атомами хлора (рис. 5). Последние характеризуются асимметричной координацией к соседним атомам металла, образуя по две, существенно различающиеся длиной, связи $\text{Pb}–\text{Cl}$ (табл. 2). Реализация обсуждаемых связей приводит к формированию

зигзагообразной полимерной анионной цепочки (угол $\text{Pb}(1)^a\text{Pb}(1)\text{Pb}(1)^b$ составляет 175.746(6)°; межатомное расстояние $\text{Pb}(1)–\text{Pb}(1)^a$ 3.8862(4) Å), ориентированной вдоль кристаллографической оси x . Каждый атом свинца в цепочке по совокупности находится в шестерном окружении атомов хлора $[\text{PbCl}_6]$, формируя шесть неэквивалентных связей $\text{Pb}–\text{Cl}$, три из которых более короткие (2.6830–2.7640 Å), чем три другие (3.0549–3.1920 Å). Первые сопоставимы с суммой эмпирических ковалентных радиусов атомов свинца и серы (2.46 Å [35]); тогда как значительное ослабление вторых указывает на существенный вклад ионной составляющей в обсуждаемые связи [36]. Полиэдр металла может быть аппроксимирован сильно искаженным октаэдром [36, 37] или тригональной антипризмой, основания которой, определяемые атомами хлора $\text{Cl}(1)–\text{Cl}(3)$ и $\text{Cl}(1)^a–\text{Cl}(3)^a$ (рис. 5), не вполне параллельны: угол между соответствующими плоскостями составляет 38.75(4)°.

Взаимодействие между псевдополимерными катионными и полимерными анионными цепочками осуществляется за счет многочисленных водородных связей $\text{С}–\text{Н}\cdots\text{Cl}$ (табл. 3). В результате этого пары катионных и анионных цепочек пространственно обособляют в кристаллической структуре Па каналы, заселенные сольватными молекулами толуола. Обсуждаемые молекулы статистически распределены между двумя позициями с одинаковой заселенностью и характеризуются противоположной направленностью метильных заместителей (рис. 3).

Таким образом, в качестве индивидуальной формы связывания золота(III) тетрадерным дипропилдителиокарбаматом свинца(II) $[\text{Pb}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_8]$ получен двойной $\text{Au(III)}–\text{Pb(II)}$ комплекс, выделенный при кристаллизации из раствора в сольватированной ионно-полимерной форме, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{PbCl}_3] \cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_5)_n$. В катионной подсистеме пары неэквивалентных вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ объединяют нецентросимметричные комплексные ионы золота(III) в супрамолекулярную псевдополимерную цепочку $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+)_n$. Трихлороплюмбат(II)-ион также представлен 1D-полимерной формой $\{[\text{Pb}(\mu_2\text{-Cl})_3]^{-}\}_n$. Система водородных связей $\text{С}–$

² Концепция вторичных связей (secondary bonds), предложенная в [34], обосновывает взаимодействия между парами атомов на расстояниях, сопоставимых с суммами их ван-дер-ваальсовых радиусов.

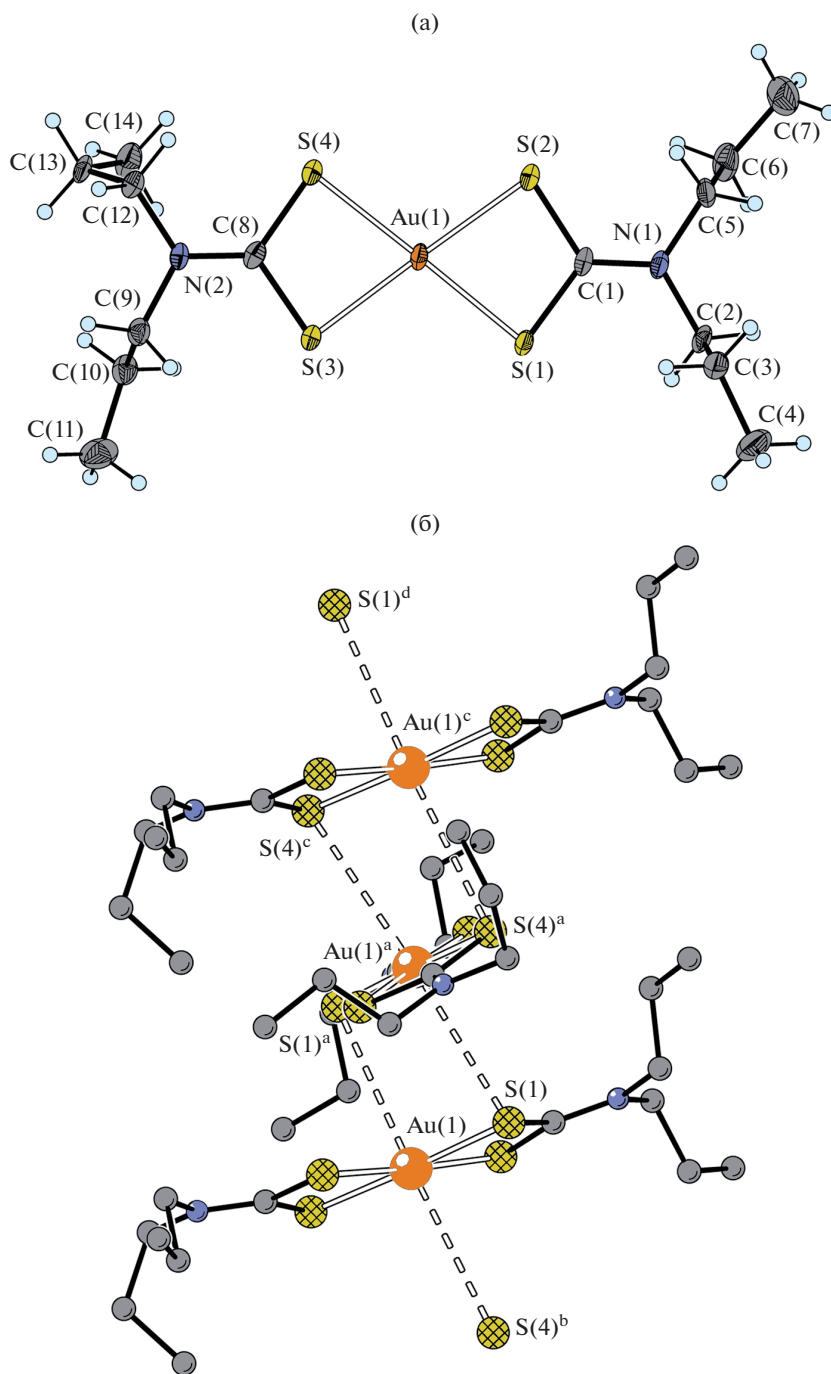


Рис. 4. Строение нецентросимметричного комплексного катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$, эллипсоиды 50%-ной вероятности (а) и трехзвенный фрагмент супрамолекулярной псевдополимерной цепочки $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+)_n$ (б). Двойными пунктирными линиями показаны межкатионные вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$; симметрические преобразования: ^a $1-x, y, 1/2-z$; ^b $-x, y, 1/2-z$; ^c $1+x, y, z$; ^d $2-x, y, 1/2-z$.

$\text{H}\cdots\text{Cl}$ между катионными и анионными цепями способствует обособлению в кристаллической решетке каналов, заселенных структурно разупорядоченными сольватными молекулами толуола.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность проф. О.Н. Анцуткину (Университет технологий г. Лулео, Швеция) за предоставленную возможность съемки спектров СР-МАС ЯМР ^{13}C , ^{15}N .

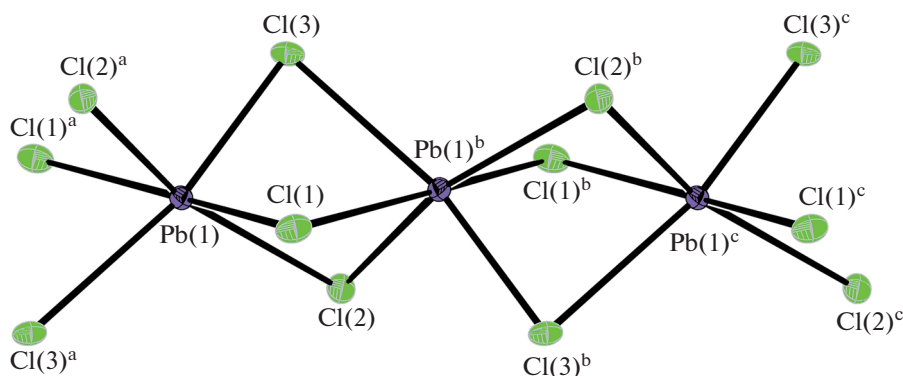


Рис. 5. Трехзвенный фрагмент анионной полимерной цепочки $([\text{PbCl}_3]^-)_n$. Эллипсоиды 50%-ной вероятности; симметрические преобразования: ^a $x - 1/2, 1/2 - y, -z$; ^b $1/2 + x, 1/2 - y, -z$; ^c $1/2 + x, y, z$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dhar A., Dey A., Maiti P. et al. // *Ionics*. 2018. V. 24. № 4. P. 1227.
- Hassan H.E., Badran H.M., Aydarous A., Sharshar T. // *Nucl. Instr. Meth. B*. 2015. V. 360. P. 81.
- Raza W., Wu H., Xu Y., Qirong Sh. // *J. Chem. Soc. Pak*. 2011. V. 33. № 2. P. 193.
- Nyamen L.D., Rajasekhar Pullabhotla V.S.R., Nejo A.A. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 27. P. 8297.
- Sathiyaraj E., Thirumaran S. // *Spectrochim. Acta. A*. 2012. V. 97. P. 575.
- Lewis E.A., McNaughter P.D., Yin Zh. et al. // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 6. P. 2127.
- Chintso T., Ajibade P.A. // *Mater. Lett.* 2015. V. 141. P. 1.
- Iwasaki H. // *Acta Crystallogr. B*. 1980. V. 36. № 9. P. 2138.
- Iwasaki H., Hagihara H. // *Acta Crystallogr. B*. 1972. V. 28. № 2. P. 507.
- Bharadwaj P.K., Arbuckle B.W., Musker W.K. // *Inorg. Chim. Acta*. 1988. V. 142. № 2. P. 243.
- Ito M., Iwasaki H. // *Acta Crystallogr. B*. 1980. V. 36. № 2. P. 443.
- Angeloski A., Gentle A.R., Scott J.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 4. P. 2132.
- Afzaal M., Ellwood K., Pickett N.L. et al. // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. № 8. P. 1310.
- Akhtar J., Malik M.A., O'Brien P., Helliwell M. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. № 29. P. 6116.
- Trindade T., O'Brien P., Zhang X.-m., Motevalli M. // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. № 6. P. 1011.
- Oluwalana A.E., Ajibade P.A. // *J. Sulfur Chem.* 2019. V. 41. № 2. P. 182.
- Caruso F., Chan M.-L., Rossi M. // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. № 17. P. 3609.
- Trindade T., Monteiro O.C., O'Brien P., Motevalli M. // *Polyhedron*. 1999. V. 18. № 8–9. P. 1171.
- Иванов А.В., Герасименко А.В., Егорова И.В. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 44. № 4. С. 266 (Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Egorova I.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 8. P. 518). <https://doi.org/10.1134/S1070328418080043>
- Заева А.С., Иванов А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 2. С. 243 (Zaeva A.S., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Sergienko V.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 2. P. 203). <https://doi.org/10.7868/S0044457X15020233>
- Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В. // *Журн. общ. химии*. 2018. Т. 88. № 7. С. 1180 (Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Loseva O.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. № 7. P. 1470). <https://doi.org/10.1134/S1070363218070198>
- Бредюк О.А., Лосева О.В., Иванов А.В. и др. // *Коорд. химия*. 2017. Т. 43. № 10. С. 602 (Bredyuk O.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2017. V. 43. № 10. P. 638). <https://doi.org/10.1134/S1070328417100013>
- Бырько В.М. Дитиокарбамагаты. М.: Наука, 1984. 341 с.
- Ivanov A.V., Antzutkin O.N. // *Top. Curr. Chem.* 2005. V. 246. P. 271.
- Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 4. P. 1776.
- Racliffe C.I., Ripmeester J.A., Tse J.S. // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 99. № 2. P. 177.
- APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
- Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // *Polyhedron*. 2012. V. 40. № 1. P. 53.
- Корнеева Е.В., Смоленцев А.И., Андуткин О.Н., Иванов А.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 1. С. 40 (Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2019. V. 68. № 1. P. 40). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2413-7>
- Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. и др. // *Коорд. химия*. 2018. Т. 44. № 5. С. 303 (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 10. P. 604). <https://doi.org/10.1134/S107032841810007X>
- Yin H.D., Li F., Wang D. // *J. Coord. Chem.* 2007. V. 60. № 11. P. 1133.
- Гремлик Г.У. Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений. М.: ООО "Брукер Оптик", 2002. 93 с.
- Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. № 3. P. 441.
- Alcock N.W. // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1972. V. 15. № 1. P. 1.
- Winter M. WebElements Periodic Table of the Elements. <http://www.webelements.com>
- Corradi A.B., Bruni S., Cariati F. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 1997. V. 254. № 1. P. 137.
- Ramalingam K., Rizzoli C., Rajaraman T., Prabu M. // *Main Group Met. Chem.* 2016. V. 39. № 5–6. P. 175.