

УДК 54-386+546.571+546.593+543.442.3+544.016.2

СВЯЗЫВАНИЕ ЗОЛОТА(III) ИЗ РАСТВОРОВ КЛАСТЕРОМ [Ag₆{S₂CN(CH₂)₆}]₆: ПОЛУЧЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И САМООРГАНИЗАЦИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ДВОЙНОГО КОМПЛЕКСА [Au{S₂CN(CH₂)₆}]₂[AgCl₂]Cl · 2CHCl₃ (РОЛЬ ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ Au···Cl, Ag···S, Cl···Cl)

© 2021 г. Е. В. Корнеева¹, Е. В. Новикова¹, О. В. Лосева¹, А. И. Смоленцев^{2,3}, А. В. Иванов^{1, *}

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 04.02.2021 г.

После доработки 15.03.2021 г.

Принята к публикации 22.03.2021 г.

Установлена способность *цикло*-гексаметилендитиокарбамата серебра(I) к концентрированию золота(III) из растворов, характеризующихся высоким уровнем солености (5.15 M NaCl), в твердую фазу. В качестве индивидуальной формы связывания анионов [AuCl₄][−] препаративно выделен двойной Au(III)–Ag(I) сольватированный хлороформом комплекс [Au{S₂CN(CH₂)₆}]₂[AgCl₂]Cl · 2CHCl₃ (I). Состав ионных структурных единиц соединения I указывает на то, что связывание золота(III) из раствора в твердую фазу сопровождается полным перераспределением лигандов HmDtc между координационными сферами Ag(I) и Au(III). Комплекс I, охарактеризованный методами ИК-спектроскопии, СТА и PCA (CIF file CCDC № 2051654), обнаруживает супрамолекулярную структуру, включающую две противоположно заряженные псевдополимерные подсистемы. Комплексные катионы [Au{S₂CN(CH₂)₆}]⁺ и анионы [AgCl₂][−] (в соотношении 2 : 1) за счет вторичных взаимодействий Ag···S (3.2613 Å) и Au···Cl (3.2765 Å) формируют сложно организованную катион-анионную псевдополимерную ленту ([Au(HmDtc)₂]⁺···[AgCl₂][−]···[Au(HmDtc)₂]⁺)_n, состоящую из двух рядов катионов и ряда анионов. Внешнесферные хлорид-ионы объединяют сольватные молекулы хлороформа двумя эквивалентными водородными связями Cl···H–C, образуя анион-молекулярные триады [Cl₃CH···Cl···HCCl₃][−], участвующие в построении супрамолекулярной ленты за счет вторичных взаимодействий Cl···Cl (3.4058 Å) между неэквивалентными атомами хлора ближайших сольватных молекул. Исследование термического поведения I позволило установить характер протекания термолитиза и условия количественной регенерации связанного золота.

Ключевые слова: двойные комплексы золота(III)–серебра(I), псевдополимерные соединения, супрамолекулярная самоорганизация, вторичные взаимодействия (Ag···S, Au···Cl, Cl···Cl), термическое поведение

DOI: 10.31857/S0132344X2109005X

Дитиокарбаматные (Dtc) комплексы серебра(I) являются удобными прекурсорами как при получении пленок и нанопорошков акантита (α-Ag₂S) [1–4], так и наночастиц Януса Ag₂S/Ag⁰ (включающих комбинацию металла и его сульфида) [5, 6], которые представляют практический интерес для микроэлектроники. Поскольку Ag₂S характеризуется низким уровнем токсичности и высокой устойчивостью в биологических средах, его использование перспективно также в медицине при создании биосовместимых нанозондов [7, 8]. При этом важно отметить, что в сравнении с другими металлами для серебра и его соединений низкий

уровень токсичности в отношении клеток млекопитающих уникально сочетается с высокой токсичностью для микроорганизмов [9]. Кроме того, ранее мы обнаружили способность диалкилдитиокарбаматов серебра(I) к связыванию золота(III) из растворов в твердую фазу с образованием псевдополимерных гетерометаллических Au(III)–Ag(I) соединений ионного типа со сложноорганизованными супрамолекулярными структурами [10, 11]. Соединения такого рода могут представлять интерес как прекурсоры наночастиц и тонких пленок золота, имеющих потенциал практиче-

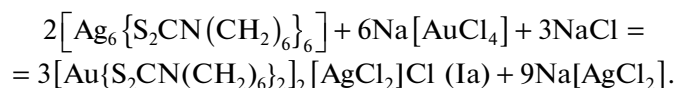
ского использования в различных областях [12–15], а также наночастиц Януса типа $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Au}^0$ [16].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие шестиядерного цикло-гексаметилендитиокарбаматного (**HmDtc**) кластера серебра(I), строение которого установлено ранее [17], с AuCl_3 в 5.15 М растворе NaCl . В качестве формы связывания золота(III) из продуктов реакции препаративно выделен сольватированный хлороформом хлорид-дихлороаргентат(I) бис(*N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбамато-S,S') золота(III) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**I**). Структурная организация, термическое поведение и спектральные характеристики соединения **I** изучены методами РСА, синхронного термического анализа (СТА) и ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамат натрия, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали взаимодействием гексаметиленмина (Aldrich) с сероуглеродом (Merck) в щелочной среде [18]. Исходный комплекс серебра(I) состава $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$ получали по методике [17].

Синтез комплекса I проводили взаимодействием свежесажженного $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$ с AuCl_3 в 5.15 М растворе NaCl (что близко к условиям насыщения при 20°C). Принимая во внимание установленный состав и строение комплекса **I**, гетерогенную реакцию связывания золота(III) из раствора в твердую фазу с образованием промежуточного вещества **Ia** можно представить следующим образом:



К 100 мг (0.059 ммоль) свежесажженного $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$ приливали 10 мл раствора $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, содержащего 34.9 мг (0.177 ммоль) золота(III), и перемешивали в течение 1 ч при 60°C. В первые минуты взаимодействия осадка с раствором его зеленовато-желтый цвет быстро изменялся на красно-оранжевый и далее на насыщенный желто-оранжевый, при одновременном обесцвечивании раствора золота(III). Степень связывания золота из раствора в твердую фазу составила 99.89%, что указывает на образование в твердой фазе новых соединений. (Остаточное содержание золота в растворе после экстракции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса фирмы “Hitachi”, модель 180–50.) Полученный осадок **Ia** отделяли фильтрованием, промывали водой и высушивали на фильтре. Монокристаллы **I**, пригодные для РСА, получали растворением осадка в смеси ацетон–хлороформ (1 : 1) с последующим медленным испарением растворителей при комнатной температуре. Выход желто-оранжевых призматических кристаллов **I** 79.4%.

Найдено, %: C 23.47; H 3.41; N 3.53.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_9\text{AgAu}_2$
вычислено, %: C 23.33; H 3.26; N 3.62.

ИК-спектры **I** (KBr; ν , cm^{-1}): 2926 с, 2885 с, 2844 с, 1542 о.с, 1459 с, 1438 с, 1365 с, 1358 с, 1346 с, 1290 с, 1276 с, 1206 с, 1162 с, 1094 с, 1058 с, 1007 с, 993 с, 978 с, 959 с, 902 с, 879 с, 847 с, 829 о.с, 825 о.с, 810 с, 750 с, 743 с, 657 с, 625 с, 563 с, 459 с; и **Ia** (KBr; ν , cm^{-1}): 2920 с, 2849 с, 1542 с, 1492 с, 1473 с, 1441 с, 1421 с, 1362 с, 1344 с, 1270 с, 1242 с, 1194 с, 1160 с,

1092 с, 1056 с, 1045 с, 1004 с, 994 с, 973 с, 938 с, 904 с, 877 с, 846 с, 823 с, 745 с, 623 с, 568 с, 461 с.

ИК-спектры полученных веществ, запрессованных в таблетках с KBr, регистрировали при комнатной температуре на интерференционном ИК-спектрометре ФСМ–1201 с Фурье-преобразованием в диапазоне $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (программное обеспечение FSpec, версия 4.0.0.2 для Windows, ООО Мониторинг, Россия).

РСА выполнен с призматического монокристалла **I** 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 программы SADABS [19]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов с использованием программы SHELXL-2018/3 [20]. Положения атомов водорода в лигандах **HmDtc** и сольватных молекулах CHCl_3 рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели “наездника”. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **I** приведены в табл. 1, длины связей и углы – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей $\text{C}\cdots\text{N}\cdots\text{Cl}$ и вторичных взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ – в табл. 3.

Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2051654 (**I**); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Термическое поведение **I** изучали методом СТА, включающим параллельную регистрацию

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

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{30}H_{50}N_4S_8Cl_9AgAu_2$
<i>M</i>	1544.07
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P2/c</i>
<i>a</i> , Å	20.0396(6)
<i>b</i> , Å	6.06430(10)
<i>c</i> , Å	20.4313(6)
β , град	92.8030(10)
<i>V</i> , Å ³	2479.97(11)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	2.068
μ , мм ⁻¹	7.143
<i>F</i> (000)	1488
Размер кристалла, мм ³	0.12 × 0.10 × 0.02
Область сбора данных по θ , град	2.00–27.60
Интервалы индексов отражений	$-26 \leq h \leq 25,$ $-7 \leq k \leq 6,$ $-25 \leq l \leq 26$
Измерено отражений	15977
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	5702 (0.0388)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4629
Переменных уточнения	245
GOOF	0.954
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0.0277, <i>wR</i> ₂ = 0.0514
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0423, <i>wR</i> ₂ = 0.0545
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	–0.709/1.263

кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5°C/мин до 1100°C в атмосфере аргона. Масса навесок 2.528–7.840 мг. Точность измерения температуры ±0.6°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 температуры плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО Химлабор-прибор).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сильное взаимодействие колебаний связей С–Н, С–С и С–N в лигандах HmDtc определяет сложную ИК-спектральную картину комплекса I и вещества Ia. Поэтому при анализе их спектров дополнительно привлекали ИК-спектральные данные для исходного кластера $[Ag_6\{S_2CN(CH_2)_6\}_6]$

[17], дигидрата *цикло*-гексаметилендитиокарбамата натрия, $Na\{S_2CN(CH_2)_6\} \cdot 2H_2O$ [21], гексаметиленимина, $C_6H_{12}NH$ [22], циклогептана, C_7H_{14} [23] и хлороформа $CHCl_3$. В ИК-спектрах I/Ia наблюдаются полосы поглощения при 2926/2920 и 2844/2849 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями $\nu_{as}(CH_2)$ и $\nu_s(CH_2)$ соответственно; деформационным (ножничным) колебаниям δ_s групп –CH₂– отвечает среднеинтенсивная полоса поглощения при 1459/1473 см⁻¹; валентным колебаниям связей N–CH₂ соответствует высокоинтенсивная полоса при 1162/1160 см⁻¹. Близкие положения соответственных полос поглощения в ИК-спектрах дигидрата HmDtc натрия, комплекса I и вещества Ia указывают на сохранение основных структурных особенностей периферийного циклического фрагмента –N(CH₂)₆ при комплексообразовании. Наиболее заметные различия характерны для валентных колебаний

¹ Для регистрации ИК-спектра $CHCl_3$ (3018 ср, 1219 с, 772 о.с, 668 ср/см⁻¹) использовали метод жидкой пленки [24], в котором капля исследуемой жидкости сжимается между двумя пластинками из KBr.

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

Катион			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au(1)–S(1)	2.3465(10)	N(2)–C(9)	1.474(4)
Au(1)–S(2)	2.3333(10)	N(2)–C(14)	1.482(4)
Au(1)–S(3)	2.3333(10)	C(2)–C(3)	1.530(5)
Au(1)–S(4)	2.3442(10)	C(3)–C(4)	1.522(6)
Au(1)⋯Cl(1)	3.2765(9)	C(4)–C(5)	1.530(5)
S(1)–C(1)	1.738(4)	C(5)–C(6)	1.536(5)
S(2)–C(1)	1.739(4)	C(6)–C(7)	1.507(5)
S(3)–C(8)	1.737(4)	C(9)–C(10)	1.523(5)
S(4)–C(8)	1.727(4)	C(10)–C(11)	1.518(5)
N(1)–C(1)	1.294(5)	C(11)–C(12)	1.521(5)
N(1)–C(2)	1.472(4)	C(12)–C(13)	1.536(5)
N(1)–C(7)	1.490(5)	C(13)–C(14)	1.512(6)
N(2)–C(8)	1.306(5)		
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(1)Au(1)S(2)	75.25(3)	Au(1)S(1)C(1)	86.76(13)
S(1)Au(1)S(3)	104.58(3)	Au(1)S(2)C(1)	87.04(13)
S(1)Au(1)S(4)	177.53(3)	Au(1)S(3)C(8)	86.83(13)
S(2)Au(1)S(3)	179.61(3)	Au(1)S(4)C(8)	86.70(13)
S(2)Au(1)S(4)	104.85(3)	S(1)C(1)S(2)	110.6(2)
S(3)Au(1)S(4)	75.31(3)	S(3)C(8)S(4)	111.1(2)
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–173.5(2)	Au(1)S(3)S(4)C(8)	–177.8(2)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–174.1(2)	S(3)Au(1)C(8)S(4)	–178.1(2)
S(1)C(1)N(1)C(2)	0.2(5)	S(3)C(8)N(2)C(9)	0.6(4)
S(1)C(1)N(1)C(7)	176.0(3)	S(3)C(8)N(2)C(14)	179.7(2)
S(2)C(1)N(1)C(2)	–178.2(3)	S(4)C(8)N(2)C(9)	–178.3(2)
S(2)C(1)N(1)C(7)	–2.3(5)	S(4)C(8)N(2)C(14)	0.7(5)
C(4)C(3)C(2)N(1)	–77.2(4)	C(11)C(10)C(9)N(2)	73.0(4)
C(5)C(6)C(7)N(1)	–50.6(5)	C(12)C(13)C(14)N(2)	42.9(4)
C(4)C(5)C(6)C(7)	87.8(4)	C(11)C(12)C(13)C(14)	–86.9(4)
C(3)C(4)C(5)C(6)	–68.1(4)	C(10)C(11)C(12)C(13)	67.2(4)
Анион			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Ag(1)–Cl(1)	2.3497(11)	Ag(1)⋯S(2) ^b	3.2613(10)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Cl(1)–Ag(1)–Cl(1) ^a	179.38(5)	Cl(1)–Ag(1)⋯S(2) ^c	101.53(3)
Cl(1)–Ag(1)⋯S(2) ^b	78.98(3)	S(2) ^b ⋯Ag(1)⋯S(2) ^c	73.07(2)

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

Таблица 3. Геометрические параметры водородной связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ и $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ взаимодействия в комплексе I

Контакт D–X…A	Расстояние, Å			Угол D–X…A, град
	D–X	X…A	D…A	
C(15)–H(15)…Cl(5)	1.00	2.34	3.341(4)	176
C(15)–Cl(4)…Cl(3) ^a	1.765(4)	3.4058(15)	5.158(4)	171.7(1)
C(15) ^a –Cl(3) ^a …Cl(4)			4.433(4)	114.2(1)

* Симметрические преобразования: ^a $x, y - 1, z$.

групп $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$, непосредственно связанных с комплексообразователем, и для частично двойной связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$. Так, при связывании лигандов HmDtc комплексообразователем, относительная интенсивность полос при 1058/1056 и 978/973 cm^{-1} , обусловленных колебаниями $\nu_{as}(\text{CS}_2)$ и $\nu_s(\text{CS}_2)$ соответственно, существенно понижается, что может быть связано с возрастанием вклада ковалентной составляющей в обсуждаемые связи (понижение их полярности) за счет смещения электронной плотности с металла на атомы серы. Тогда как наиболее интенсивные полосы поглощения в ИК-спектрах I и Ia, обусловленные валентными колебаниями связей $\text{N}-\text{C}$ в дитиокарбаматных группах, значительно смещены в высокочастотную область (1542 и 1542 cm^{-1}), в сравнении с исходным кластером $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ (1494 cm^{-1} [17]) и $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1485 cm^{-1} [21]). Таким образом, все обсуждаемые полосы поглощения лежат между диапазонами частот колебаний ординарных, $\nu(\text{C}-\text{N})$ (1350–1250 cm^{-1}) и двойных связей $\nu(\text{C}=\text{N})$ (1690–1640 cm^{-1}), что указывает на существенный вклад двоевязанности в формально ординарные связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ [25]. Однако, согласно полученным данным, для комплекса I ожидаются значительно более короткие связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$, чем в исходном комплексе серебра(I) – 1.335 Å [17].

Присутствие сольватных молекул хлороформа в структуре I отражается поглощениями в двух областях ИК-спектра (~ 3000 и $\sim 800-600$ cm^{-1}): а) полоса при 2885 cm^{-1} , отвечающая валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{H})$ (следует отметить, что обычно относительно слабая полоса поглощения метиновой группы в спектре I обнаруживает высокую интенсивность, что обусловлено значительной полярностью связи $\text{C}-\text{H}$ и наличием дипольного момента у молекулы CHCl_3); б) две (1 : 1) близко лежащие высокоинтенсивные полосы $\nu_{as}(\text{C}-\text{Cl})$ при 750 и 743 cm^{-1} и среднеинтенсивная полоса $\nu_s(\text{C}-\text{Cl})$ при 657 cm^{-1} .

Для установления структурной организации сольватированного гетероядерного $\text{Au}(\text{III})-\text{Ag}(\text{I})$ комплекса I был использован прямой метод PCA. Элементарная ячейка исследуемого соединения включает две формульные единицы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3$ (рис. 1). Таким образом, структурными единицами комплекса являются нецентросимметричные катио-

ны $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (рис. 2а); анионы $[\text{AgCl}_2]^-$ (рис. 2б), геометрия которых практически линейна (*sp*-гибридное состояние атома серебра); внешне-сферные анионы Cl^- и сольватные молекулы CHCl_3 , включающие по три неэквивалентных атома хлора: Cl(2), Cl(3), Cl(4).

В комплексном катионе золота(III) координация двух неэквивалентных лигандов HmDtc, близкая к S, S' -изобидентатной (длина связей $\text{Au}-\text{S}$ лежит в диапазоне 2.3333–2.3465 Å), приводит к формированию бициклической системы $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$, включающей два четырехчленных металлоцикла с общим атомом металла. Однако значения торсионных углов $\text{Au}-\text{S}-\text{S}-\text{C}$ и $\text{S}-\text{Au}-\text{C}-\text{S}$ (табл. 2) свидетельствуют, что в одном из обсуждаемых металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ атомы практически копланарны, тогда как для второго цикла характерно некоторое тетраэдрическое искажение, вследствие которого диагональный угол $\text{S}(1)-\text{Au}-\text{S}(4)$ несколько отклоняется от 180°. Геометрия хромофора $[\text{AuS}_4]$ близка к плоско-тетрагональной, что указывает на внутривалентное *dsp*²-гибридное состояние атома золота. Как и ожидалось из данных ИК-спектроскопии, связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ в комплексе I (1.294 и 1.306 Å) значительно короче, чем в исходном кластере серебра(I) [17]. При этом структурные фрагменты $\text{S}_2\text{C}-\text{NC}_2$ в лигандах HmDtc практически плоские, о чем свидетельствуют значения соответствующих торсионных углов, близкие к 0° или 180° (табл. 2). Специфической особенностью катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (рис. 2а) является пространственная локализация семичленных циклических фрагментов $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ по одну сторону от средней плоскости центрального бициклического фрагмента (*цис*-ориентация). Несмотря на существующие различия в геометрических характеристиках семичленных гетероциклических фрагментов $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ неэквивалентных лигандов HmDtc (см. значения соответственных торсионных углов в табл. 2), оба они могут быть аппроксимированы конформациями “скошенное кресло” [26–28].

Соединение I характеризуется сложной супрамолекулярной структурой, включающей две псевдополимерные подсистемы, формирование которых осуществляется за счет вторичных взаимодействий ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$) [29] и водородных связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. В катион-анионной

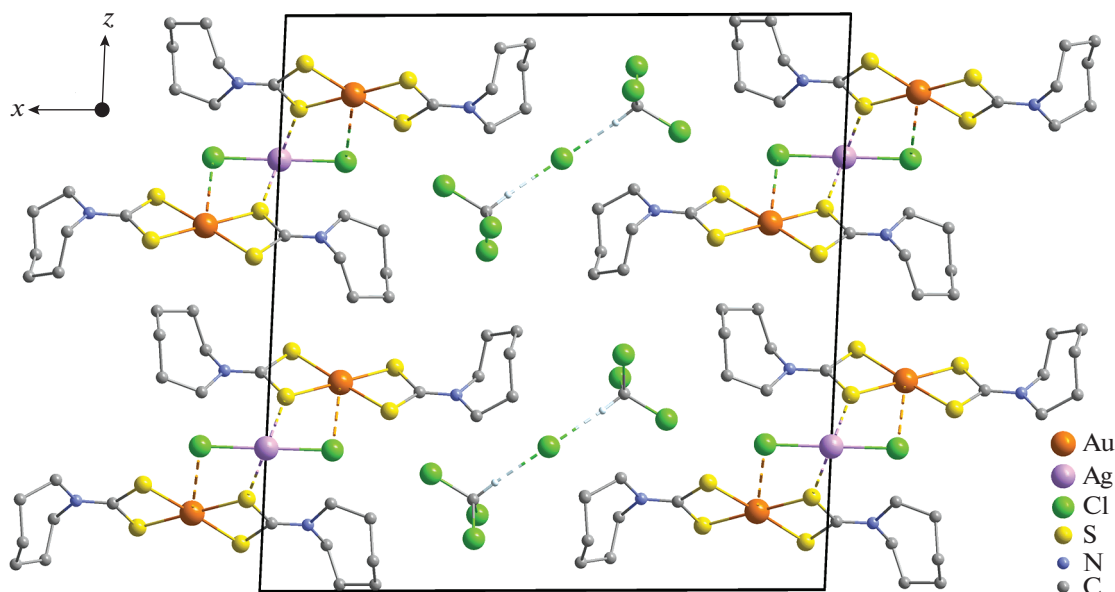


Рис. 1. Проекция структуры I на плоскость xz . В лигандах HmDtc атомы водорода не приведены. Пунктирными линиями показаны вторичные взаимодействия Au...Cl, Ag...S и водородные связи C–H...Cl.

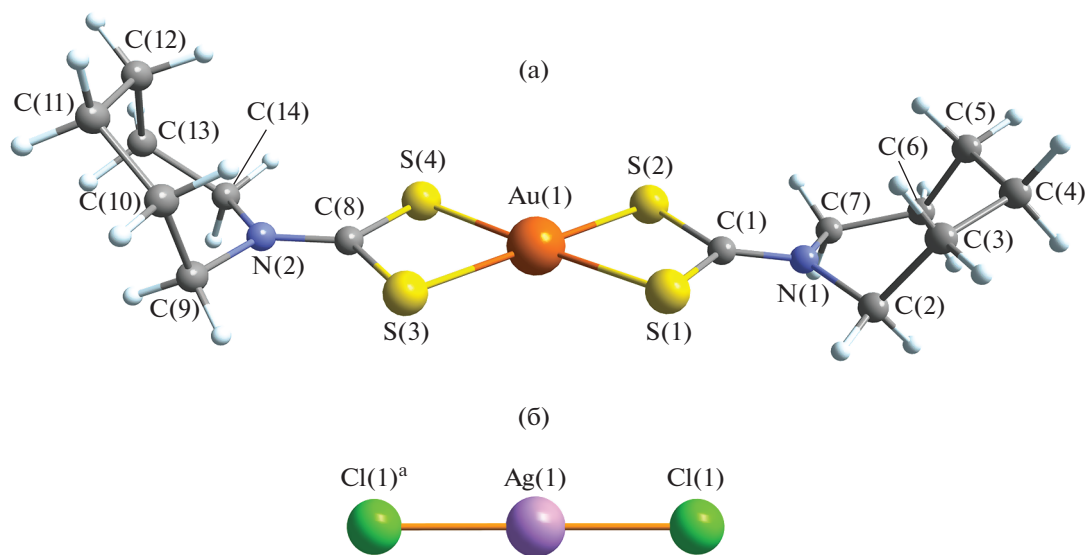


Рис. 2. Структура комплексного катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (а) и линейного аниона $[\text{AgCl}_2]^-$ (б). Симметрические преобразования: $^a - x, y, 1/2 - z$.

подсистеме $(\{[\text{Au}(\text{HmDtc})_2]_2[\text{AgCl}_2]^+\}_n$ (рис. 3) каждый дихлороаргентат(I)-ион взаимодействует с четырьмя ближайшими катионами золота(III), образуя две пары эквивалентных вторичных связей $\text{Ag}(1)\cdots\text{S}(2)^{b/c}$ (3.2613 Å) и $\text{Au}(1)\cdots\text{Cl}(1)$, $\text{Au}(1)^a\cdots\text{Cl}(1)^a$ (3.2765 Å); сумма ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов (3.52 и 3.41 Å [30]) заметно превышает длину приведенных вторичных связей. В свою очередь, каждый катион $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ связан вторичными взаимодействиями с двумя анионами $[\text{AgCl}_2]^-$, фор-

мируя таким образом супрамолекулярную ленту, направленную вдоль оси y и включающую два ряда комплексных катионов золота(III) и ряд анионов серебра(I).

В образовании второй псевдополимерной подсистемы принимают участие внешнесферный ион Cl^- и сольватные молекулы хлороформа. Обе молекулы CHCl_3 сольватируют хлорид-ион с образованием эквивалентных водородных связей $\text{C}(15)\text{--H}(15)\cdots\text{Cl}(5)$ и $\text{C}(15)^b\text{--H}(15)^b\cdots\text{Cl}(5)$, результатом чего является построение анион-моле-

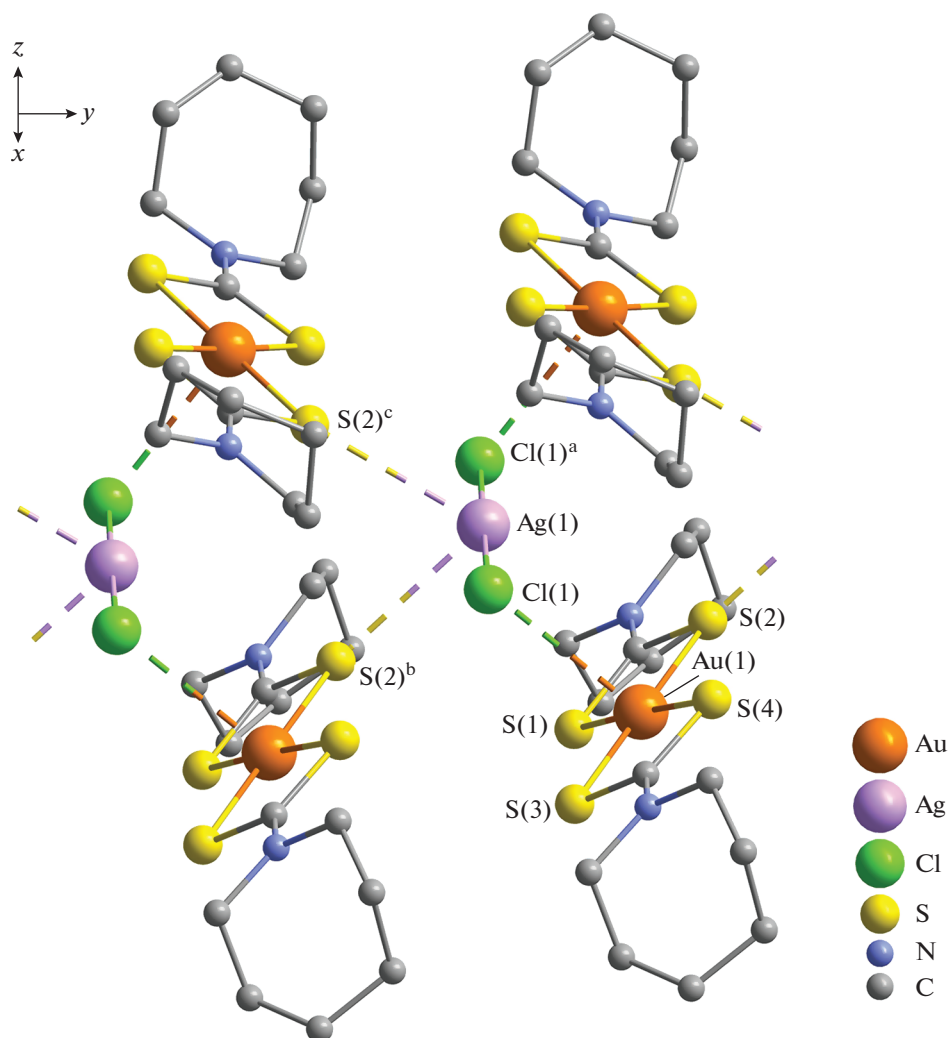


Рис. 3. Фрагмент катион-анионной псевдополимерной ленты $(\{[Au(HmDtc)_2][AgCl_2]\}^+)_n$, ориентированной вдоль оси y . Пунктирными линиями показаны вторичные связи $Au \cdots Cl$ и $Ag \cdots S$. Симметрические преобразования: $^a -x, y, 1/2 -z$; $^b x, y - 1, z$; $^c -x, y - 1, 1/2 - z$.

кулярной триады $[Cl_3C-N \cdots Cl \cdots N-CCl_3]^-$ (рис. 4, табл. 3). Между соседними триадами, в свою очередь, реализуются межмолекулярные парные вторичные взаимодействия² $Cl \cdots Cl$, в которые вовлекаются атомы $Cl(3)$ и $Cl(4)$ каждой из молекул $CHCl_3$ (рис. 5, табл. 3); расстояние $Cl(4) \cdots Cl(3)^a$, $Cl(4)^b \cdots Cl(3)^c$ составляет 3.4058 \AA , что на 0.1 \AA меньше удвоенного значения ван-дер-ваальсова радиуса атома хлора (3.50 \AA [30]). Совокупность обсуждаемых взаимодействий приводит к формированию второй, анион-молекулярной, псевдополимерной ленты состава $([Cl_3C-N \cdots Cl \cdots N-CCl_3]^-)_n$. Таким образом, супрамолекулярная структура соединения **I** включает две противоположно заряженные псевдополимерные подсистемы.

² В основе обсуждаемых взаимодействий лежит различный характер поляризации участвующих атомов хлора [31].

В литературе [31–33] рассматривается два основных типа вторичных межгалогенных взаимодействий, различающихся геометрией соответствующего структурного фрагмента. Первый характеризуется примерным равенством углов $C_1-X \cdots X$ и $C_2-X \cdots X$ ($\theta_1 \approx \theta_2$) в структурном фрагменте $C_1-X \cdots X-C_2$, который может принимать как *цис*-, так и *транс*-конфигурацию. Для второго типа угол $\theta_1 \approx 180^\circ$, тогда как угол $\theta_2 \approx 90^\circ$. В нашем случае структурный фрагмент $C(15)-Cl(4) \cdots Cl(3)^a-C(15)^a$ принимает конфигурацию, близкую к L-образной: углы $\theta_1 = 171.7^\circ$ и $\theta_2 = 114.2^\circ$, что соотносится со вторым типом взаимодействий $Cl \cdots Cl$. Следует также отметить существование межгалогенных взаимодействий, в которых участвуют пары разнородных атомов галогенов (гетеровзаимодействие) [34, 35].

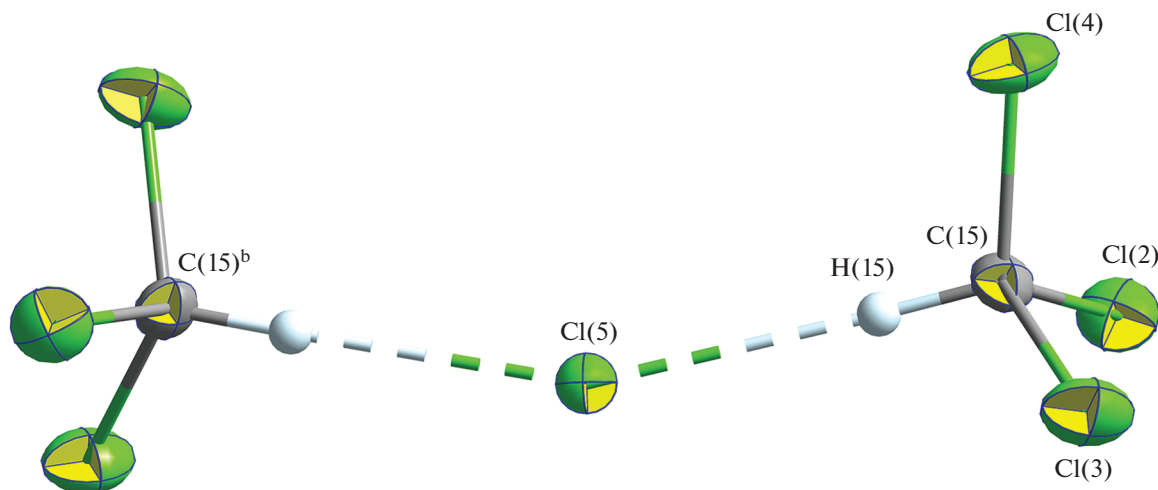


Рис. 4. Триада состава $[\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{CCl}_3]^-$, образованная внешнесферным анионом Cl^- и сольватными молекулами CHCl_3 . Эллипсоиды 50%-ной вероятности. Симметрические преобразования: $^b 1-x, y, 1/2-z$.

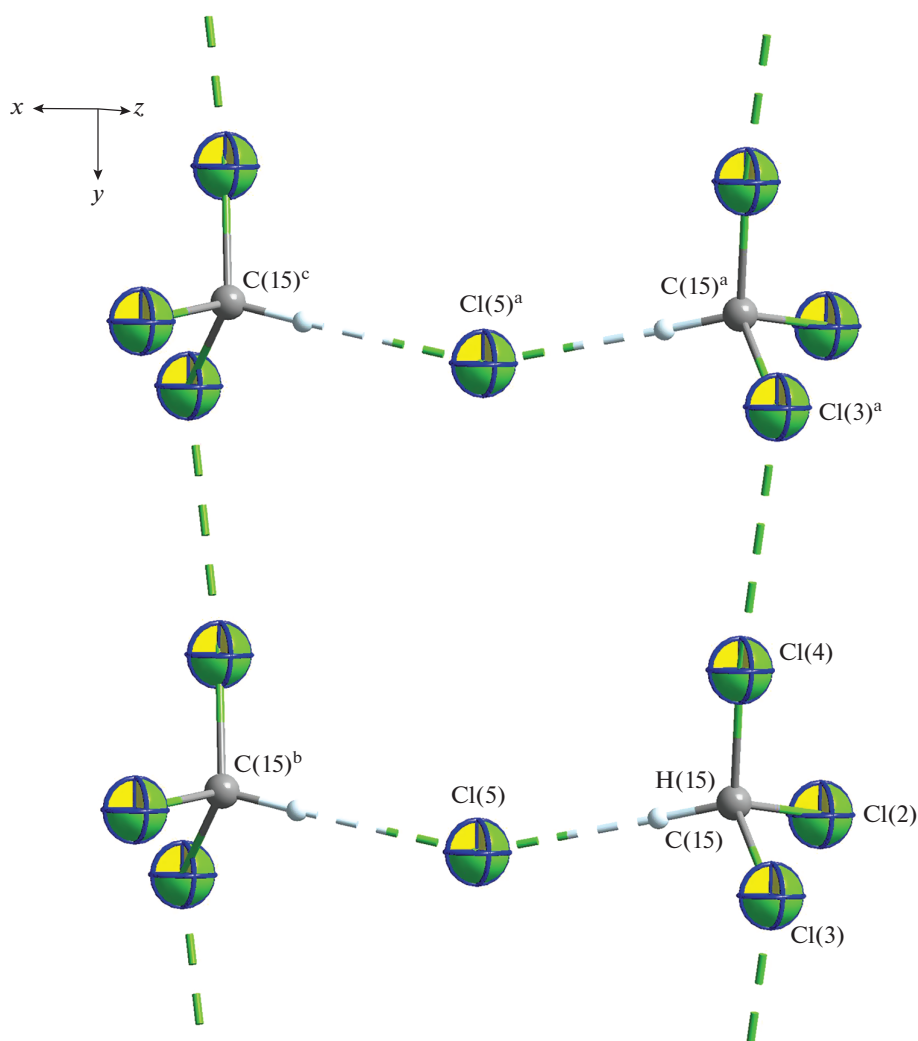


Рис. 5. Фрагмент анион-молекулярной псевдополимерной ленты $([\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{CCl}_3]^-)_n$, сформированной сольватированным анионом Cl^- ; пунктиром показано $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ взаимодействие и водородная связь между молекулами CHCl_3 и внешнесферным анионом Cl^- . Эллипсоиды 50%-ной вероятности. Симметрические преобразования: $^a x, y-1, z$; $^b 1-x, y, 1/2-z$; $^c 1-x, y-1, 1/2-z$.

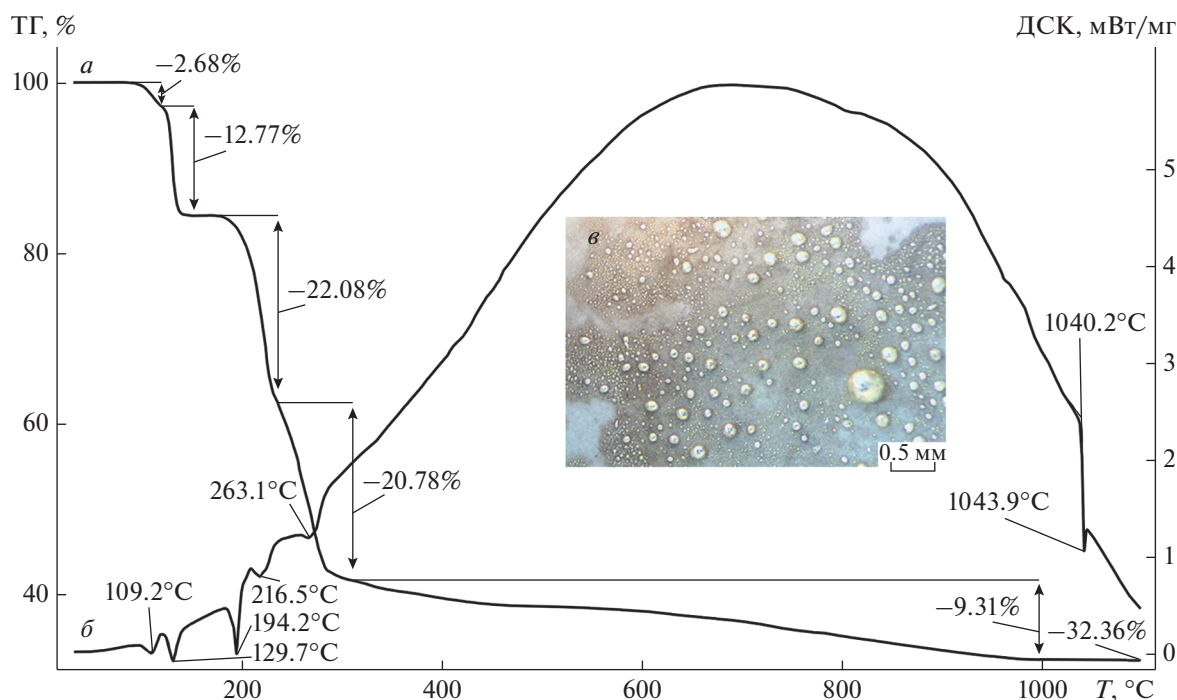


Рис. 6. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса I. Укрупненный план дна тигля после завершения термоллиза (в).

Исследование термического поведения комплекса I проводили методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК (рис. 6). Соединение термически устойчиво до $\sim 89^\circ\text{C}$. Кривая ТГ отображает многоступенчатую потерю массы, которая свидетельствует о многостадийном процессе термодеструкции (рис. 6а). Первая ступень ($\sim 89\text{--}144^\circ\text{C}$) потери массы в 15.45% соответствует полной десольватации комплекса I (расч. 15.46%). Точка перегиба при 118°C разделяет обсуждаемую ступень на два неравных участка: более пологий и крутопадающий, указывая на скачок в возрастании скорости потери массы, что может быть связано с плавлением образца. В обсуждаемом температурном интервале кривая ДСК (рис. 6б) включает два эндоэффекта с экстремумами при 109.2°C и 129.7°C . Первый отнесен к плавлению образца (экстраполированная $T_{\text{пл}} = 98.0^\circ\text{C}$), второй обусловлен высвобождением сольватных молекул $SNCl_3$ (экстраполированная температура процесса 122.3°C).

Участок кривой ТГ в интервале $\sim 144\text{--}172^\circ\text{C}$ характеризуется стабилизацией массы образца с последующим выходом на крутопадающую ступень термоллиза несольватированной формы комплекса ($\sim 172\text{--}311^\circ\text{C}$). Самому началу новой стадии потери массы на кривой ДСК соответствует эндоэффект при 194.2°C , который отнесен к плавлению несольватированной формы комплекса I (экстраполированная $T_{\text{пл}} = 190.0^\circ\text{C}$; при независимом определении в капилляре плавление установлено в диапазоне $190.0\text{--}192.0^\circ\text{C}$). На обсуждаемом

участке кривой ТГ, имеющем точку перегиба при 236.0°C , суммарная потеря массы составляет 42.86%, указывая на сложный характер протекания термоллиза исследуемого соединения: одновременно по катионной и анионной частям, что сопровождается восстановлением золота до элементного состояния и выделением $AgCl$ (расч. значение 47.45%). Соответствующий фрагмент кривой ДСК фиксирует два эндоэффекта при 216.5 и 263.1°C , обусловленные последовательными термическими превращениями вещества (экстраполированные температуры процессов 207.8 и 261.8°C).

Финальный участок кривой ТГ ($\sim 311\text{--}1000^\circ\text{C}$) отражает плавную потерю массы (9.31%) за счет десорбции летучих продуктов термоллиза (7.01%) и восстановления элементного серебра из $AgCl$ (2.30%). По завершении термоллиза при 1100°C остаточная масса, составляющая 32.36%, хорошо согласуется с расчетным значением для восстановленных металлов – золота и серебра (32.50%). При вскрытии тигля на дне обнаружены мелкие шарики светло-желтого цвета, представляющие собой золото-серебряный сплав (рис. 6в). В высокотемпературной области кривой ДСК регистрируется эндоэффект с экстремумом при 1043.9°C , обусловленный плавлением восстановленных металлов (экстраполированная $T_{\text{пл}} = 1040.2^\circ\text{C}$). Последнее значение ложится в диапазоне между температурами плавления золота и серебра (1064.18 и 961.78°C соответственно [36]). При этом анализ диаграммы состояния двойной металлической системы $Au\text{--}Ag$ [37] позволяет сделать более

определенный вывод, что вышеприведенная экстраполированная $T_{пл}$ соответствует сплаву с атомным отношением компонентов Au : Ag = 2 : 1.

Таким образом, для шестиядерного цикло-гексаметилендитиокарбамата серебра(I) установлена эффективная способность к связыванию золота(III) в твердую фазу из растворов с высоким уровнем солености (5.15 М раствор NaCl). Из ацетон-хлороформного (1 : 1) раствора продуктов гетерогенной реакции в качестве формы связывания $[AuCl_4]^-$ окристаллизован двойной Au(III)–Ag(I) сольватированный комплекс состава $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_2[AgCl_2]Cl \cdot 2CHCl_3$ (I). По данным РСА, полученное соединение характеризуется сложной супрамолекулярной структурой, включающей две противоположно заряженные псевдополимерные подсистемы ($\{[Au(HmDtc)_2][AgCl_2]\}^+$)_n и ($\{Cl_3C-N\cdots Cl\cdots N-CCl_3\}^-$)_n, в формировании которых определяющую роль играют вторичные взаимодействия (Ag \cdots S, Au \cdots Cl и Cl \cdots Cl), а также водородные связи C–H \cdots Cl. Исследование термического поведения I позволило установить характер протекания его термолиза и условия количественной регенерации металлов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA 1108 в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hussain S.T., Bakar S.A., Saima B.V., Muhammad B. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 9610.
- Ehsan M.A., Khaledi H., Tahir A.A. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 536. P. 124.
- Mothes R., Petzold H., Jakob A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 429. P. 227.
- Mothes R., Jakob A., Waechter T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. № 10. P. 1726.
- Jiang F., Tian Q., Tang M. et al. // CrystEngComm. 2011. V. 13. № 24. P. 7189.
- Liu W., Zhang J., Peng Z. et al. // Coll. Surf. A. 2018. V. 544. P. 111.
- Li C., Zhang Y., Wang M. et al. // Biomaterials. 2014. V. 35. № 1. P. 393.
- Zhang Y., Hong G., Zhang Y. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 5. P. 3695.
- Zhao G.J., Stevens S.E. // Biomaterials. 1998. V. 11. № 1. P. 27.
- Корнеева Е.В., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1361 (Korneeva E.V., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 8. P. 1680). <https://doi.org/10.1134/S1070363218080200>
- 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>
- Teske C.L., Hansen A.-L., Wehrich R. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 27. P. 6763.
- Berillo D. // J. Clean. Prod. 2020. V. 247. 119089.
- Pohanka M. // Mini-Rev. Med. Chem. 2021. V. 21. № 9. P. 1085.
- Mäkelä M., Hatanpää T., Mizohata K. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 14. P. 6130.
- Yang J., Ying J.Y. // Chem. Commun. 2009. № 22. P. 3187.
- Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1260 (Korneeva E.V., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 8. P. 1642). <https://doi.org/10.1134/S1070363219080152>
- Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
- АРЕХ2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker. AXS Inc., 2004.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- 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>
- John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=5Zceg8XzL6u <https://spectrabase.com/compound/5Zceg8XzL6u> (дата обращения 21.12.2020).
- John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=DjJQuAXLpJE <https://spectrabase.com/compound/DjJQuAXLpJE> (дата обращения 21.12.2020).
- Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М.: МГУ, 2012. 22 с.
- Fabretti A.C., Forghieri F., Giusti A. et al. // Spectrochim. Acta. A. 1984. V. 40. № 4. P. 343.
- Bocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 4. P. 687.
- Entrena A., Campos J., Gómez J.A. et al. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 2. P. 337.
- Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A. // J. Cryst. Mol. Struct. 1980. V. 10. № 1–2. P. 11.
- Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
- Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
- Reddy C.M., Kirchner M.T., Gundakaram R.C. et al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 8. P. 2222.
- Awwadi F.F., Willett R.D., Peterson K.A., Twamley B. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 35. P. 8952.
- Hathwar V.R., Roopan S.M., Subashini R. et al. // J. Chem. Sci. 2010. V. 122. № 5. P. 677.
- Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 513. 119932.
- Podsiadko M., Katrusiak A. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 17. P. 5355.
- Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. 180 с.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.