

ДВОЙНЫЕ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)–РТУТИ(II) СОСТАВА $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_n\text{X}$ [$\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2)_4\text{O}$], ВКЛЮЧАЮЩИЕ АНИОНЫ $([\text{HgCl}_3]^-)_n$, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$: ХЕМОСОРБЦИОННЫЙ СИНТЕЗ, ПРИНЦИПЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2019 г. О. В. Лосева, Т. А. Родина, А. В. Иванов*

Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пер. Рёлочный 1, Благовещенск, 675000 Россия
*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступило в Редакцию 19 апреля 2019 г.

После доработки 19 апреля 2019 г.

Принято к печати 17 мая 2019 г.

Получены и структурно охарактеризованы новые псевдополимерные комплексы золота(III)–ртути(II) с циклическими алкилендитиокарбаматными лигандами: $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{HgCl}_3])_n$, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{HgCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$. Сложноорганизованная супрамолекулярная структура полученных соединений реализуется за счет вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ невалентного типа и в качестве структурных единиц включает моноядерные и биядерные катионы и анионы, а также катионные и анионные полимерные цепи. Термическое поведение полученных комплексов изучено методом синхронного термического анализа. Продуктами термических превращений комплексов являются восстановленное элементное золото и HgCl_2 .

Ключевые слова: дитиокарбаматы ртути(II), хемосорбционная активность, дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III)–ртути(II), супрамолекулярная самоорганизация

DOI: 10.1134/S00444460X19110180

Дитиокарбаматы и их производные находят широкое промышленное применение во флотационном обогащении сульфидных руд цветных металлов (реагенты-собиратели) [1] и производстве резины (вулканизирующие добавки) [2]. Дитиокарбаматы металлов являются удобными прекурсорами для получения полупроводниковых нанокристаллических порошков и пленочных сульфидов металлов [3–8], а также гетерометаллических сульфидов [9]. В свою очередь, для комплексов золота(III), включающих дитиокарбаматные лиганды, характерно проявление противоопухолевой активности [10–12], а дитиокарбаматы золота(I) обнаруживают люминесцентные свойства [13, 14].

Ранее нами был получен и структурно охарактеризован ряд дитиокарбаматных комплексов ртути(II)

состава $[\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ $\{\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$ [15], $(\text{CH}_2)_5$ [16]; $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$ [17] $\}$ и $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$ [18]¹. Кроме того, при исследовании взаимодействия дитиокарбаматов ртути(II) с золотом(III) установлено эффективное связывание последнего из растворов в твердую фазу с формированием супрамолекулярных гетероядерных комплексов $\text{Au(III)}\text{--Hg(II)}$ [16, 17, 21].

Целью настоящей работы явилось выявление хемосорбционной активности комплексов ртути(II) с циклогексаметилен- и морфолиндитиокарбаматными лигандами в отношении $[\text{AuCl}_4]^-/\text{HCl}$ (2 М.), препаративное выделение комплексов

¹ Подробно систематика структурно охарактеризованных дитиокарбаматных комплексов ртути(II) рассматривается в работах [19, 20].

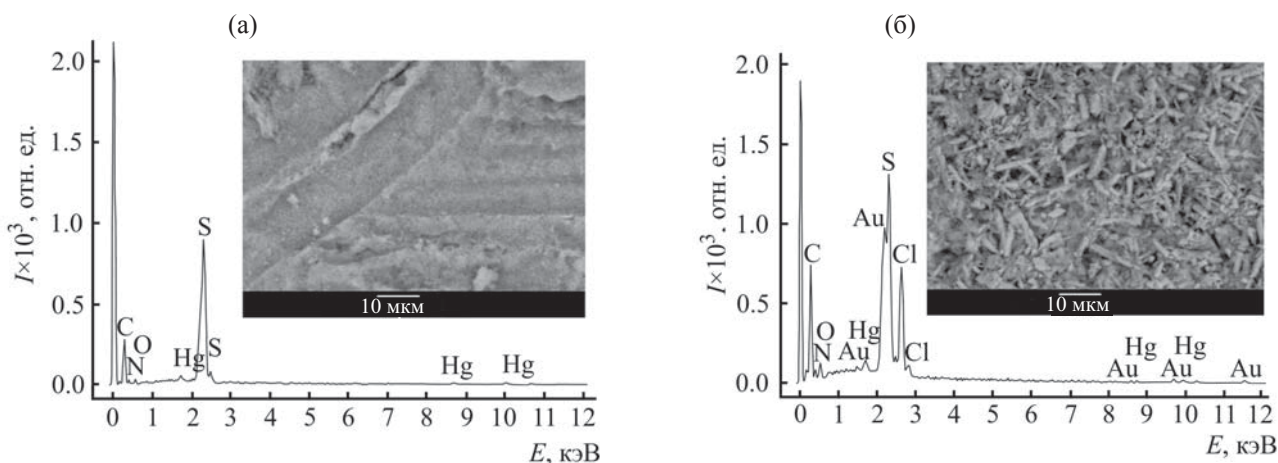


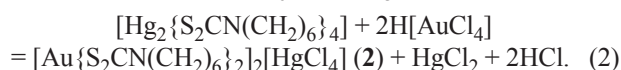
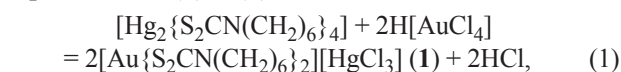
Рис. 1. Размер, форма частиц и энергодисперсионные спектры комплексов состава $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$ (а) и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ (б).

$\text{Au(III)}\text{--Hg(II)}$ как индивидуальных форм связывания золота, а также изучение их структурной организации и термического поведения.

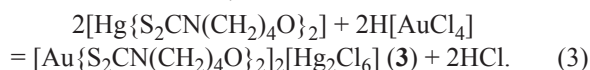
Двойные ионно-полимерные соединения состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{HgCl}_3])_n$ (**1**), $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{HgCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ (**2**) и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ (**3**) были получены в результате хемосорбционного связывания золота(III) из солянокислых растворов дитиокарбаматными комплексами ртути(II). Свежеосажденные циклогексаметилен- и морфолиндитиокарбаматы ртути(II) представляют собой объемные творожистые осадки светло-желтого цвета с высокоразвитой поверхностью. По данным растровой электронной микроскопии, они представлены округлыми частицами диаметром ~ 0.5 мкм; энергодисперсионные спектры, отражающие качественный элементный состав исходных комплексов, представлены пиками Hg, C, N и S (на рис. 1а приведены данные для $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$). Взаимодействие дитиокарбаматов ртути(II) с растворами $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ сопровождается быстрым изменением цвета хемосорбентов на интенсивно-желтый уже в первые минуты при одновременном обесцвечивании рабочих растворов. Параллельно отмечается переформирование осадков с укрупнением и изменением формы частиц: округлые частицы исходных комплексов преобразуются в преимущественно удлинённые (6.8–8.3 мкм, диаметром 1.4–2.5 мкм) для продуктов реакции. Энергодисперсионные спектры последних указывают на дополнительное присутствие в составе об-

разцов Au и Cl (рис. 1б). Изменение химического состава комплексов-хемосорбентов при связывании золота из раствора в твердую фазу является прямым свидетельством образования в исследуемых хемосорбционных системах гетероядерных соединений $\text{Au(III)}\text{--Hg(II)}$.

Хемосорбционное взаимодействие циклогексаметилендитиокарбамата ртути(II) с $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в основном приводит к образованию соединения **1**, среди пластинчатых кристаллов которого были отобраны единичные игольчатые кристаллы комплекса **2**. Таким образом, связывание золота(III) из раствора может быть описано двумя гетерогенными реакциями (1) и (2).



Индивидуальной формой связывания золота(III) из растворов хемосорбентом состава $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$ является комплекс **3** (**3**).



Реакции (1) и (3) формально сводятся к хемосорбционному связыванию молекулы AuCl_3 каждым моноядерным фрагментом $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNR})_2]$ комплексов. В реакции (2) связывание золота(III) сопровождается частичным ионным обменом с выходом $1/2$ ртути(II) в раствор.

В ИК спектрах исследуемых кристаллических комплексов высокоинтенсивные одиночные по-

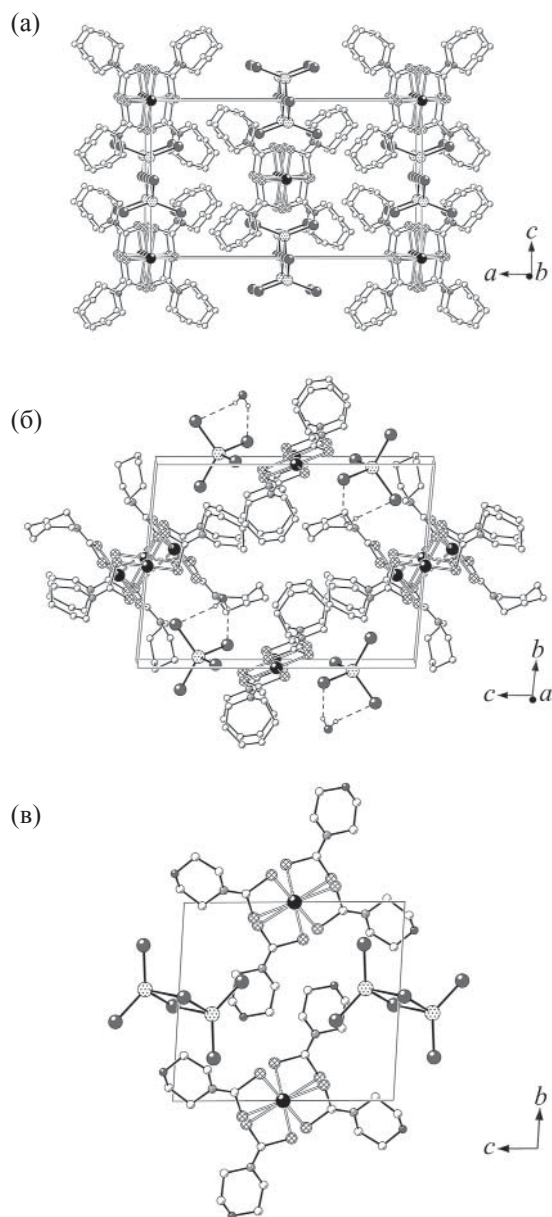


Рис. 2. Упаковка структурных единиц в кристаллах соединений **1** (а), **2** (б) и **3** (в).

лосы поглощения при 1522 (**1**) и 1537 (**3**) см^{-1} отнесены к валентным колебаниям связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ [22, 23]. Однако эти значения $\nu(\text{C}-\text{N})$ не попадают в диапазоны валентных колебаний ни ординарных $\text{C}-\text{N}$ (1250–1360 см^{-1}), ни двойных связей $\text{C}=\text{N}$ (1640–1690 см^{-1}). Занимая промежуточное положение, обсуждаемые величины существенно смещены в высокочастотную область, что указывает на частично двойной характер формально ординарной связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ [24, 25]. Таким образом, по-

лученные данные позволяют предположить меньшую длину связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ в структуре **3**.

Кроме того, у комплексов золота(III)–ртути(II) полосы тиоуреидной группы в большей степени смещены в высокочастотную область колебаний, нежели у исходных дитиокарбаматов ртути(II): $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ и $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$, а также у соответствующих натриевых солей. Отсюда можно сделать вывод, что перераспределение дитиокарбаматных групп из координационной сферы ртути(II) в сферу золота(III) сопровождается возрастанием вклада двоевязанности и, следовательно, уменьшением длины связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ в комплексах **1** и **3** по сравнению с дитиокарбаматами ртути(II).

Полосы поглощения средней интенсивности при 1063 (**1**), 1059 см^{-1} (**3**) и 972 (**1**), 993 см^{-1} (**3**) отнесены к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_{s}) валентным колебаниям групп $\text{C}(\text{S})\text{S}$ соответственно [23, 26]. Слабые полосы в области 538–652 см^{-1} относятся к колебаниям $\nu(\text{C}-\text{S})$ [27]. На область 2851–2926 см^{-1} приходятся полосы поглощения, обусловленные симметричными и асимметричными валентными колебаниями связей $\text{C}-\text{H}$ в метиленовых группах дитиокарбаматных лигандов. В спектре соединения **1** полоса поглощения при 749 см^{-1} характеризует маятниковые деформационные колебания CH_2 -групп и указывает на присутствие полиметиленовых цепочек в составе циклических фрагментов $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$, а дополнительно регистрируемая полоса средней интенсивности при 959 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{C}$ [28]. Интенсивная полоса с экстремумом при 1103 см^{-1} в спектре соединения **3** отнесена к валентным колебаниям полярной группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в шестичленном гетероцикле $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ [28].

Кристаллические структуры полученных соединений установлены методом РСА. Элементарные ячейки гетероядерных ионно-полимерных комплексов **1–3** включают 4, 2 и 1 формульные единицы соответственно: $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2] \cdot [\text{HgCl}_3]$, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{HgCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ (табл. 1, рис. 2).

В отличие от комплекса **1**, центросимметричные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ которого структурно эквивалентны, в соединениях **2** и **3**

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплексов 1–3

Параметр	Значение		
	1	2	3
Брутто-формула	$C_{14}H_{24}AuCl_3HgN_2S_4$	$C_{28}H_{50}Au_2Cl_4HgN_4OS_8$	$C_{20}H_{32}Au_2Cl_6Hg_2N_4O_4S_8$
<i>M</i>	852.50	1451.52	1656.79
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>P</i> –1	<i>P</i> –1
<i>a</i> , Å	20.9361(17)	10.0563(5)	8.0591(4)
<i>b</i> , Å	12.0006(7)	12.7103(7)	10.7044(5)
<i>c</i> , Å	8.8201(5)	17.4503(11)	11.9505(6)
α, град	90.00	94.268(2)	92.9340(10)
β, град	97.433(3)	100.991(2)	98.9860(10)
γ, град	90.00	99.500(2)	93.9650(10)
<i>V</i> , Å ³	2197.4(3)	2146.6(2)	2118.1(2)
<i>Z</i>	4	2	1
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	2.577	2.246	2.714
μ, мм ^{–1}	14.395	11.053	15.602
<i>F</i> (000)	1584	1372	760
Размер кристалла, мм	0.15×0.12×0.03	0.42×0.04×0.01	0.36×0.14×0.02
Область сбора данных по θ	1.96–27.54	1.92–27.61	1.73–27.60
Интервалы индексов отражений	–27 ≤ <i>h</i> ≤ 26, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –9 ≤ <i>l</i> ≤ 11	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –1 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Измерено отражений	6685	22175	9933
Независимых отражений	2545 (<i>R</i> _{int} = 0.0492)	9917 (<i>R</i> _{int} = 0.0386)	4674 (<i>R</i> _{int} = 0.0745)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1914	7062	4279
Переменных уточнения	117	442	211
GOOF	1.029	0.977	1.050
<i>R</i> -Факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0412, <i>wR</i> ₂ = 0.0703	<i>R</i> ₁ = 0.0401, <i>wR</i> ₂ = 0.0816	<i>R</i> ₁ = 0.0333, <i>wR</i> ₂ = 0.0977
<i>R</i> -Факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0611, <i>wR</i> ₂ = 0.0758	<i>R</i> ₁ = 0.0706, <i>wR</i> ₂ = 0.0887	<i>R</i> ₁ = 0.0365, <i>wR</i> ₂ = 0.0995
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	–1.654/1.829	–2.108/2.932	–1.837/2.218

комплексные катионы золота(III) представлены несколькими изомерными формами, соотносящимися как конформеры и выполняющими различные структурные функции. При этом структура **2** включает как нецентросимметричные катионы **A**

(с атомом Au¹), так и центросимметричные **B** и **C** (Au² и Au³), тогда как в комплексе **3** оба изомерных катиона [Au{S₂CN(CH₂)₄O}₂]⁺ **A** и **B** (Au¹ и Au²) центросимметричны (табл. 2).

Таблица 2. Основные длины связей (d) валентные (ω) и торсионные углы (φ) в комплексах **1^a**, **2^b** и **3^b**

Соединение 1			
Катион			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au ¹ –S ¹	2.333(2)	N ¹ –C ⁷	1.476(10)
Au ¹ –S ²	2.346(2)	C ² –C ³	1.527(10)
Au ¹ ...S ^{2b}	3.647(2)	C ³ –C ⁴	1.499(11)
S ¹ –C ¹	1.705(8)	C ⁴ –C ⁵	1.517(11)
S ² –C ¹	1.749(7)	C ⁵ –C ⁶	1.513(11)
N ¹ –C ¹	1.318(9)	C ⁶ –C ⁷	1.499(11)
N ¹ –C ²	1.486(8)		
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S ¹ Au ¹ S ²	75.11(7)	Au ¹ S ² C ¹	86.1(3)
S ¹ Au ¹ S ^{2a}	104.89(7)	S ¹ C ¹ S ²	111.3(4)
Au ¹ S ¹ C ¹	87.5(2)		
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Au ¹ S ¹ S ² C ¹	–179.8(4)	S ¹ C ¹ N ¹ C ⁷	178.2(5)
S ¹ Au ¹ C ¹ S ²	–179.8(4)	S ² C ¹ N ¹ C ²	–175.8(5)
S ¹ C ¹ N ¹ C ²	2.2(9)	S ² C ¹ N ¹ C ⁷	0.2(9)
Анион			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Hg ¹ –Cl ¹	2.369(2)	Hg ¹ –Cl ²	2.7465(3)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Cl ¹ Hg ¹ Cl ^{1c}	138.10(11)	Cl ² Hg ¹ Cl ^{2c}	106.81(2)
Cl ¹ Hg ¹ Cl ²	94.18(5)	Cl ^{1c} Hg ¹ Cl ²	110.70(6)
Соединение 2			
Катион A			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au ¹ –S ¹	2.350(2)	N ² –C ⁹	1.483(8)
Au ¹ –S ²	2.341(2)	N ² –C ¹⁴	1.486(8)
Au ¹ –S ³	2.330(2)	C ² –C ³	1.483(11)
Au ¹ –S ⁴	2.327(2)	C ³ –C ⁴	1.516(11)
Au ¹ ...S ^{3a}	3.493(2)	C ⁴ –C ⁵	1.517(12)
S ¹ –C ¹	1.739(8)	C ⁵ –C ⁶	1.522(8)
S ² –C ¹	1.747(7)	C ⁶ –C ⁷	1.512(13)
S ³ –C ⁸	1.728(6)	C ⁹ –C ¹⁰	1.497(11)
S ⁴ –C ⁸	1.728(7)	C ¹⁰ –C ¹¹	1.536(11)
N ¹ –C ¹	1.289(10)	C ¹¹ –C ¹²	1.511(11)
N ¹ –C ²	1.468(9)	C ¹² –C ¹³	1.524(12)
N ¹ –C ⁷	1.476(9)	C ¹³ –C ¹⁴	1.526(11)
N ² –C ⁸	1.302(9)		

Таблица 2. (Продолжение)

Соединение 2			
Катион А			
Угол	ω, град	Угол	ω, град
S ¹ Au ¹ S ²	75.48(7)	Au ¹ S ¹ C ¹	86.8(3)
S ¹ Au ¹ S ³	105.47(6)	Au ¹ S ² C ¹	86.8(3)
S ¹ Au ¹ S ⁴	178.86(7)	Au ¹ S ³ C ⁸	86.7(2)
S ² Au ¹ S ³	178.92(6)	Au ¹ S ⁴ C ⁸	86.8(2)
S ² Au ¹ S ⁴	103.61(6)	S ¹ C ¹ S ²	110.9(5)
S ³ Au ¹ S ⁴	75.45(6)	S ³ C ⁸ S ⁴	111.1(4)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au ¹ S ¹ S ² C ¹	177.6(5)	S ² C ¹ N ¹ C ²	–177.1(6)
Au ¹ S ³ S ⁴ C ⁸	178.7(4)	S ² C ¹ N ¹ C ⁷	–0.5(11)
S ¹ Au ¹ C ¹ S ²	177.9(4)	S ³ C ⁸ N ² C ⁹	–1.2(9)
S ³ Au ¹ C ⁸ S ⁴	178.8(4)	S ³ C ⁸ N ² C ¹⁴	179.9(5)
S ¹ C ¹ N ¹ C ²	2.1(11)	S ⁴ C ⁸ N ² C ⁹	179.6(5)
S ¹ C ¹ N ¹ C ⁷	178.8(6)	S ⁴ C ⁸ N ² C ¹⁴	0.7(9)
Катион В		Катион С	
Связь	d, Å	Связь	d, Å
Au ² –S ⁵	2.336(2)	Au ³ –S ⁷	2.341(2)
Au ² –S ⁶	2.329(2)	Au ³ –S ⁸	2.331(2)
Au ² …S ^{2a}	3.702(2)	S ⁷ –C ²²	1.729(8)
S ⁵ –C ¹⁵	1.735(7)	S ⁸ –C ²²	1.732(7)
S ⁶ –C ¹⁵	1.723(8)	N ⁴ –C ²²	1.311(8)
N ³ –C ¹⁵	1.305(9)	N ⁴ –C ²³	1.469(9)
N ³ –C ¹⁶	1.473(9)	N ⁴ –C ²⁸	1.471(9)
N ³ –C ²¹	1.459(9)	C ²³ –C ²⁴	1.511(15)
C ¹⁶ –C ¹⁷	1.534(11)	C ²⁴ –C ²⁵	1.502(15)
C ¹⁷ –C ¹⁸	1.529(12)	C ²⁵ –C ²⁶	1.491(14)
C ¹⁸ –C ¹⁹	1.510(8)	C ²⁶ –C ²⁷	1.507(9)
C ¹⁹ –C ²⁰	1.488(12)	C ²⁷ –C ²⁸	1.506(12)
C ²⁰ –C ²¹	1.503(12)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
S ⁵ Au ² S ⁶	75.63(7)	S ⁷ Au ³ S ⁸	75.23(7)
S ⁵ Au ² S ^{6a}	104.37(7)	S ⁷ Au ³ S ^{8b}	104.77(7)
Au ² S ⁵ C ¹⁵	86.1(2)	Au ³ S ⁷ C ²²	86.5(2)
Au ² S ⁶ C ¹⁵	86.6(2)	Au ³ S ⁸ C ²²	86.8(2)
S ⁵ C ¹⁵ S ⁶	111.6(4)	S ⁷ C ²² S ⁸	111.0(4)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au ² S ⁵ S ⁶ C ¹⁵	178.4(4)	Au ³ S ⁷ S ⁸ C ²²	171.8(4)
S ⁵ Au ² C ¹⁵ S ⁶	178.6(4)	S ⁷ Au ³ C ²² S ⁸	172.6(4)
S ⁵ C ¹⁵ N ³ C ¹⁶	–7.3(10)	S ⁷ C ²² N ⁴ C ²³	4.7(10)
S ⁵ C ¹⁵ N ³ C ²¹	174.9(6)	S ⁷ C ²² N ⁴ C ²⁸	–177.3(6)
S ⁶ C ¹⁵ N ³ C ¹⁶	171.5(6)	S ⁸ C ²² N ⁴ C ²³	–178.2(6)
S ⁶ C ¹⁵ N ³ C ²¹	–6.3(10)	S ⁸ C ²² N ⁴ C ²⁸	–0.1(10)
Анион			
Связь	d, Å	Связь	d, Å
Hg ¹ –Cl ¹	2.468(2)	Hg ¹ –Cl ³	2.504(2)
Hg ¹ –Cl ²	2.534(2)	Hg ¹ –Cl ⁴	2.467(2)

Таблица 2. (Продолжение)

Соединение 2			
Анион			
Угол	ω , град	Угол	ω , град
$\text{Cl}^1\text{Hg}^1\text{Cl}^2$	104.52(7)	$\text{Cl}^2\text{Hg}^1\text{Cl}^3$	110.39(8)
$\text{Cl}^1\text{Hg}^1\text{Cl}^3$	106.40(8)	$\text{Cl}^2\text{Hg}^1\text{Cl}^4$	109.93(7)
$\text{Cl}^1\text{Hg}^1\text{Cl}^4$	116.43(8)	$\text{Cl}^3\text{Hg}^1\text{Cl}^4$	109.02(7)
Соединение 3			
Катион А		Катион В	
Связь	d , Å	Связь	d , Å
$\text{Au}^1\text{—S}^1$	2.3245(14)	$\text{Au}^2\text{—S}^3$	2.3427(13)
$\text{Au}^1\text{—S}^2$	2.3435(14)	$\text{Au}^2\text{—S}^4$	2.3464(14)
$\text{Au}^1\cdots\text{S}^{4b}$	3.5766(14)	$\text{Au}^2\cdots\text{S}^1$	3.2998(14)
$\text{S}^1\text{—C}^1$	1.723(6)	$\text{S}^3\text{—C}^6$	1.725(6)
$\text{S}^2\text{—C}^1$	1.734(5)	$\text{S}^4\text{—C}^6$	1.736(6)
$\text{N}^1\text{—C}^1$	1.307(7)	$\text{N}^2\text{—C}^6$	1.306(7)
$\text{N}^1\text{—C}^2$	1.477(7)	$\text{N}^2\text{—C}^7$	1.479(7)
$\text{N}^1\text{—C}^5$	1.463(7)	$\text{N}^2\text{—C}^{10}$	1.467(7)
$\text{C}^2\text{—C}^3$	1.523(9)	$\text{C}^7\text{—C}^8$	1.519(8)
$\text{C}^4\text{—C}^5$	1.516(9)	$\text{C}^9\text{—C}^{10}$	1.500(8)
$\text{C}^3\text{—O}^1$	1.433(7)	$\text{C}^8\text{—O}^2$	1.429(7)
$\text{C}^4\text{—O}^1$	1.423(8)	$\text{C}^9\text{—O}^2$	1.430(7)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
$\text{S}^1\text{Au}^1\text{S}^2$	75.51(5)	$\text{S}^3\text{Au}^2\text{S}^4$	75.41(5)
$\text{S}^1\text{Au}^1\text{S}^{2a}$	104.49(5)	$\text{S}^3\text{Au}^2\text{S}^{4b}$	104.59(5)
$\text{Au}^1\text{S}^1\text{C}^1$	86.9(2)	$\text{Au}^2\text{S}^3\text{C}^6$	86.5(2)
$\text{Au}^1\text{S}^2\text{C}^1$	86.0(2)	$\text{Au}^2\text{S}^4\text{C}^6$	86.1(2)
$\text{S}^1\text{C}^1\text{S}^2$	111.5(3)	$\text{S}^3\text{C}^6\text{S}^4$	111.9(3)
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
$\text{Au}^1\text{S}^1\text{S}^2\text{C}^1$	177.4(3)	$\text{Au}^2\text{S}^3\text{S}^4\text{C}^6$	176.0(3)
$\text{S}^1\text{Au}^1\text{C}^1\text{S}^2$	177.7(3)	$\text{S}^3\text{Au}^2\text{C}^6\text{S}^4$	176.5(3)
$\text{S}^1\text{C}^1\text{N}^1\text{C}^2$	–6.9(8)	$\text{S}^3\text{C}^6\text{N}^2\text{C}^7$	–4.3(8)
$\text{S}^1\text{C}^1\text{N}^1\text{C}^5$	176.9(4)	$\text{S}^3\text{C}^6\text{N}^2\text{C}^{10}$	–174.9(4)
$\text{S}^2\text{C}^1\text{N}^1\text{C}^2$	172.2(4)	$\text{S}^4\text{C}^6\text{N}^2\text{C}^7$	175.0(4)
$\text{S}^2\text{C}^1\text{N}^1\text{C}^5$	–3.9(8)	$\text{S}^4\text{C}^6\text{N}^2\text{C}^{10}$	4.4(7)
Анион			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
$\text{Hg}^1\text{—Cl}^1$	2.7106(14)	$\text{Hg}^1\text{—Cl}^3$	2.3886(15)
$\text{Hg}^1\text{—Cl}^2$	2.4021(16)	$\text{Hg}^1\text{—Cl}^{1c}$	2.5693(15)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
$\text{Cl}^1\text{Hg}^1\text{Cl}^2$	105.54(6)	$\text{Cl}^2\text{Hg}^1\text{Cl}^{1c}$	106.30(6)
$\text{Cl}^1\text{Hg}^1\text{Cl}^3$	96.47(5)	$\text{Cl}^3\text{Hg}^1\text{Cl}^{1c}$	116.89(5)
$\text{Cl}^1\text{Hg}^1\text{Cl}^{1c}$	86.99(4)	$\text{Hg}^1\text{Cl}^1\text{Hg}^{1c}$	93.01(4)
$\text{Cl}^2\text{Hg}^1\text{Cl}^3$	132.22(6)		

Симметрические преобразования: ^a $1-x, 1-y, 1-z$; ^b $1-x, y, 1/2-z$; ^c $1-x, y, 3/2-z$. ⁶ $a-x, 1-y, -z$; ^b $-x, -y, 1-z$; ^c $1-x, 1-y, -z$. ^a $-x, -y, 1-z$; ^b $1-x, -y, 1-z$; ^c $-x, 1-y, -z$.

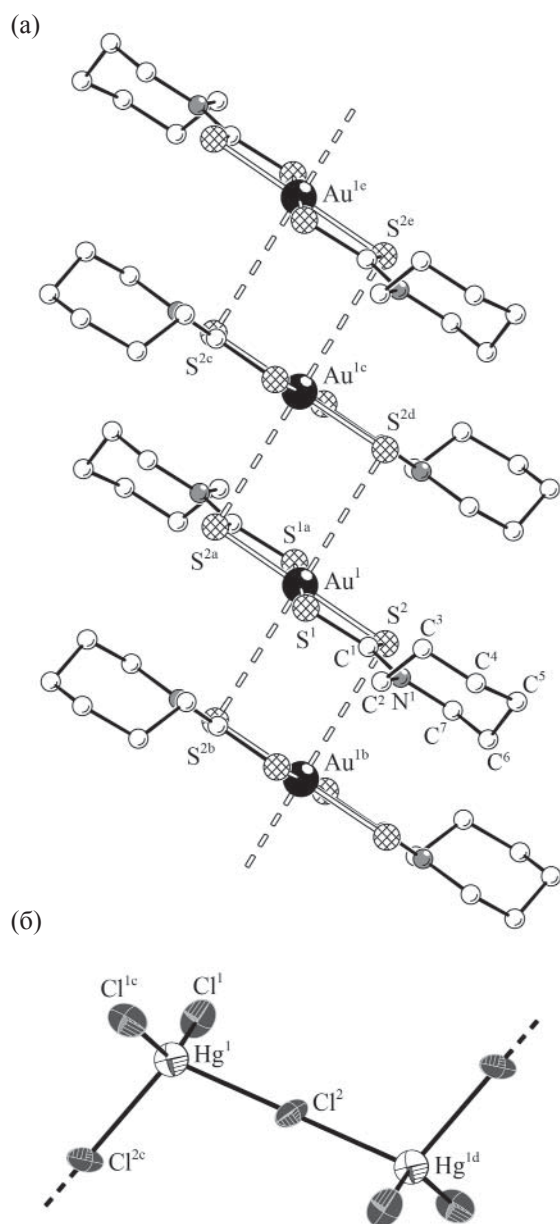


Рис. 3. Фрагменты катионной $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+_n$ (а) и анионной $[\text{HgCl}_3]^-_n$ (б) полимерных цепей в соединении **1**. Пунктиром показаны вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ между комплексными катионами.

В рассматриваемых катионах атомы золота (состояние dsp^2 -гибридизации) образуют плоскосте-трагональные хромофоры $[\text{AuS}_4]$ за счет связыва-ния двух дитиокарбаматных групп лигандов, ко-ординация которых близка к S, S' -изобидентатной: значения длин связей $\text{Au}-\text{S}$ лежат в интервале 2.3245–2.3496 Å (табл. 2). Обсуждаемый способ координации сопровождается формированием

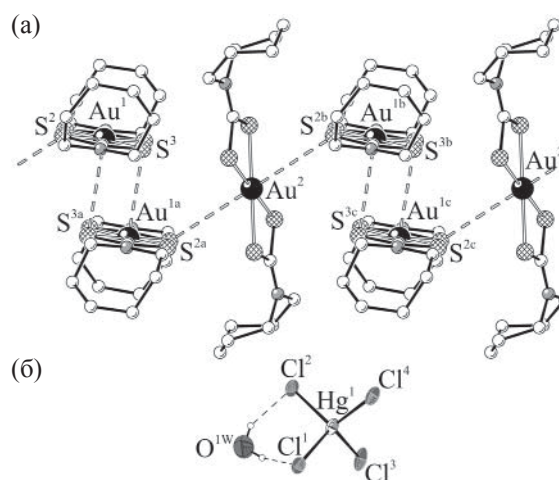


Рис. 4. Фрагмент супрамолекулярной катионной цепи $(\cdots[\text{A}\cdots\text{A}]\cdots\text{B}\cdots)_n$ в структуре комплекса **2** (а) и гидратированный анион $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ (б). Вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ показаны двойным пунктиром; водородные связи обозначены штриховыми линиями.

двух четырехчленных металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$, связанных общим атомом металла. Копланарность атомов в циклических фрагментах отражают значения торсионных углов AuSSC и SAuCS , близкие к 180° (для комплексов **1–3** 179.8, 171.8–178.8 и 176.0 – 177.7° соответственно). Некоторое отклонение атомов от плоскости можно представить перегибом циклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ вдоль оси $\text{S}-\text{S}$. В комплексах **1–3** внутрициклические расстояния $\text{Au}-\text{C}$ (2.830, 2.815–2.843, 2.818 и 2.822 Å) и $\text{S}-\text{S}$ (2.852, 2.850–2.871, 2.858 и 2.868 Å) значительно меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.36 и 3.60 Å [29, 30], что свидетельствует о малых размерах металлоциклов и существенно сближенных позициях атомов золота и углерода.

Торсионные углы SCNC , лежащие в диапазонах 179.9–171.5 и 0.1 – 7.3° , указывают на близкое к плоскостному расположение атомов в группировках $\text{C}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}$ дитиокарбаматных групп лигандов. Это обстоятельство, наряду с большей прочностью связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ (1.289–1.318 Å), в сравнении с $\text{N}-\text{CH}_2$ (1.459–1.486 Å), является результатом вклада двоевязанности в формально ординарную связь за счет примешивания sp^2 - к sp^3 -гибридному состоянию атомов азота и углерода. При этом следует отметить, что, как и ожидалось из данных ИК спектроскопии, связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ в комплексах **1** (1.318 Å) и **3** (1.306, 1.307 Å) заметно короче, чем в

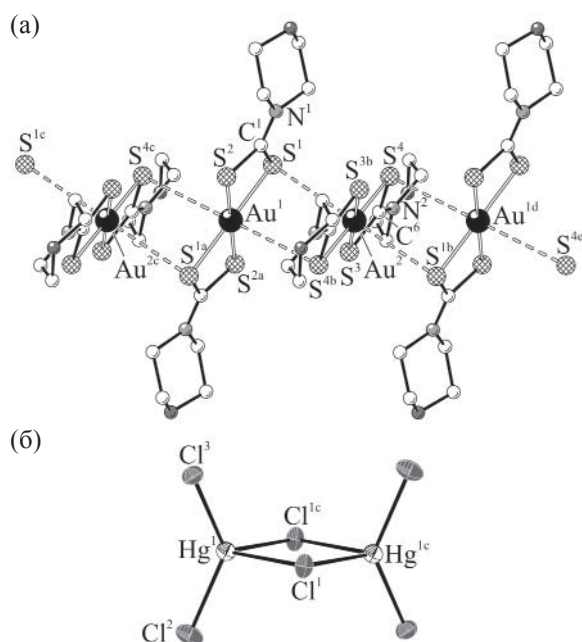


Рис. 5. Фрагмент полимерной катионной цепи $(\cdots A \cdots B \cdots)_n$ (а) и структура биядерного аниона $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ (б) в соединении **3**. Вторичные связи $Au \cdots S$ между изомерными катионами показаны двойными пунктирными линиями.

соответствующих исходных комплексах ртути(II): $[Hg_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4]$ 1.326, 1.327 Å [15] и $[Hg\{S_2CN(CH_2)_4O\}_4]_n$ 1.335 Å [18].

Шестичленные гетероциклы $N(CH_2)_4O$ (**3**) характеризуются конформацией *кресло*, тогда как для семичленных циклов $N(CH_2)_6$ реализуются конформации различного типа: *кресло* (**1**) и *скошенное кресло* (**2**) [31].

Анионная часть обсуждаемых соединений представлена полимерным комплексным ионом $[HgCl_3]^-$ (**1**) или дискретными ионами $[HgCl_4]^{2-}$ (**2**) и $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ (**3**). В анионах $[HgCl_3]^-$ и $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ терминальные атомы хлора образуют заметно более прочные связи с комплексообразователем, нежели мостиковые (табл. 2). В каждом из анионов $[HgCl_3]^-$ один из атомов хлора (Cl^2 , с мостиковой функцией) симметрично взаимодействует с соседним атомом металла, повышая его КЧ до 4, в результате чего формируется зигзагообразная (угол $Cl^2Hg^1Cl^{2c}$ 106.81°) полимерная цепь $([HgCl_3]^-)_n$, ориентированная вдоль кристаллографической оси *c* (рис. 2а, 3б).

В структуре комплекса **2** дискретные анионы $[HgCl_4]^{2-}$ связаны с внешнесферными молекулами

H_2O существенно неэквивалентными водородными связями $O-H \cdots Cl^2$ 3.142 Å и $O^1-H \cdots Cl^1$ 3.414 Å (рис. 4б). Атомы ртути в структуре **3** попарно объединяются атомами μ_2-Cl^1, Cl^{1c} , формируя центросимметричные биядерные анионы $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ (рис. 5б): в центральном четырехчленном металлоцикле $[Hg_2Cl_2]$ атомы копланарны, межатомное расстояние $Hg^1 \cdots Hg^{1c}$ 3.832 Å.

Во всех рассмотренных анионах комплексообразователь (состояние sp^3 -гибридизации) находится в искаженно-тетраэдрическом окружении атомов хлора. Для количественной характеристики геометрии тетраэдрических полиэдров в соединениях **1–3** удобно использовать параметр $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha + \beta)]/141^\circ$ (где α и β – два наибольших угла $L-M-L$) [32]. Предельные значения этого параметра, предложенного для соединений с четверной координацией комплексообразователя, указывают на реализацию чисто тетраэдрической ($\tau_4 = 1$; $\alpha = \beta = 109.5^\circ$) или плоскотетрагональной ($\tau_4 = 0$; $\alpha = \beta = 180^\circ$) структуры. Из данных табл. 2 следует, что для комплексов **1–3** значение параметра τ_4 составляет 0.789, 0.945 и 0.787 соответственно. Таким образом, тетраэдр наиболее правильной формы реализуется в случае тетрахлоромеркурат(II)-иона (**2**); для двух других соединений почти одинаковый вклад тетраэдрической составляющей в геометрию полиэдров ртути близок к 79%.

Во всех соединениях **1–3** проявляется единственный тип невалентных вторичных связей² ($Au \cdots S$). Тем не менее, для их супрамолекулярной организации характерны существенные различия. Так в структуре **1** пары симметричных вторичных связей $Au^{1a} \cdots S^{2b}$ и $Au^{1b} \cdots S^2$ 3.647 Å объединяют эквивалентные катионы золота(III) в линейные полимерные цепи $([Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]^{+})_n$, расстояние $Au \cdots Au$ 4.410 Å (рис. 2а, 3а). Соседние катионы в цепи расположены относительно друг друга таким образом, что биссекторальные плоскости, проходящие через бициклические фрагменты $[CS_2AuS_2C]$ образуют угол близкий к прямому – 86.37° (рис. 2а). В кристаллической структуре **1** чередующиеся катионные и анионные полимерные цепи направлены вдоль кристаллографической оси *c* (рис. 2а).

² Концепция вторичных связей впервые была предложена в работе [33] для описания взаимодействий на расстояниях, сопоставимых с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов.

В комплексее **2** нецентросимметричные изомерные катионы **A** за счет парных вторичных взаимодействий $\text{Au}^1 \cdots \text{S}^{3a}$ и $\text{Au}^{1a} \cdots \text{S}^3$ 3.493 Å образуют супрамолекулярные дикатионы $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$, включающие моноядерные фрагменты $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ в антипараллельной ориентации, внутридимерное расстояние $\text{Au}^1\text{—Au}^{1a}$ 4.019 Å (рис. 4а). Менее прочные вторичные связи ($\text{S}^{2a} \cdots \text{Au}^2$ 3.702 Å) между каждым из обсуждаемых биядерных катионов с соседними центросимметричными катионами **B** приводят к формированию зигзагообразных супрамолекулярных цепей $(\cdots[\text{A} \cdots \text{A}] \cdots [\text{B} \cdots \text{B}])_n$, по длине которых чередуются биядерные и моноядерные катионы: углы $\text{Au}^1\text{Au}^1\text{Au}^2$ 85.55° и $\text{Au}^1\text{Au}^2\text{Au}^1$ 180°, межатомное расстояние $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^2$ 4.768 Å (рис. 4а). Между цепями локализованы центросимметричные дискретные катионы **C** (рис. 2б). Следует также отметить очевидное влияние вторичных связей $\text{Au} \cdots \text{S}$ на пространственную ориентацию объемных циклических фрагментов $\text{N}(\text{CH}_2)_6$. Так, в супрамолекулярном биядерном катионе $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$, вследствие проявления сил межлигандного отталкивания, пары циклических фрагментов характеризуются противоположной направленностью (рис. 4а); при этом в каждом из катионов циклические фрагменты находятся по одну сторону от плоскости хромофора $[\text{AuS}_4]$ (*цис*-ориентация). Напротив, в моноядерных катионах **B** и **C** обсуждаемые гетероциклы демонстрируют *транс*-ориентацию.

В супрамолекулярных катионных цепях комплекса **3** отмечается чередование двух изомерных центросимметричных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]^+$: **A** и **B** (межатомное расстояние $\text{Au}^1 \cdots \text{Au}^2$ 4.030 Å). У каждого из них во вторичных взаимодействиях принимает участие атом золота и два диагонально ориентированных атома серы. При этом длина вторичных связей $\text{Au} \cdots \text{S}$, образуемых неэквивалентными атомами золота, существенно различна: $\text{Au}^1 \cdots \text{S}^4$ 3.5766 Å и $\text{Au}^2 \cdots \text{S}^1$ 3.2998 Å (для сравнения, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и серы 3.46 Å [29, 30]). Таким образом, при формировании линейной супрамолекулярной цепи $(\cdots[\text{A} \cdots \text{B}])_n$, направленной вдоль кристаллографической оси *a*, каждый катион образует с ближайшими соседями две пары несимметричных вторичных связей (рис. 5а). Взаимная пространственная ориентация соседних

катионов может быть охарактеризована углом в 74.19°, который образуют их биссекторальные плоскости, проходящие через бициклические фрагменты $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$.

В супрамолекулярных структурах **1–3** атомы золота за счет дополнительных вторичных связей $\text{Au} \cdots \text{S}$ достраивают координационный полигон $[\text{AuS}_4]$ до вытянутой тетрагональной пирамиды $[\text{AuS}_5]$ (**2**, Au^1) или вытянутого октаэдра $[\text{AuS}_6]$. Вершинные атомы серы в рассматриваемых полиэдрах характеризует смещение с идеальных позиций, поскольку углы $\text{S} \cdots \text{Au} \cdots \text{S}$ отклоняются от 90°. В искаженной пирамиде угол $\text{S}^{3a}\text{Au}^1\text{S}^2$ составляет 85.34° (рис. 4а); соответствующие углы для октаэдров в комплексах **1–3** составляют: $\text{S}^{2b}\text{Au}^1\text{S}^1$ 84.74°, $\text{S}^{2b}\text{Au}^2\text{S}^5$ 68.56°, $\text{S}^{4c}\text{Au}^1\text{S}^2$ 86.78° и $\text{S}^1\text{Au}^2\text{S}^4$ 86.37° (рис. 3а–5а).

Термическое поведение комплексов изучали методом синхронного термического анализа с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследованные соединения обнаруживают близкий характер термического поведения, о чем свидетельствует значительное подобие кривых ТГ, фиксирующих формально одностадийный процесс термолитиза. Основная потеря массы комплексов **1** и **3** в 64.00 и 66.69% приходится на узкий температурный диапазон ~195–340 и ~230–365°C соответственно. Дифференцирование этих крутопадающих участков кривых ТГ комплексов **1** и **3** позволило выявить точки перегиба при 230.0 и 258.0°C соответственно, что указывает на сложный характер термолитиза одновременно по катиону и аниону. При этом термолитиз катионной части комплексов приводит к восстановлению золота(III) до элементного состояния; термодеструкция анионной части сопровождается высвобождением HgCl_2 (с его последующим испарением). Завершающие пологие участки кривых ТГ ~340–935 и ~365–850°C отражают плавную финальную десорбцию 12.49 и 6.98% летучих продуктов термолитиза соответственно. Остаточная масса, фиксируемая при 1100°C [22.89 (**1**) и 25.96% (**3**)], близка к ожидаемой для восстановленного золота [расчет 23.10 (**1**), 23.78% (**3**)], которое практически количественно регенерируется в относительно мягких условиях. При вскрытии тиглей обнаружены мелкие шарики металлического золота.

В низкотемпературной области кривая ДСК комплекса **1** фиксирует два слабовыраженных эндоэффекта, первый из которых с экстремумом при 168.0°C отражает плавление образца (экстраполированная $T_{пл} = 162.5^\circ\text{C}$; независимым определением в стеклянном капилляре плавление без признаков разложения установлено при 168–170°C). Второй тепловой эффект при 260.9°C обусловлен интенсивным термолизом вещества и испарением продуктов разложения. Низкотемпературная область кривой ДСК соединения **3** включает единственный интенсивный эндоэффект при 256.7°C (экстраполированная температура процесса 254.6°C), относящийся к стадии основной потери массы и обусловленный термической деструкцией комплекса. Хотя кривая ДСК не фиксирует отдельного эндоэффекта плавления комплекса, при определении в стеклянном капилляре соответствующий фазовый переход установлен в температурном диапазоне 252–254°C. В высокотемпературной области кривых ДСК присутствует эндоэффект плавления восстановленного элементного золота: экстраполированная $T_{пл} = 1062.3, 1062.6^\circ\text{C}$.

Таким образом, препаративно выделены и методом РСА структурно охарактеризованы новые кристаллические ионно-полимерные комплексы Au(III)–Hg(II) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{HgCl}_3]_n$, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{HgCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]_n$, включающие три разновидности полихлоро(ди)меркурат(II)-ионов. В супрамолекулярной самоорганизации полученных соединений определяющую роль играют вторичные взаимодействия $\text{Au} \cdots \text{S}$. Условия количественной регенерации связанного золота выявлены при изучении термического поведения полученных соединений методом синхронного термического анализа; сопутствующим продуктом термолиза является HgCl_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на ИК спектрометре с Фурье-преобразованием PerkinElmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см^{-1} . Дисперсность и морфологические особенности образцов определяли методом электронной микроскопии высокого разрешения на

растровом электронном микроскопе JSM 6390LV JEOL (Япония), оснащенном системой микроанализа Oxford INCA Energy 350-Wave (Англия) с дисперсией по энергии и длинам волн. Качественное определение химического состава выполнено методом микрозонда с применением энергодисперсионного спектрометра. Термическое поведение комплексов **1** и **3** изучали методом СТА с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. 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 град/мин до 1100°C в атмосфере аргона. Масса навесок 1.828–5.424 мг. Точность измерения температуры $\pm 0.4^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ 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 комплексов проводили на приборе ПТП(М) (ОАО Химлаборприбор). Элементный анализ образцов выполнен на автоматизированном элементном анализаторе Euro EA-3000. Содержание золота в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3000 (Thermo Electron Corporation, США). Степень связывания золота из растворов (S , %) рассчитывали по формуле: $S = [(c - c_0)/c] \times 100\%$, где c – исходное, а c_0 – остаточное содержание золота в растворе.

РСА монокристаллов **1–3** выполнен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) (**1**) и 150(2) К (**2**, **3**). Сбор данных проведен по стандартной методике: φ и ω сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием программы SADABS [34]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника». В соединении **2** водородные атомы сольватных молекул воды локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены в изотропном приближе-

нии с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ при расстояниях $\text{O} \cdots \text{H} = 0.89(2) \text{ \AA}$ и $\text{H} \cdots \text{H} = 1.45(2) \text{ \AA}$. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарных ячеек проведены по программам APEX2 [34] и SAINT [34]. Расчеты по определению и уточнению структур выполнены по комплексу программ SHELXTL [34]. Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 1905389 (1), 1905390 (2) и 1905391 (3)].

Исходные натриевые соли $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNR}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали взаимодействием сероуглерода (Merck) с соответствующим циклическим N-донорным основанием, гексаметиленимином или морфолином (Aldrich), в щелочной среде [22].

$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3369, 3295, 3167, 2983, 2923, 2851, 2105, 1638, 1622, 1484, 1448, 1429, 1407, 1366, 1339, 1283, 1258, 1244, 1187, 1168, 1095, 1067, 1046, 1009, 972, 953, 904, 850, 828, 764, 736, 678, 624, 562, 530, 479, 454, 440, 408.

$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3350, 3271, 3190, 2966, 2903, 2853, 2469, 2112, 1641, 1623, 1585, 1458, 1417, 1385, 1347, 1323, 1300, 1260, 1211, 1182, 1110, 1063, 1023, 976, 894, 871, 825, 676, 634, 577, 540, 482, 443, 420, 411, 403.

Исходные дитиокарбаматные комплексы ртути(II), $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ [15] и $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$ [18], получали, как описано ранее, количественным осаждением ионов Hg^{2+} из водной фазы соответствующими дитиокарбаматами натрия, взятыми в 5%-ном избытке.³

$[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2977, 2921, 2850, 1496, 1479, 1455, 1421, 1342, 1285, 1261, 1243, 1193, 1157, 1090, 1050, 1003, 990, 975, 952, 906, 875, 847, 826, 806, 765, 746, 619, 573, 536, 514, 489, 471, 439, 420, 402.

$[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2968, 2910, 2871, 1468, 1455, 1441, 1423, 1346, 1318, 1300, 1259, 1223, 1205, 1116, 1070, 1023, 993, 900, 873, 821, 653, 555, 536, 439, 420, 411, 402.

³ Важно отметить, что, кроме собственно дитиокарбаматов ртути(II), в системах $\text{HgX}_2\text{--R}_2\text{NC(S)S--H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) могут формироваться также разнолигандные полимерные и полиядерные комплексы: $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2\text{Cl}_2]_n$ [35], $[\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_6(\text{NO}_3)_2]_n$ [36] и циклический $[\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4\text{Cl}_4]$ [36].

Общая методика синтеза комплексов 1–3.

К свежесажженным дитиокарбаматам ртути(II) массой по 100 мг приливали по 10 мл раствора AuCl_3 (в 2 М. HCl), содержащего 35.3 (1, 2) и 37.2 мг (3) золота, и перемешивали в течение 30 мин. Анализ растворов по завершении взаимодействия позволил установить, что при получении комплексов степень связывания золота из раствора в твердую фазу составила 99.9 (1, 2) и 99.7% (3). Сформировавшиеся желтые осадки отделяли фильтрованием, промывали и сушили на фильтре. Выход 98.4 (1, 2) и 98.9% (3). При подготовке монокристаллов для РСА вещество, выделенное из хемосорбционной системы $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]\text{--H}[\text{AuCl}_4]/2 \text{ М. HCl}$, растворяли в ацетоне. Из основной массы прозрачных желтых пластинчатых кристаллов комплекса 1, полученных медленным испарением растворителя, были также отобраны единичные игольчатые кристаллы соединения 2. Желтые пластинчатые кристаллы комплекса 3 были выращены из раствора в метаноле.

Трихлоромеркурат(II) бис-(*N,N*-циклогексаметилендитиокарбамато-*S,S'*)золота(III) (1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2977, 2919, 2851, 1522, 1499, 1463, 1428, 1351, 1270, 1232, 1200, 1177, 1158, 1096, 1064, 972, 959, 913, 866, 846, 819, 749, 611, 564, 511, 458, 438, 427, 420, 406. Найдено, %: С 20.7; Н 2.8; N 3.4; S 15.1. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{AuCl}_3\text{HgN}_2\text{S}_4$. Вычислено, %: С 19.72; Н 2.84; N 3.29; S 15.04.

Гексахлоридимеркурат(II) бис(морфолин-дитиокарбамато-*S,S'*)золота(III) (3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2987, 2926, 2858, 1537, 1459, 1423, 1383, 1356, 1297, 1267, 1243, 1212, 1103, 1059, 1019, 993, 878, 826, 652, 538, 456, 440, 428, 420, 411, 405. Найдено, %: С 14.7; Н 1.9; N 3.4; S 15.7. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{Hg}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_8$. Вычислено, %: С 14.50, Н 1.95, N 3.38, S 15.48.

Электронно-микроскопические исследования, определение содержания золота в растворах и регистрация энергодисперсионных спектров были выполнены в Аналитическом центре минералогическо-геохимических исследований Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН. Регистрация ИК спектров проведена в Центре коллективного пользования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kloppers L., Maree W., Oyekola O., Hangone G.* // Miner. Engin. 2016. Vol. 87. P. 54. doi 10.1016/j.mineng.2015.12.003
2. *Nieuwenhuizen P.J.* // Appl. Catal. (A). 2001. Vol. 207. N 1–2. P. 55. doi 10.1016/S0926-860X(00)00613-X
3. *Onwudiwe D.C., Ajibade P.A.* // Mater. Lett. 2011. Vol. 65. N 21–22. P. 3258. doi 10.1016/j.matlet.2011.07.012
4. *Sathiyaraj E., Thirumaran S.* // Spectrochim. Acta (A). 2012. Vol. 97. P. 575. doi 10.1016/j.saa.2012.06.052
5. *Srinivasan N., Thirumaran S.* // Superlatt. Microstruct. 2012. Vol. 51. N 6. P. 912. doi 10.1016/j.spmi.2012.03.006
6. *Nami S.A.A., Husain A., Ullah I.* // Spectrochim. Acta (A). 2014. Vol. 118. P. 380. doi 10.1016/j.saa.2013.08.064
7. *Prakasam B.A., Lahtinen M., Peuronen A., Muruganandham M., Kolehmainen E., Haapaniemi E., Sillanpää M.* // Mater. Lett. 2015. Vol. 144. P. 19. doi 10.1016/j.matlet.2014.12.128
8. *Hrubaru M., Onwudiwe D.C., Hosten E.* // J. Sulfur Chem. 2016. Vol. 37. N 1. P. 37. doi 10.1080/17415993.2015.1080707
9. *Chesman A.S.R., van Embden J., Duffy N.W., Webster N.A.S., Jasieniak J.J.* // Cryst. Growth Des. 2013. Vol. 13. P. 1712. doi 10.1021/cg4000268
10. *Ronconi L., Giovagnini L., Marzano C., Bettio F., Graziani R., Pilloni G., Fregona D.* // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44. N 6. P. 1867. doi 10.1021/ic048260v
11. *Ronconi L., Marzano C., Zanella P., Corsini M., Miolo G., Maccà C., Trevisan A., Fregona D.* // J. Med. Chem. 2006. Vol. 49. N 5. P. 1648. doi 10.1021/jm0509288
12. *Milacic V., Chen D., Ronconi L., Landis-Piwowar K.R., Fregona D., Dou Q.P.* // Cancer Res. 2006. Vol. 66. N 21. P. 10478. doi 10.1158/0008-5472.CAN-06-3017
13. *Mansour M.A., Connick W.B., Lachicotte R.J., Gysling H.J., Eisenberg R.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. N 6. P. 1329. doi 10.1021/ja973216i
14. *Han S., Jung O.-S., Lee Y.-A.* // Trans. Met. Chem. 2011. Vol. 36. N 7. P. 691. doi 10.1007/s11243-011-9521-z
15. *Иванов А.В., Корнеева Е.В., Буквецкий Б.В., Горян А.С., Анцуткин О.Н., Форилинг В.* // Коорд. хим. 2008. Т. 34. № 1. С. 61; *Ivanov A.V., Korneeva E.V., Bukvetskii B.V., Goryan A.S., Antzutkin O.N., Forsling W.* // Russ. J. Coord. Chem. 2008. Vol. 34. N 1. P. 59. doi 10.1007/s11173-008-1010-3
16. *Лосева О.В., Родина Т.А., Анцуткин О.Н., Иванов А.В.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 12. С. 2024; *Loseva O.V., Rodina T.A., Antzutkin O.N., Ivanov A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 12. P. 2540. doi 10.1134/S1070363218120149
17. *Loseva O.V., Rodina T.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V.* // Polyhedron. 2017. Vol. 134. P. 238. doi 10.1016/j.poly.2017.06.021
18. *Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В.* // Коорд. хим. 2019. Т. 45. № 1. С. 24; *Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. Vol. 45. N 1. P. 22. doi 10.1134/S1070328419010068
19. *Jotani M.M., Tan Y.S., Tiekink E.R.T.* // Z. Kristallogr. 2016. V. 231. N 7. P. 403. doi 10.1515/zkri-2016-1943
20. *Howie R.A., Tiekink E.R.T., Wardell J.L., Wardell S.M.S.V.* // J. Chem. Crystallogr. 2009. V. 39. N 4. P. 293. doi 10.1007/s10870-008-9473-0
21. *Лосева О.В., Родина Т.А., Смоленцев А.И., Иванов А.В.* // Коорд. хим. 2016. Т. 42. № 11. С. 683; *Loseva O.V., Rodina T.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. Vol. 42. N 11. P. 719. doi 10.1134/S1070328416110063
22. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
23. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
24. *Casas J.S., Sanchez A., Bravo J., Soledad G.F., Castellano E.E., Jones M.M.* // Inorg. Chim. Acta. 1989. Vol. 158. N 1. P. 119. doi 10.1016/S0020-1693(00)84021-9
25. *Ehsan M.A., Khaledi H., Tahir A.A., Ming H.N., Wijayantha K.G.U., Mazhar M.* // Thin Solid Films. 2013. Vol. 536. P. 124. doi 10.1016/j.tsf.2013.03.092
26. *Yin H., Li F., Wang D.* // J. Coord. Chem. 2007. Vol. 60. N 11. P. 1133. doi 10.1080/00958970601008846
27. *Хитрич Н.В., Сейфуллина И.И.* // Коорд. хим. 2000. Т. 26. № 11. С. 848; *Khitrach N.V., Seifullina I.I.* // Russ. J. Coord. Chem. 2000. Vol. 26. N 11. P. 798.
28. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Московск. унив., 1979. 240 с.

29. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. London: Cornell Univ. Press, 1960. 644 p.
30. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. N 3. P. 441. doi 10.1021/j100785a001
31. *Bocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. N 4. P. 687. doi 10.1021/ja00837a001
32. *Yang L., Powel D.R., Houser R.P.* // Dalton Trans. 2007. N 9. P. 955. doi 10.1039/b617136b
33. *Alcock N.W.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. Vol. 15. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0065-2792(08)60016-3
34. Bruker, APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
35. *Angeloski A., Rawal A., Bhadbhade M., Hook J.M., Schurko R.W., McDonagh A.M.* // Cryst. Growth Des. 2019. Vol. 19. N. 2 P. 1125. doi 10.1021/acs.cgd.8b01619
36. *Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Смоленцев А.И., Анцуткин О.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 4. С. 782; *Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N.* // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. N 4. P. 782. doi 10.1007/s11172-019-2486-3

Double Pseudo-Polymer Gold(III)–Mercury(II) Complexes [Au(S₂CNR₂)₂]_nX [R₂ = (CH₂)₆, (CH₂)₄O] Containing ([HgCl₃][–])_n, [HgCl₄]^{2–}, and [Hg₂Cl₆]^{2–} Anions: Chemisorption Synthesis, Principles of Supramolecular Self-Assembly and Thermal Behavior

O. V. Loseva, T. A. Rodina, and A. V. Ivanov*

*Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ryolochnyi per. 1, Blagoveschensk, 675000 Russia
e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Received April 19, 2019; revised April 19, 2019; accepted for publication May 17, 2019

New pseudo-polymer complexes of gold(III)–mercury(II) with cyclic alkylene dithiocarbamate ligands: ([Au{S₂CN(CH₂)₆}₂][HgCl₃])_n, ([Au{S₂CN(CH₂)₆}₂]₂[HgCl₄]·H₂O)_n and ([Au{S₂CN(CH₂)₄O}][Hg₂Cl₆])_n were obtained and structurally characterized. The complicated supramolecular structure of the obtained compounds is realized due to secondary non-valent Au···S interactions and includes mononuclear and binuclear cations and anions as structural units, as well as cationic and anionic polymer chains. The thermal behavior of the obtained complexes was studied by the method of simultaneous thermal analysis. The products of thermal transformations of the complexes are reduced elemental gold and HgCl₂.

Keywords: mercury(II) dithiocarbamates, chemisorption activity, gold(III)–mercury(II) dithiocarbamate-chlorido complexes, supramolecular self-organization