

УДК 54-386+546.492+546.593+543.442.3+543.429.23+544.016.2

ХЕМОСОРБЦИОННЫЙ СИНТЕЗ, САМООРГАНИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ 2D- И 3D-СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРХИТЕКТУР (РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ Au...S, S...Cl) И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫХ ДИБУТИЛДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)–РТУТИ(II)

© 2020 г. А. В. Иванов¹ *, О. В. Лосева¹, Т. А. Родина¹

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

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

Поступила в редакцию 29.11.2019 г.

После доработки 08.12.2019 г.

Принята к публикации 25.12.2019 г.

Изучено взаимодействие дибутилдитиокарбамата (**BuDtc**) ртути(II) с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ в среде 2 М HCl. Гетерогенная реакция хемосорбционного связывания золота(III) из раствора приводит к формированию гетероядерных Au(III)–Hg(II) псевдополимерных комплексов ионного типа: $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ (I) и $([(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2]_{0,5}[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_{1,5}[\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ (II), кристаллические и супрамолекулярные структуры которых установлены методом PCA (CIF files CCDC № 1965151 (I) и 1965152 (II)). Катионная часть каждого из соединений представлена двумя структурно-неэквивалентными комплексными ионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ (А и В), соотносящимися как конформеры; структура II дополнительно включает катион дибутиламмония. Противоионом в обоих случаях является биядерный $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ – центросимметричный в структуре I и нецентросимметричный в II. За счет вторичных взаимодействий Au...S и S...Cl (а также водородных связей N–H...Cl в II) все ионные структурные единицы участвуют в построении псевдополимерных катионных и катион-анионных цепочек, которые объединяются в сложноорганизованный 2D-супрамолекулярный слой (I) или 3D каркас (II). Термическое поведение I, II изучено методом синхронного термического анализа. Термолиз комплексов сопровождается количественной регенерацией связанного золота, высвобождением HgCl_2 и его частичным преобразованием в HgS.

Ключевые слова: диалкилдитиокарбаматы ртути(II), хемосорбционная активность, двойные комплексы золота(III)–ртути(II), супрамолекулярная самоорганизация, вторичные связи Au...S и S...Cl, CP-MAS ЯМР ¹³C, термическое поведение

DOI: 10.31857/S0132344X20090029

Координационные соединения ртути(II) с хелатными лигандами представляют интерес как основа фотолюминесцентных и электролюминесцентных материалов [1, 2], а также находят применение в медицине и сельском хозяйстве в связи с проявляемой ими фунгицидной и антибактериальной активностью [3]. Дитиокарбаматы ртути(II) являются перспективными прекурсорами при получении пленочных и наноразмерных сульфидов ртути с люминесцентными и полупроводниковыми свойствами, которые широко применяются в производстве ультразвуковых и фотоэлектрических преобразователей, датчиков изображения, инфракрасных детекторов [4–6].

Дитиокарбаматные лиганды, проявляющие различные структурные функции: монодентат-

ную, бидентатно-терминальную, бидентатно-мостиковую и тридентатно-мостиковую, образуют с катионами Hg^{2+} (электронная конфигурация d^{10}) комплексы со сложноорганизованными супрамолекулярными структурами. Относительно слабые взаимодействия невалентного типа: водородные связи C–H...S, вторичные (Hg...N, Hg...S, S...S), π ... π и металлофильные взаимодействия не только стабилизируют сложные супрамолекулярные архитектуры, но и обеспечивают проявление фотолюминесцентных свойств комплексов [7].

Ранее мы установили, что свежесаженные дитиокарбаматы ртути(II) проявляют способность к хемосорбционному связыванию золота(III) из кислых растворов с образованием дитиокарбаматно-хлоридных гетерометаллических ком-

плексов золота(III)–ртути(II) ионного типа, включающих различные полихлоро(ди)меркурат(II)-ионы: $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{HgCl}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ [8], $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$ [9]), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ [8], *изо*- C_3H_7 [10], $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$ [11], $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ [9]) и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{HgCl}_3]$ [9]. Кроме того, показано, что специфика комплексов на основе дибутилдитиокарбаматных (**BuDtc**) лигандов определяется возможностью получения тройных соединений общего состава $([(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{MCl}_4])_n$ ($\text{M} = \text{Cd}$ [12], Zn [13]). Нужно отметить, что все соединения, приведенные выше, характеризуются сложнорганизованными супрамолекулярными структурами.

В продолжение этих исследований в настоящей работе, в качестве индивидуальных форм связывания Au(III) из растворов свежесаждаемым дибутилдитиокарбаматом ртути(II), препаративно выделены и структурно охарактеризованы два новых ионно-полимерных комплекса золота(III)–ртути(II) ($[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]_n$ (**I**) и $([(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2]_{0.5}[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_{1.5}[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]_n)$ (**II**). Кристаллические и супрамолекулярные структуры, спектральные характеристики и термическое поведение комплексов изучены методами РСА, СР-МАС ЯМР ^{13}C спектроскопии и синхронного термического анализа (СТА).

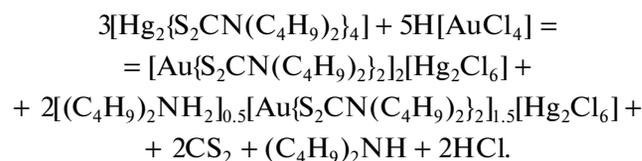
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дибутилдитиокарбамат натрия получали взаимодействием сероуглерода (Merck) с дибутиламином (Aldrich) в щелочной среде, а исходный дибутилдитиокарбамат ртути(II) – осаджением ионов Hg^{2+} из водной фазы раствором $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$, взятым в стехиометрическом соотношении [14]. По данным РСА установлено, что $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ представляет собой биядерный комплекс, структурной особенностью которого является стабилизация центрального трициклического фрагмента $[\text{Hg}_2\text{S}_4\text{C}_2]$ в конформации “ванна” [15].

Синтез I, II. К 100 мг $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ приливали 10 мл раствора AuCl_3 (в 2 М HCl), содержащего 32.0 мг золота, и перемешивали в течение 30 мин. Образовавшуюся красно-коричневую однородную пластичную массу отделяли, промывали водой (при одновременном тщательном растирании стеклянной палочкой), высушивали на фильтре и растворяли в смеси толуол–ацетон (1 : 1). Для дифрактометрического эксперимента желтые кристаллы I (призматические) и II (тонкие удлиненные) получали медленным испарением раствора в пробирке при комнатной температуре. Кристаллы отбирали под микроскопом. Остаточное содержание золота в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3000

(Thermo Electron Corporation, США). Степень связывания золота из раствора составила 73.14%.

Гетерогенная реакция связывания золота(III) из раствора свежесаждаемым дибутилдитиокарбаматом ртути(II) приводит к образованию двух гетероядерных ионных комплексов золота(III)–ртути(II) и сопровождается полным перераспределением лигандов между координационными сферами Hg(II) и Au(III) с частичным распадом лиганда BuDtc:



Количество золота(III), связанного из раствора в твердую фазу (23.4 мг), определяет 86.9%-ный выход реакции.

Кристаллические продукты реакции охарактеризовали по данным МАС ЯМР ^{13}C спектроскопии (δ , м.д.): 196.0, 195.7, 195.4, 195.1 (1 : 2 : 1 : 1, $>\text{NCS}_2-$); 54.2, 51.5, 51.0 ($>\text{N}-\alpha\text{CH}_2-$); 31.1, 30.6 ($-\beta\text{CH}_2-$); 21.2, 20.8 ($-\gamma\text{CH}_2-$); 15.6, 15.2, 14.2 ($-\text{CH}_3$).

РСА монокристаллов I, II выполнен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (Mo K_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 программы SADABS [16]. 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 [16].

Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1965151 (I) и 1965152 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I, II приведены в табл. 1, длины связей и углы – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей комплекса II – в табл. 3.

Спектры СР-МАС ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Ascend Aeon (Bruker) с рабочей частотой 100.64 МГц, сверхпроводящим магнитом ($B_0 = 9.4 \text{ Тл}$) с замкнутым циклом конденсации гелия через внешний компрессор и Фурье-преобразованием. Использовали кросс-поляризацию (СР) с протонов: контактное время $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 2.0 мс. Подавление взаимодействий $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ основыва-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{36}H_{72}N_4S_8Cl_6Au_2Hg_2$	$C_{31}H_{64}N_{3.5}S_6Cl_6Au_{1.5}Hg_2$
<i>M</i>	1825.27	1587.55
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	10.6399(3)	11.7618(8)
<i>b</i> , Å	11.6712(3)	25.0159(18)
<i>c</i> , Å	12.7780(3)	17.5347(13)
α , град	103.3450(10)	90.00
β , град	101.5940(10)	105.387(2)
γ , град	107.4260(10)	90.00
<i>V</i> , Å ³	1409.34(6)	4974.3(6)
<i>Z</i>	1	4
ρ (выч.), г/см ³	2.151	2.120
μ , мм ⁻¹	11.229	11.167
<i>F</i> (000)	864	3004
Размер кристалла, мм	0.24 × 0.20 × 0.13	0.28 × 0.08 × 0.08
Область сбора данных по θ , град	1.71–27.59	1.63–27.65
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-15 \leq l \leq 16$	$-14 \leq h \leq 15,$ $-32 \leq k \leq 32,$ $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	14479	48505
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	6499 (0.0264)	11481 (0.0308)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5749	9642
Переменных уточнения	269	501
GOOF	0.992	1.028
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0240$ $wR_2 = 0.0441$	$R_1 = 0.0236$ $wR_2 = 0.0419$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0297$ $wR_2 = 0.0455$	$R_1 = 0.0348$ $wR_2 = 0.0437$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.931/0.984	-0.972/1.054

Таблица 2. Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структурах I и II*

I			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Au(1)–S(1)	2.3318(9)	Au(2)⋯S(1) ^a	3.6608(10)
Au(1)–S(2)	2.3349(9)	S(3)–C(10)	1.741(3)
S(1)–C(1)	1.733(4)	S(4)–C(10)	1.737(3)
S(2)–C(1)	1.739(4)	N(2)–C(10)	1.303(4)
N(1)–C(1)	1.304(4)	N(2)–C(11)	1.482(4)
N(1)–C(2)	1.479(4)	N(2)–C(15)	1.489(4)
N(1)–C(6)	1.479(4)	Hg(1)–Cl(1)	2.6982(9)
Au(2)–S(3)	2.3444(8)	Hg(1)–Cl(2)	2.3662(10)
Au(2)–S(4)	2.3328(8)	Hg(1)–Cl(3)	2.3984(9)
		Hg(1)–Cl(1) ^c	2.5653(10)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(1)Au(1)S(2)	75.72(3)	Au(2)S(4)C(10)	86.89(11)
S(1)Au(1)S(2) ^a	104.28(3)	S(3)C(10)S(4)	111.06(17)
Au(1)S(1)C(1)	86.62(11)	Cl(1)Hg(1)Cl(2)	107.71(4)
Au(1)S(2)C(1)	86.39(12)	Cl(1)Hg(1)Cl(3)	101.02(3)
S(1)C(1)S(2)	111.20(17)	Cl(1)Hg(1)Cl(1) ^c	89.47(3)
S(3)Au(2)S(4)	75.62(3)	Cl(2)Hg(1)Cl(3)	127.46(4)
S(3)Au(2)S(4) ^b	104.38(3)	Cl(2)Hg(1)Cl(1) ^c	115.42(4)
Au(2)S(3)C(10)	86.43(10)	Cl(3)Hg(1)Cl(1) ^c	107.72(3)
		Hg(1)Cl(1)Hg(1) ^c	90.53(3)
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	176.9(2)	Au(2)S(3)S(4)C(10)	–179.7(2)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	177.2(2)	S(3)Au(2)C(10)S(4)	–179.7(2)
S(1)C(1)N(1)C(2)	0.7(5)	S(3)C(10)N(2)C(11)	–4.0(5)
S(1)C(1)N(1)C(6)	–177.0(3)	S(3)C(10)N(2)C(15)	180.0(3)
S(2)C(1)N(1)C(2)	–179.4(3)	S(4)C(10)N(2)C(11)	174.5(3)
S(2)C(1)N(1)C(6)	2.9(5)	S(4)C(10)N(2)C(15)	–1.5(5)
II			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Au(1)–S(1)	2.3274(9)	S(6)–C(19)	1.737(3)
Au(1)–S(2)	2.3323(10)	N(2)–C(10)	1.306(4)
Au(1)⋯S(6)	3.5698(9)	N(2)–C(11)	1.476(4)
S(1)–C(1)	1.727(4)	N(2)–C(15)	1.473(4)
S(2)–C(1)	1.737(4)	N(3)–C(19)	1.300(4)
N(1)–C(1)	1.306(4)	N(3)–C(20)	1.490(4)
N(1)–C(2)	1.479(5)	N(3)–C(24)	1.487(4)
N(1)–C(6)	1.471(5)	N(4)–C(28)	1.377(16)
Au(2)–S(3)	2.3478(9)	N(4)–C(32)	1.459(13)
Au(2)–S(4)	2.3415(9)	Hg(1)–Cl(1)	2.3660(10)
Au(2)–S(5)	2.3398(9)	Hg(1)–Cl(2)	2.3668(10)
Au(2)–S(6)	2.3326(9)	Hg(1)–Cl(3)	2.6963(9)

Таблица 2. Окончание

II			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Au(2)⋯S(1)	3.2948(9)	Hg(1)–Cl(4)	2.6200(9)
Au(2)⋯S(5) ^b	3.8655(9)	Hg(2)–Cl(3)	2.6564(9)
S(3)–C(10)	1.741(3)	Hg(2)–Cl(4)	2.6360(9)
S(4)–C(10)	1.725(3)	Hg(2)–Cl(5)	2.3661(10)
S(5)–C(19)	1.736(3)	Hg(2)–Cl(6)	2.3879(10)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
S(1)Au(1)S(2)	75.30(3)	S(5)C(19)S(6)	110.7(2)
S(1)Au(1)S(2) ^a	104.70(3)	Cl(1)Hg(1)Cl(2)	132.78(4)
Au(1)S(1)C(1)	87.26(13)	Cl(1)Hg(1)Cl(3)	104.42(4)
Au(1)S(2)C(1)	86.87(12)	Cl(1)Hg(1)Cl(4)	114.39(4)
S(1)C(1)S(2)	110.5(2)	Cl(2)Hg(1)Cl(3)	101.79(3)
S(3)Au(2)S(4)	75.27(3)	Cl(2)Hg(1)Cl(4)	105.38(4)
S(3)Au(2)S(5)	105.61(3)	Cl(3)Hg(1)Cl(4)	87.26(3)
S(3)Au(2)S(6)	178.95(3)	Cl(3)Hg(2)Cl(4)	87.76(3)
S(4)Au(2)S(5)	178.58(3)	Cl(3)Hg(2)Cl(5)	106.31(3)
S(4)Au(2)S(6)	103.75(3)	Cl(3)Hg(2)Cl(6)	106.23(4)
S(5)Au(2)S(6)	75.37(3)	Cl(4)Hg(2)Cl(5)	108.92(4)
Au(2)S(3)C(10)	86.36(12)	Cl(4)Hg(2)Cl(6)	104.35(4)
Au(2)S(4)C(10)	86.92(12)	Cl(5)Hg(2)Cl(6)	133.72(4)
Au(2)S(5)C(19)	86.86(12)	Hg(1)Cl(3)Hg(2)	89.92(3)
Au(2)S(6)C(19)	87.06(12)	Hg(1)Cl(4)Hg(2)	92.05(3)
S(3)C(10)S(4)	111.4(2)		
Угол	$\phi, \text{град}$	Угол	$\phi, \text{град}$
Au(1)S(1)S(2)C(1)	177.9(2)	S(5)Au(2)C(19)S(6)	178.6(2)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	178.1(2)	S(3)C(10)N(2)C(11)	–0.8(5)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–4.4(5)	S(3)C(10)N(2)C(15)	175.9(2)
S(1)C(1)N(1)C(6)	175.8(3)	S(4)C(10)N(2)C(11)	–178.3(2)
S(2)C(1)N(1)C(2)	174.8(3)	S(4)C(10)N(2)C(15)	–1.6(5)
S(2)C(1)N(1)C(6)	–5.0(5)	S(5)C(19)N(3)C(20)	1.6(5)
Au(2)S(3)S(4)C(10)	179.6(2)	S(5)C(19)N(3)C(24)	–178.6(2)
Au(2)S(5)S(6)C(19)	178.4(2)	S(6)C(19)N(3)C(20)	–179.1(2)
S(3)Au(2)C(10)S(4)	179.6(2)	S(6)C(19)N(3)C(24)	0.6(5)

* Симметрические преобразования: ^a $-x, -y, 1-z$; ^b $1-x, -y, 1-z$; ^c $1-x, 1-y, -z$ (I); ^a $-x, 1-y, 1-z$; ^b $1-x, 1-y, 1-z$ (II).

лось на эффекте декаплинга, при использовании радиочастотного поля на резонансной частоте протонов (400.21 МГц) [17]. Кристаллический образец массой 62 мг помещали в 4.0 мм керамический ротор из ZrO₂. При измерении MAS ЯМР ¹³C использовали вращение образца под магическим углом на частоте 3200(1) Гц; число накопленных 6900; длительность протонных $\pi/2$ -импульсов 2.7 мкс; интервал между импульсами 2.0 с. Изотропные хим. сдвиги ядер ¹³C (м.д.) даны относи-

тельно одной из компонент внешнего стандарта – кристаллического адамантана ($\delta = 38.48$ м.д. относительно тетраметилсилана) с поправкой на дрейф напряженности магнитного поля, частотный эквивалент которого составил 0.025 Гц/ч.

Термическое поведение I, II изучали методом СТА на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость на-

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в комплексе II*

Контакт N–H...Cl	Расстояние, Å			Угол N–H...Cl, град
	N–H	H...Cl	N...Cl	
N(4)–H(41)...Cl(3)	0.92	2.53	3.412(7)	160.2
N(4)–H(42)...Cl(6) ^d	0.92	2.66	3.481(8)	149.2

* Симметрическое преобразование: ^d 1 – x, 1 – y, –z.

грева составляла 5°C/мин до 1100°C в атмосфере аргона. Масса навесок 2.011–5.448 мг. Точность измерения температуры ±0.7°C, изменения массы ±1 × 10⁻⁴ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение температур плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО “Химлаборприбор”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления структурной организации и супрамолекулярной самоорганизации комплексов их кристаллические структуры были определены методом РСА. Элементарные ячейки I/II включают 1/4 формульные единицы [Au{S₂CN(C₄H₉)₂}]₂ – [Hg₂Cl₆]/[(C₄H₉)₂NH₂]_{0,5}[Au{S₂CN(C₄H₉)₂}]_{1,5}[Hg₂Cl₆] (рис. 1, табл. 1). В состав катионной части соединения I входят два структурно-неэквивалентных

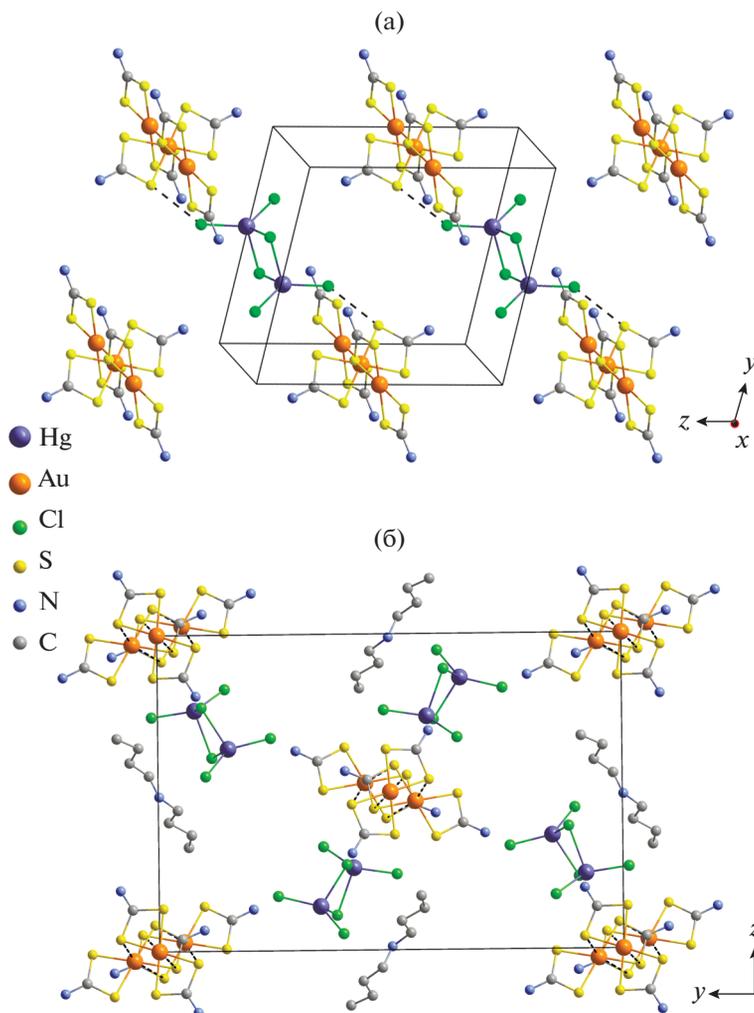


Рис. 1. Упаковка структурных единиц в кристаллах I (а) и II (б). Алкильные заместители лигандов BuDtc не приведены.

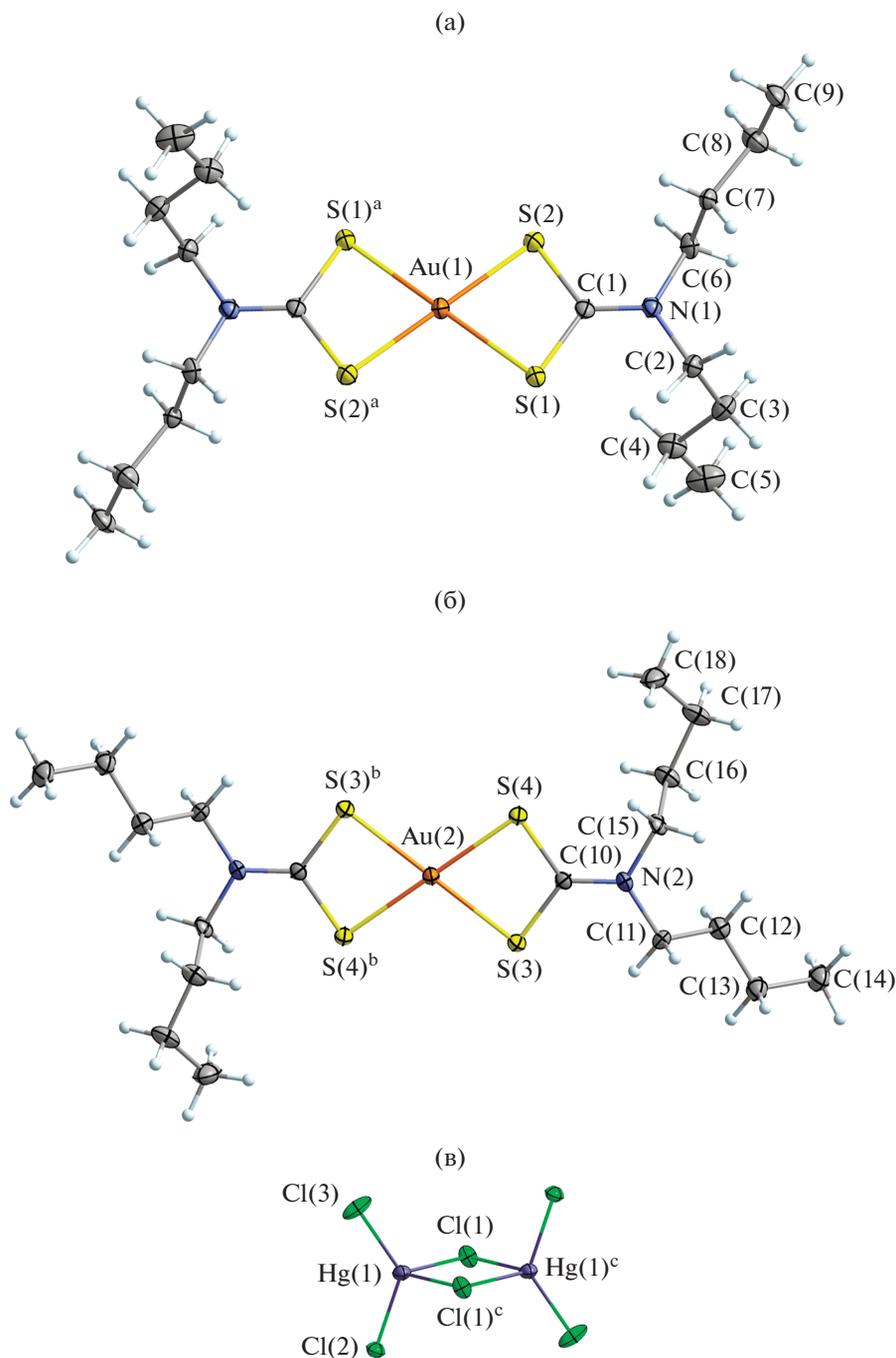


Рис. 2. Структура двух кристаллографически независимых катионов золота(III) А (а) и В (б) и биядерного аниона $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (в) в соединении I. Эллипсоиды 50%-ной вероятности.

центросимметричных комплексных катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$: А с атомом Au(1) и В – Au(2) (рис. 2а, 2б). Структура II, наряду с двумя неэквивалентными катионами золота(III), центросимметричным А – Au(1) и нецентросимметричным В – Au(2), также включает катион дибутиламмония (рис. 3а–3в, табл. 2).

Для лигандов BuDtc характерны две общие особенности: в группировках S_2CNC_2 взаимное расположение атомов близко к копланарному (см. значения соответствующих торсионных углов в табл. 2) и существенно более короткие связи N–C(S)S (1.300–1.306 Å) в сравнении со связями N–CH₂ (1.471–1.490 Å); длина связей C–C лежит

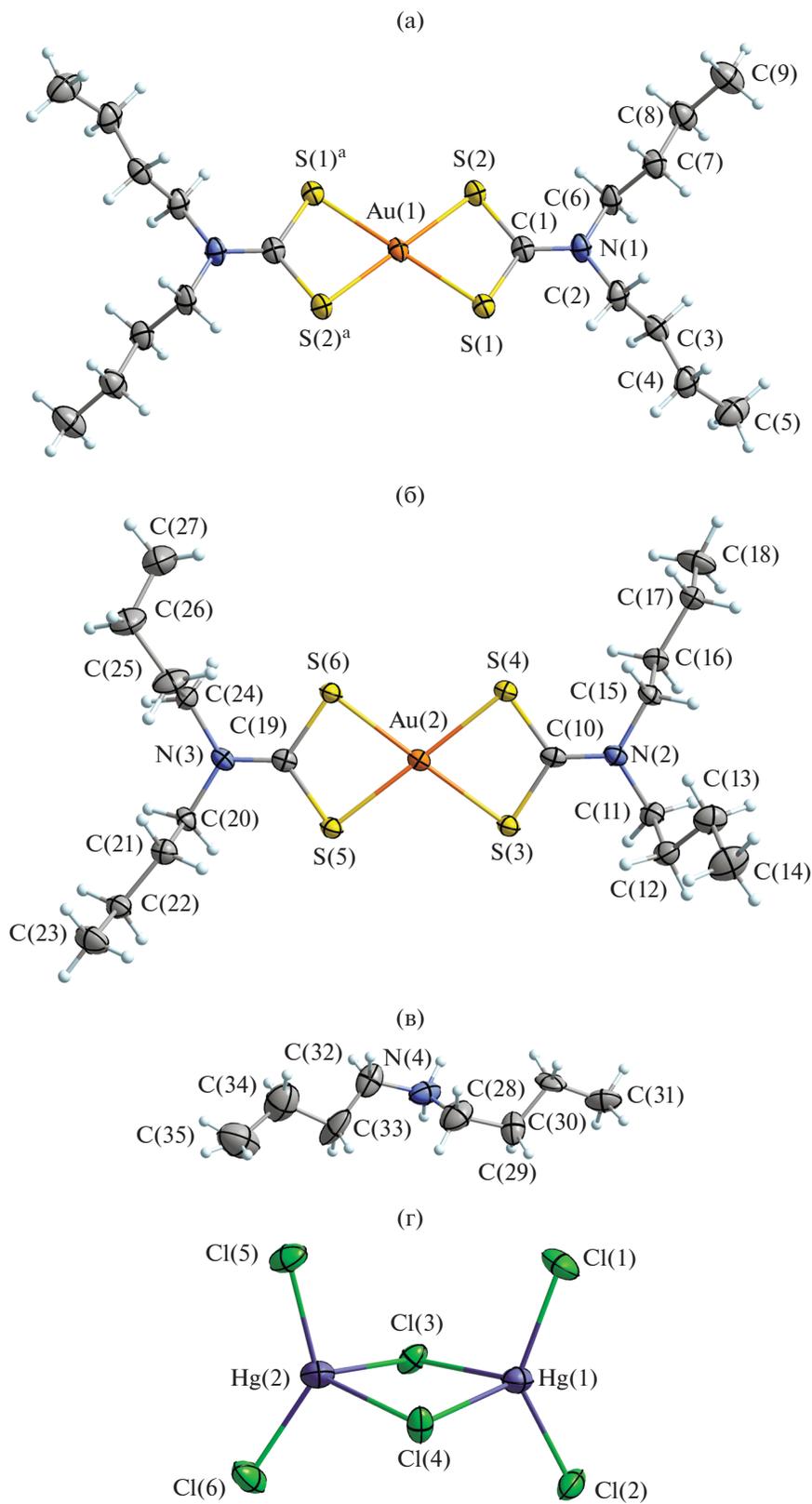


Рис. 3. Структура двух изомерных катионов Au(III) А (а) и В (б), катиона $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ (в) и биядерного аниона $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (г) в соединении II. Эллипсоиды 50%-ной вероятности.

в диапазоне 1.464(17)–1.514(9) Å. Оба отмеченных обстоятельства – прямое следствие проявления в обсуждаемых лигандах мезомерного эффекта. В каждом из катионов золота(III) комплексобразователь, S,S'-бидентатно координируя два лиганда BuDtc, находится в гомогенном окружении четырех атомов серы: образование плоских полигонов [AuS₄] свидетельствует о низкоспиновом внутримолекулярном *dsp*²-гибридном состоянии атомов золота. Лиганды обнаруживают практически изобидентатный характер координации: Au–S 2.3318–2.3444 Å (I) и 2.3274–2.3478 Å (II) (табл. 2), что приводит к образованию двух четырехчленных металлоциклов [AuS₂C], связанных общим атомом золота. Обсуждаемые малоразмерные циклы характеризуют расстояния Au…C (2.822–2.836 Å) и S…S (2.846–2.867 Å), которые значительно меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.36 и 3.60 Å [18, 19], а их плоскостная геометрия иллюстрируется значениями торсионных углов AuSSC и SAuCS не сильно (на 0.3°–3.1°) отличающимися от 180° или 0° (табл. 2). Несмотря на глубокое структурное сходство неэквивалентных катионов [Au{S₂CN(C₄H₉)₂}₂]⁺ в полученных комплексах, достоверные различия их соответственных геометрических характеристик (длина связей, межатомные расстояния, валентные и торсионные углы) позволяют классифицировать обсуждаемые комплексные катионы золота(III) как конформационные изомеры.

В структуре обоих соединений присутствуют биядерные анионы [Hg₂Cl₆]²⁻ (Hg(1)…Hg(1)^c 3.7403(2) Å (I) и Hg(1)…Hg(2) 3.7824(3) Å (II)), в которых атомы ртути, объединяемые двумя мостиковыми атомами хлора, находятся в искаженно-тетраэдрическом окружении [HgCl₄] (состояние *sp*³-гибридизации). Существенное отличие состоит в том, что структура I включает centrosимметричные комплексные анионы (рис. 2в), тогда как в II реализуется менее типичный, неcentrosимметричный вариант их построения (рис. 3г). При этом центральная часть комплексных анионов представляет собой четырехчленный металлоцикл [Hg₂Cl₂], для которого в комплексе I характерна плоская конфигурация (торсионные углы HgClClHg и ClHgHgCl равны 180°); в II обсуждаемый цикл принимает конформацию “бабочка”, что можно представить его перегибом по оси Hg–Hg или Cl–Cl (значения соответствующих торсионных углов ClHgHgCl 161.19° и HgClClHg 161.75°). Связи комплексобразователя с концевыми атомами хлора более прочные (2.3660, 2.3984/2.3660–2.3879 Å) в сравнении с мостиковыми (2.5653, 2.6982/2.6200–2.6963 Å) (табл. 2). Валентные углы ClHgCl (89.47°–127.46°/87.26°–133.72°) (табл. 2) отклоняются от чисто тетраэдрического значения, что в целом характерно для галогеномеркурат(II)-ионов [20–22]. В соединениях I/II геометрия

полиэдров ртути(II) может быть количественно охарактеризована с помощью параметра $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha + \beta)]/141^\circ$, где α и β – два наибольших угла LML в комплексах с четверным окружением комплексобразователя [23]. Предельные значения τ_4 , равные 1 ($\alpha = \beta = 109.5^\circ$) или 0 ($\alpha = \beta = 180^\circ$), указывают на реализацию для координационных сфер типа [ML₄] чисто тетраэдрической или плоско-тетрагональной геометрии. Данные табл. 2 позволили рассчитать значение параметра τ_4 для комплексов I (0.831) и II (0.800 [Hg(1)] и 0.832 [Hg(2)]). Следовательно, полиэдры [HgCl₄] характеризуются искаженно-тетраэдрическим строением с преобладающим (80.0–83.2%) вкладом тетраэдрической составляющей в их геометрию.

Супрамолекулярные структуры исследуемых соединений существенно различны, хотя в обоих случаях их формирование обусловлено относительно слабыми вторичными взаимодействиями Au…S и S…Cl невалентного типа между изомерными катионами Au(III) и анионами Hg(II). (Концепция вторичных связей (secondary bonds) ранее предложена в [24].) Рассмотрим структурную самоорганизацию комплексов I, II более подробно.

В соединении I изомерные катионы Au(III) выполняют различные структурные функции. Так, каждый катион В образует вторичные связи S…Cl [25] с двумя ближайшими биядерными анионами ртути(II) и наоборот. При этом построение обсуждаемых связей S(4)…Cl(2) 3.3070(13) Å (для сравнения, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов серы и хлора 3.55 Å [18, 19]) осуществляется двумя диагонально ориентированными атомами S(4) катиона В и концевыми атомами Cl(2) аниона [Hg₂Cl₆]²⁻, в результате чего формируются катион-анионные супрамолекулярные цепочки типа $(\cdots В \cdots [Hg_2Cl_6]^{2-} \cdots)_n$ с межатомным расстоянием Au(2)–Hg(1) 5.8010(2) Å (рис. 4). В свою очередь, катионы А, локализованные между обсуждаемыми цепочками, через диагональные атомы серы S(1) и S(1)^a взаимодействуют с катионами В, участвуя за счет относительно слабых вторичных взаимодействий Au(2)…S(1)^a (3.6608 Å) в попарном объединении супрамолекулярных цепочек в 2D-псевдополимерный слой (рис. 4).

Подсистема чередующихся изомерных катионов Au(III), объединяемых вторичными взаимодействиями Au(2)…S(1), также может рассматриваться как совокупность линейных супрамолекулярных цепочек $(\cdots А \cdots В \cdots)_n$, ориентированных вдоль кристаллографической оси *x* (межатомное расстояние Au(1)–Au(2) 5.3200(2) Å). Взаимная пространственная ориентация соседних катионов в цепочке (рис. 5) характеризуется углом в 80.51° между плоскостями, в которых лежат хромофоры [AuS₄]. За счет вторичных взаимодей-

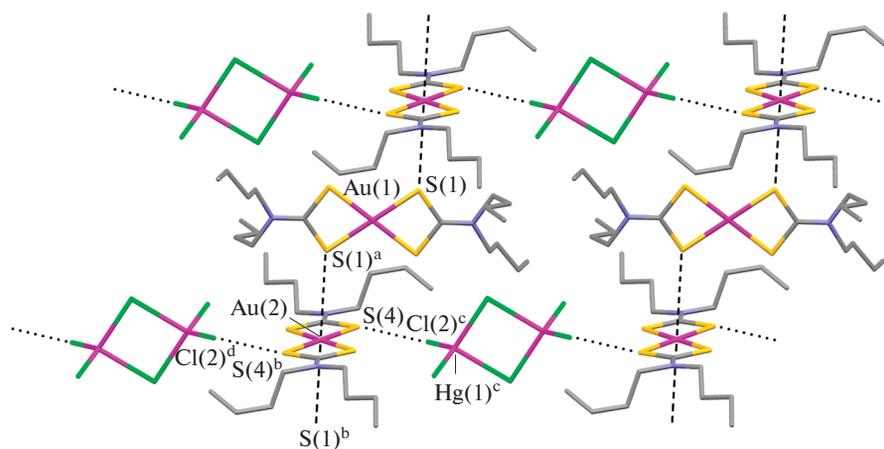


Рис. 4. Построение супрамолекулярного 2D-псевдополимерного слоя в соединении I: в катион-анионных цепочках (расположены горизонтально) вторичные связи $S \cdots Cl$ – точечный пунктир; короткие контакты $Au \cdots S$ между неэквивалентными катионами золота(III) – штриховые линии. Симметрические преобразования: ^a $-x, -y, 1-z$; ^b $1-x, -y, 1-z$; ^c $1-x, 1-y, 1-z$; ^d $1-x, 1-y, -z$.

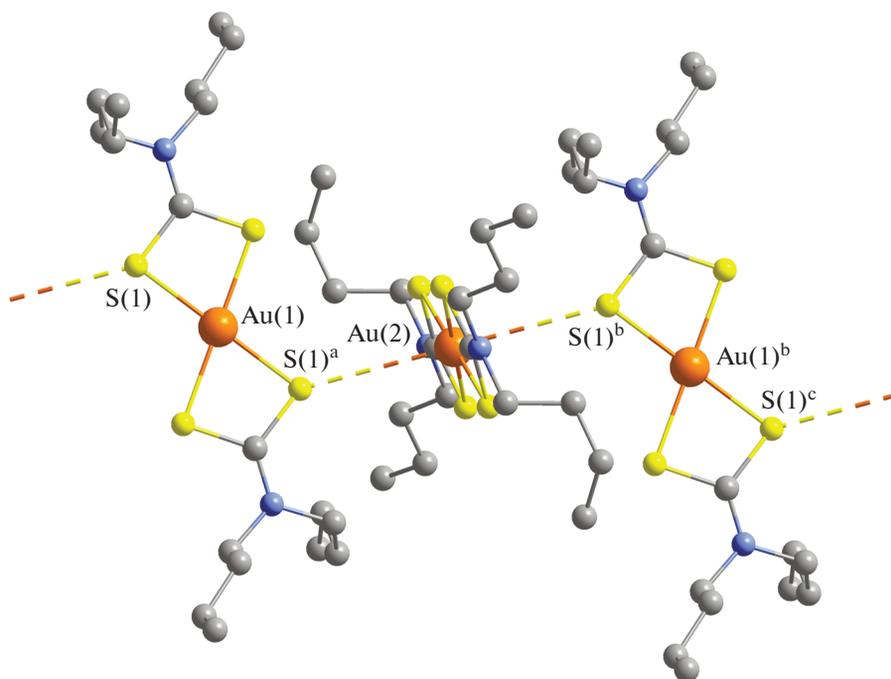


Рис. 5. Взаимная пространственная ориентация неэквивалентных катионов золота(III) А и В структуре I. Вторичные взаимодействия $Au(2) \cdots S(1)^a$ – пунктирные линии.

ствий атом Au(2) в катионе В достраивает ближайшее окружение до вытянутого искаженного октаэдра $[AuS_{4+2}]$. Вершинные атомы серы в обсуждаемом октаэдре смещены с идеальных позиций, поскольку аксиальная ось $S(1)^a \cdots Au(2) \cdots S(1)^b$ образует с экваториальной плоскостью угол в 70.47° , весьма существенно отклоняющийся от 90° . Экваториальную плоскость октаэдра опреде-

ляют атомы серы $S(3)$, $S(4)$, $S(3)^b$ и $S(4)^b$, образуя прямоугольник со сторонами $S(3) \cdots S(4)$ 2.867 \AA и $S(3) \cdots S(4)^b$ 3.695 \AA , внутренние углы которого близки к прямому: $S(4)S(3)S(4)^b$ 89.71° и $S(3)S(4)S(3)^b$ 90.29° .

В качестве структурных единиц соединение II включает три изомерных катиона Au(III) (центросимметричный А и два нецентросимметрич-

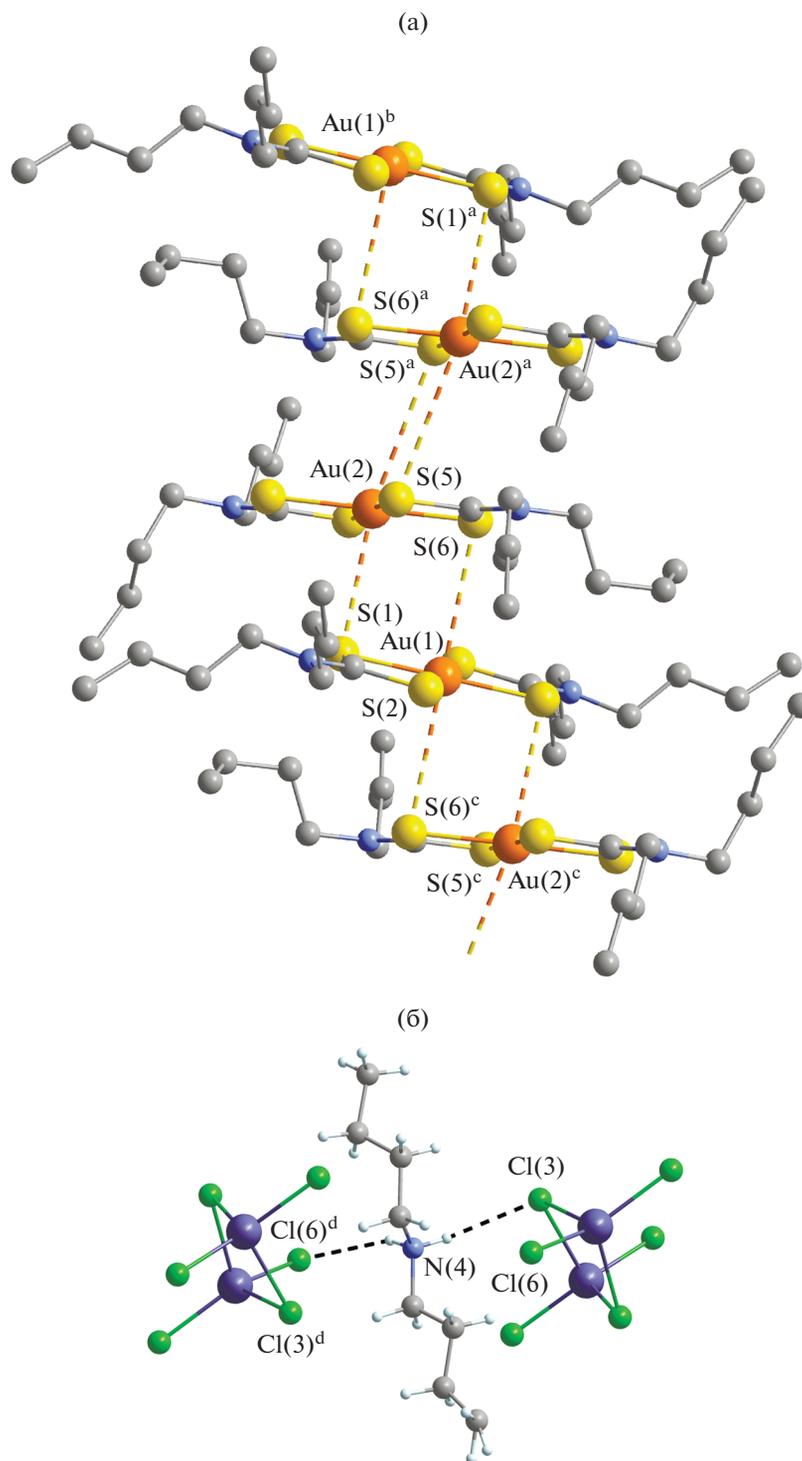


Рис. 6. Фрагмент супрамолекулярной катионной цепочки $(\cdots[V\cdots A\cdots V]\cdots)_n$ в соединении II: вторичные связи Au...S – двойной пунктир (а); структура трехзвенного фрагмента $\{[Hg_2Cl_6]^{2-}\cdots[NH_2(C_4H_9)_2]^+\cdots[Hg_2Cl_6]^{2-}\}$: водородные связи – пунктир (б). Симметрические преобразования: ^a $1-x, 1-y, 1-z$; ^b $1+x, y, z$; ^c $-x, 1-y, 1-z$; ^d $1-x, 1-y, -z$.

ных В), два нецентросимметричных аниона $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ и статистически распределенный между двумя структурными положениями (с равной заселенностью) катион дибутиламмония

$[(C_4H_9)_2NH_2]^+$ (рис. 3). В супрамолекулярной самоорганизации II участвуют все вышеперечисленные комплексные ионы. Так, изомерные катионы золота(III), связанные парами существен-

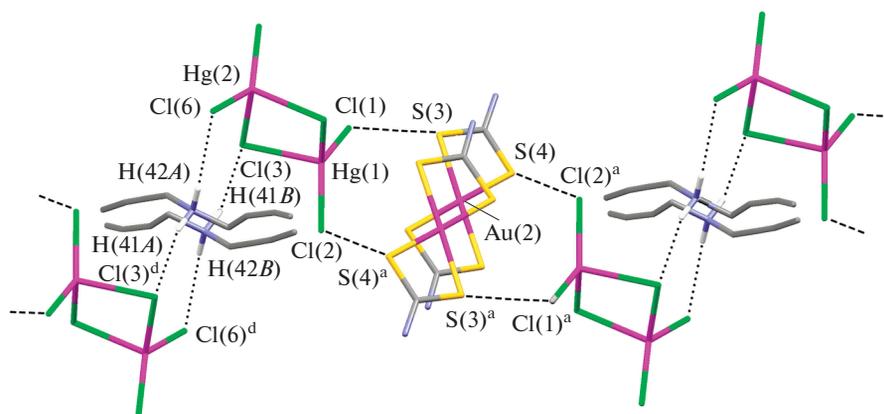


Рис. 7. Фрагмент супрамолекулярной структуры II: вторичные связи S...Cl — штриховые линии, водородные связи между анионами $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ и катионами дибутиламмония — точечный пунктир. Катионы дибутиламмония статистически распределены между двумя позициями с одинаковой заселенностью. Симметрические преобразования: ^a 1 - x, 1 - y, 1 - z; ^d 1 - x, 1 - y, -z.

но неэквивалентных вторичных связей Au(2)···S(1) 3.2948 Å и Au(1)···S(6) 3.5698 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и серы 3.46 Å [18, 19]), образуют линейные супрамолекулярные триады $[\text{B} \cdots \text{A} \cdots \text{V}]^{3+}$: межатомное расстояние Au(1)–Au(2) 4.0649(3) Å, угол Au(2)Au(1)Au(2) 180°; нецентросимметричные катионы В ориентированы антипараллельно, тогда как плоскости, в которых лежат хромофоры $[\text{AuS}_4]$ соседних катионов А и В, образуют угол 16.95° (рис. 6а). Катионные триады, в свою очередь, за счет относительно слабых, симметричных вторичных взаимодействий Au(2)···S(5)^a и Au(2)^a···S(5) 3.8655 Å выстраивают зигзагообразные псевдополимерные цепочки $(\cdots[\text{B} \cdots \text{A} \cdots \text{V}])_n$, направленные вдоль кристаллографической оси x (рис. 6а): между триадами расстояние Au(2)–Au(2) 5.0552(3) Å и угол Au(1)Au(2)Au(2) 124.61°.

Однако основной вклад в связывание обсуждаемых катионных триад $[\text{B} \cdots \text{A} \cdots \text{V}]$ вносят вторичные взаимодействия с нецентросимметричными анионами $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (рис. 7). В этом случае терминальные атомы хлора Cl(1) и Cl(2) биядерных анионов ртути(II), локализованных между катионными псевдополимерными цепочками, и атомы серы S(3) и S(4) одного из лигандов в каждом из двух антипараллельно ориентированных катионов В (которые принадлежат соседним катионным триадам) образуют две пары неэквивалентных вторичных связей S(3)···Cl(1) 3.4014(16) Å и S(4)···Cl(2) 3.4940(13) Å. Кроме того, другая пара атомов хлора, терминальный Cl(6) и мостиковый Cl(3), вовлечена в образование водородных связей с катионом дибутиламмония (который в каждом из структурных положений равновероятно представлен одной из двух противоположно направленных ориентаций): N(4)–H(41B)···Cl(3) 3.412(7) Å и

N(4)–H(42B)···Cl(6)^d 3.481(8) Å (рис. 7, табл. 3). В результате образуются трехзвенные структурные фрагменты $\{[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-} \cdots [(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2]^+ \cdots [\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}\}$ (рис. 6б), которые объединяют соседние катионные псевдополимерные цепочки на стыках катионных триад $[\text{B} \cdots \text{A} \cdots \text{V}]$. Таким образом, совокупное проявление всех обсуждаемых взаимодействий приводит к общему связыванию ионных структурных единиц соединения II в 3D-супрамолекулярный каркас (рис. 7).

В катионных триадах реализуются наиболее значимые вторичные связи Au···S, за счет которых атомы золота достраивают свой полигон до искаженной тетрагональной пирамиды $[\text{Au}(2)\text{S}_{4+1}]$ и искаженного октаэдра $[\text{Au}(1)\text{S}_{4+2}]$. В вытянутой пирамиде вершинный атом S(1) смещен с идеальной позиции, поскольку угол S(1)···Au(2)–S(4) в 82.29° заметно отклоняется от 90°. Для вытянутого октаэдра эффект смещения аксиальных атомов выражен в меньшей степени: аксиальная ось S(6)···Au(1)···S(6)^c образует с экваториальной плоскостью угол в 86.99°. Атомы серы в основании пирамиды и экваториальной плоскости октаэдра формируют практически правильные прямоугольники, короткие и длинные стороны которых лежат в относительно узких диапазонах 2.846–2.864 и 3.689–3.734 Å соответственно, а значения внутренних углов SSS, близки к прямоуглу: 89.38°–90.63°.

CP-MAS ЯМР ¹³C спектр полученного для PCA кристаллического материала ожидаемо включает резонансные сигналы групп >NC(S)S–, >N–^αCH₂–, –^βCH₂–, –^γCH₂– и –CH₃ (рис. 8). Наиболее разрешенная и информативная в структурном отношении область дитиокарбаматных групп представлена четырьмя сигналами ¹³C (с соотношением интегральных интенсивностей,

близким к 1 : 2 : 1 : 1), значения хим. сдвигов которых (196.0, 195.7, 195.4, 195.1 м.д.) указывают на вхождение лигандов BuDtc во внутреннюю сферу золота(III) [26–28]. Комплексы I и II включают по два и три неэквивалентных лиганда BuDtc соответственно, что полностью согласуется с наблюдаемым числом и отношением интегральных интенсивностей в обсуждаемой группе резонансных сигналов ^{13}C , которая является результатом суперпозиции дублета (1 : 1) и триплета (1 : 1 : 1). Таким образом, приведенная в разделе “Синтез I, II” реакция не только определяет образующиеся вещества, но и корректно задает их количественное соотношение.

Исследование термического поведения комплексов проводили методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. Установлено, что кристаллические комплексы I/II термически устойчивы до 176/165°C. Затем кривая ТГ фиксирует многостадийный процесс термической деструкции полученных соединений (рис. 9а, 1; 9б, 1). Дифференцирование первой, крутопадающей ступени (176–301/165–308°C), связанной с основной потерей массы (67.68/71.01%), позволяет выявить две точки перегиба (при 233/221 и 272/281°C), которые разделяют ее на три участка, свидетельствуя о сложном характере протекания термолиза с восстановлением Au(III) до элементного состояния, высвобождением HgCl_2 и частичным его преобразованием в HgS . В диапазоне 301–365/308–386°C присутствует характерная ступень потери массы, обычно наблюдаемая для дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)–Hg(II) [10] и связанная с термической диссоциацией образующегося HgS [29, 30]. Экспериментальная потеря массы на этой ступени (6.32/7.16%) указывает на то, что не менее 24.8/24.4% общего количества ртути, содержащейся в образце, преобразуется в HgS . Таким образом, остальная ртуть(II) высвобождается в форме HgCl_2 (расч. 22.37/25.86%), сублимация которой предшествует процессу термического распада HgS [10] или перекрывается с ним [30]. В нашем случае обсуждаемой ступени разложения сульфида ртути(II) непосредственно предшествует участок с потерей массы 9.67/8.31% в интервале 272–301/281–308°C (после второй точки перегиба), границы которого близки к $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ HgCl_2 [31]. Однако экспериментальная потеря массы значительно ниже расчетной, что указывает на сублимацию основного количества HgCl_2 еще до достижения $T_{\text{пл}}$. (Последнее согласуется с данными работы [10].) При этом наблюдаемая потеря массы на первой ступени кривой ТГ, до второй точки перегиба, составляет 58.01/62.70%, что, с одной стороны, значительно превышает теоретически ожидаемое значение (45.49/43.77%), а с другой – полностью перекрывает недостающую потерю массы HgCl_2 . Пологий участок кривой ТГ

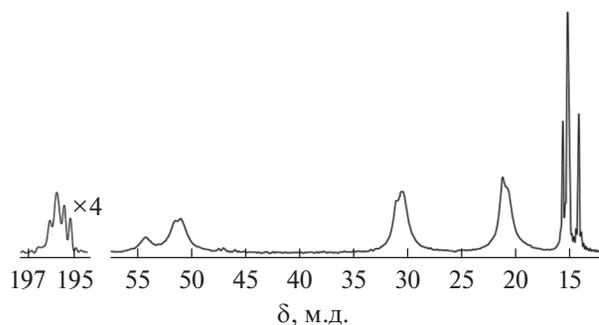


Рис. 8. Спектр CP-MAS ЯМР ^{13}C кристаллов, полученных для PCA (частота вращения образца 3.2 кГц; число накоплений 6900).

(365–801/385–743°C) связан с финальной десорбцией (4.24/4.60%) продуктов термолиза. Остаточная масса при 1100°C 22.15/17.79% несколько отклоняется от расчетного значения для восстановленного золота (расч. 21.58/18.61%), мелкие шарики которого обнаруживаются при вскрытии тигля.

Кривая ДСК I/II включает несколько тепловых эффектов (рис. 9а, 2/9б, 2). Первый эндоэффект с экстремумом при 101.3/125.3°C, регистрируемый в области термической устойчивости комплексов, отражает их плавление (экстраполированная $T_{\text{пл}} = 95.9/117.7^\circ\text{C}$). Плавление образцов при независимом определении в стеклянном капилляре установлено в диапазоне 94–96/118–120°C. Три последующие эндоэффекта с экстремумами при 225.0/214.5, 257.7/270.4 и 291.5/290.0°C (последний выявлен при дифференцировании кривой ДСК) проецируются, соответственно, на первый, второй и третий участки основной ступени потери массы. В высокотемпературной области кривая ДСК I/II фиксирует эндоэффект плавления восстановленного золота: экстраполированная $T_{\text{пл}} = 1062.3^\circ\text{C}$.

Таким образом, препаративно выделены и методами PCA и CP-MAS ЯМР ^{13}C охарактеризованы новые ионно-полимерные кристаллические комплексы золота(III)–ртути(II) состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ и $([\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2]_{0.5}[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_{1.5}[\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$. Структурные единицы комплексов участвуют в построении сложноорганизованных 1D-, 2D- и 3D-псевдополимерных образований. Определяющую роль в их супрамолекулярной самоорганизации играют вторичные взаимодействия $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$, а также водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. При изучении термического поведения полученных веществ установлена количественная регенерация связанного золота в относительно мягких условиях.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

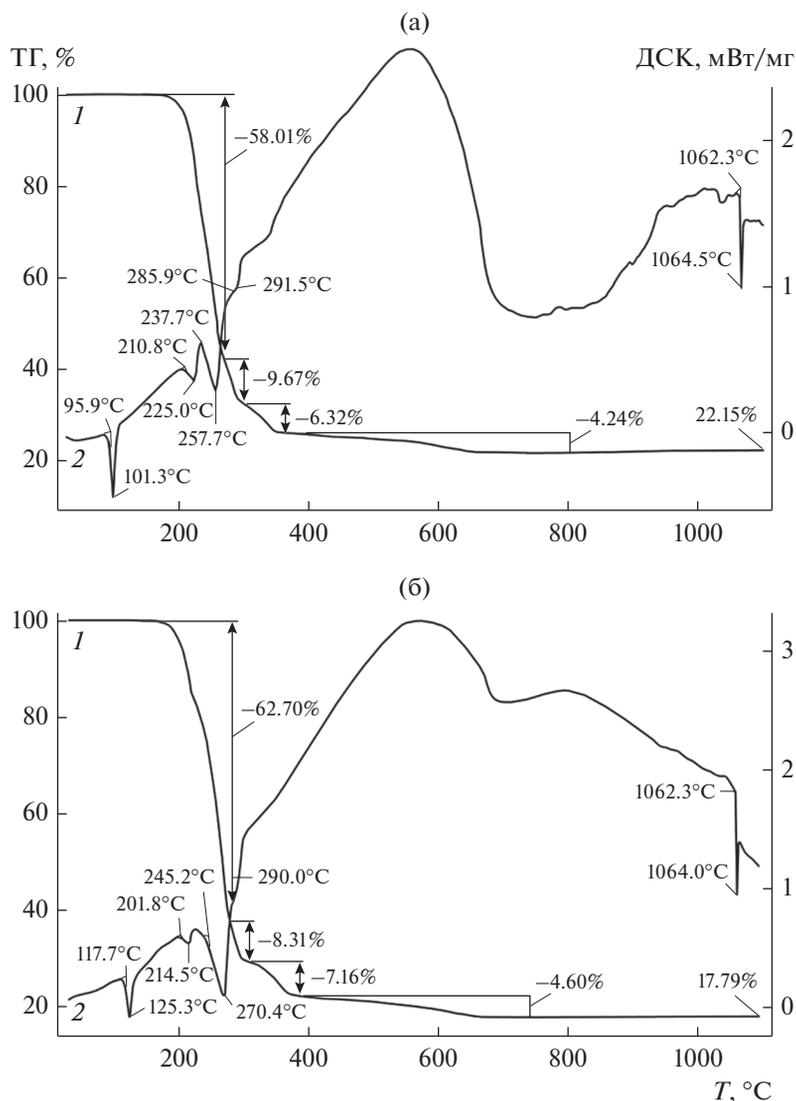


Рис. 9. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) комплексов I (а) и II (б).

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Priola E., Bonometti E., Brunella V. et al. // Polyhedron. 2016. V. 104. P. 25.
- Amani V., Alizadeh R., Alavije H.S., Heydari S.F., Abafat M. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1142. P. 92.
- Rajarajan M. // Novus Int. J. Chem. 2013. V. 2. № 1. P. 1.
- Onwudiwe D.C., Ajibade P.A. // Mat. Lett. 2011. V. 65. № 21–22. P. 3258.
- Dar S.H., Thirumaran S., Selvanayagam S. // Polyhedron. 2015. V. 96. P. 16.
- Manohar A., Ramalingam K., Karpagavel K. // Int. J. ChemTech Res. 2014. V. 6. № 5. P. 2620.
- Prasad R., Yadav R., Trivedi M. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1103. P. 265.
- Лосева О.В., Родина Т.А., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 11. С. 683 (Loseva O.V., Rodina T.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 11. P. 719). <https://doi.org/10.1134/S1070328416110063>
- Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 11. С. 1766 (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 11. P. 2273). <https://doi.org/10.1134/S1070363219110185>
- Loseva O.V., Rodina T.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Polyhedron. 2017. V. 134. P. 238.
- Лосева О.В., Родина Т.А., Анцуткин О.Н., Иванов А.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 12. С. 2024 (Loseva O.V., Rodina T.A., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. //

- Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 12. P. 2540).
<https://doi.org/10.1134/S1070363218120149>
12. Иванов А.В., Сергиенко В.И., Герасименко А.В. и др. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 5. С. 353 (Ivanov A.V., Sergienko V.I., Gerasimenko A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 5. P. 353).
<https://doi.org/10.1134/S1070328410050064>
 13. Родина Т.А., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 1. С. 151 (Rodina T.A., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 1. P. 146).
<https://doi.org/10.1134/S0022476616010182>
 14. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
 15. Cox M.J., Tiekink E.R.T. // Z. Kristallogr. 1999. V. 214. № 9. P. 571.
 16. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
 17. Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 4. P. 1776.
 18. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. London: Cornell Univ. Press, 1960. 644 p.
 19. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
 20. Exarchos G., Robinson S.D., Steed J.W. // Polyhedron. 2001. V. 20. № 24–25. P. 2951.
 21. Elwej R., Hannachi N., Chaabane I. et al. // Inorg. Chim. Acta 2013. V. 406. P. 10.
 22. Castiñeiras A., García-Santos I., Saa M. // Acta Crystallogr. C. 2019. V. 75. P. 891.
 23. Yang L., Powel D.R., Houser R.P. // Dalton Trans. 2007. № 9. P. 955.
 24. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
 25. Haiduc I., Edelmann F.T. Supramolecular Organometallic Chemistry. Wiley-VCH, 1999. 471 p.
 26. Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // Polyhedron 2012. V. 40. № 1. P. 53.
 27. Родина Т.А., Филиппова Т.С., Иванов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 11. С. 1582 (Rodina T.A., Filippova T.S., Ivanov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 11. P. 1490).
<https://doi.org/10.1134/S0036023612110113>
 28. Корнеева Е.В., Смоленцев А.И., Анцуткин 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>
 29. Leckey J.H., Nulf L.E. Thermal Decomposition of Mercuric Sulfide. United States: N. p., 1994.
<https://doi.org/10.2172/41313>
 30. Angeloski A., Rawal A., Bhadbhade M. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 1125.
 31. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. 319 с.