

ШЕСТИЯДЕРНЫЙ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИТИОКАРБАМАТ СЕРЕБРА(I) КЛАСТЕРНОГО ТИПА [Ag₆{S₂CN(CH₂)₆}₆]·2CH₂Cl₂: ПОЛУЧЕНИЕ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА (ПРОЯВЛЕНИЕ АРГЕНТОФИЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ) И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2019 г. Е. В. Корнеева^а, А. В. Иванов^{а, *}, А. В. Герасименко^б, О. В. Лосева^а,
Е. В. Новикова^а, М. А. Иванов^а

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

^б Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

Поступило в Редакцию 31 января 2019 г.

После доработки 4 февраля 2019 г.

Принято к печати 4 февраля 2019 г.

Новый циклогексаметилендитиокарбамат серебра(I) препаративно выделен в форме сольватированного шестиядерного кластера состава [Ag₆{S₂CN(CH₂)₆}₆]·2CH₂Cl₂. Строение полученного соединения охарактеризовано методами ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и синхронного термического анализа. Каждый из дитиокарбаматных лигандов выполняет μ₃-мостиковую функцию, асимметрично связывая три атома серебра. Молекулы комплекса дополнительно стабилизированы аргентофильными связями Ag–Ag (3.0204 Å), которые каждый из атомов серебра образует с двумя ближайшими соседями. Многостадийный процесс термической деструкции полученного комплекса включает десольватацию и термолитиз шестиядерного кластера с образованием Ag₂S и элементного серебра в качестве промежуточного и финального продуктов.

Ключевые слова: алкилендитиокарбаматы серебра(I), кластерные комплексы, молекулярные структуры, аргентофильные взаимодействия, термическое поведение

DOI: 10.1134/S0044460X19080158

Дитиокарбаматы и их производные находят широкое применение в самых различных областях. Дитиокарбаматные (Dtc) лиганды проявляют свойства эффективных стабилизаторов наночастиц серебра [1, 2]. Связыванием катионов Ag⁺ =NC(S)S- группами модифицированной целлюлозы (включающей также нано-Fe₃O₄) получены гибридные биокондитиокарбаматные катализаторы, характеризующиеся высокой устойчивостью [3]. Различные Dtc-комплексы серебра(I) являются удобными прекурсорами акантита (α-Ag₂S) как перспективного материала для микроэлектро-

ники [4–7]. Низкая токсичность Ag₂S и высокая устойчивость в биологических средах позволяют использовать его также в медицинских целях при создании биосовместимых нанозондов [8–10]. Кроме того, недавно нами была показана способность дитиокарбаматов серебра(I) к эффективному связыванию золота(III) из растворов AuCl₃–NaCl (5 М.) с образованием двойных ионно-полимерных комплексов Au(III)–Ag(I) [11, 12].

Относительно немногочисленные диалкилдитио(монодио)карбаматы серебра(I) формируют

три типа полиядерных структур. К первому относятся 1D-полимерные цепи с различными вариантами структурной организации, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNR}_2)]_n$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ [13, 14], C_6H_5 [15]). Второй представлен дискретными $[\text{Ag}_6]$ -кластерами общего состава $[\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{CNR}_2)_6]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ [16, 17], C_3H_7 [18], *iso*- C_3H_7 [19], C_4H_9 [20]) и $[\text{Ag}_6\{\text{S}(\text{O})\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$ [21], в которых атомы серебра образуют искаженно-октаэдрический металлоостов, а каждый из Dtc-лигандов выполняет μ_3 -мостиковую функцию. Реализация третьего структурного типа, $[\text{Ag}_{11}]$ -кластеров, обусловлена необходимостью дополнительной структурной стабилизации металлоостова центрально координированным одноатомным лигандом, что приводит к существенному повышению ядерности дитиокарбаматов серебра(I). Использование в качестве таких лигандов атомов в состоянии окисления -1 (1H^- , 2D^- [22], Cl^- [23]) позволило получить катионные кластеры общего состава $[\text{Ag}_{11}(\mu_5\text{-X})(\text{S}_2\text{CNR}_2)_9]^+$ (диалкилдитиокарбаматные лиганды, $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ [22] и C_2H_5 [23]), выполняющие структурные функции μ_2 и μ_4 (3:6) [22], а также μ_3 и μ_4 (5:4) [23]. Присутствие же в структуре центрально координированных атомов в состоянии окисления -2 (S^{2-} [24] и Se^{2-} [25]) обеспечивает формирование молекулярных кластеров общего состава $[\text{Ag}_{11}(\mu_5\text{-X})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_9]$ (μ_3 - и μ_4 -дитиокарбаматные группы в соотношении 6:3).

За единственным исключением [15], все структурно охарактеризованные к настоящему времени дитиокарбаматы серебра(I) получены на основе диалкилзамещенных лигандов. Поэтому в настоящей работе препаративно выделена и детально охарактеризована методами ИК спектро-скопии, РСА и СТА сольватированная форма нового шестиядерного кластера серебра(I), $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **1**, включающего циклические гексаметилендитиокарбаматные (HmDtc) лиганды.

При обсуждении ИК спектра комплекса **1** важно отметить наличие интенсивной полосы поглощения при 1496 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями связи C–N тиоуреидной группы. Приведенное значение занимает промежуточное положение между диапазонами частот колебаний ординарных C–N ($1250\text{--}1360 \text{ см}^{-1}$) и двойных C=N ($1640\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$) связей, что свидетельствует о

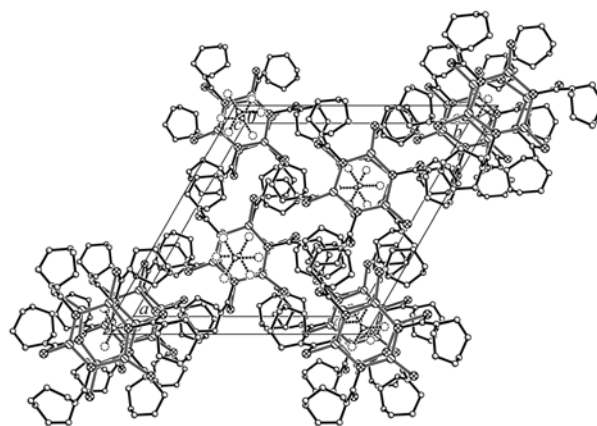


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры комплекса **1** на плоскость *ab*. Пунктирными линиями показаны разупорядоченные молекулы CH_2Cl_2 .

значительном вкладе двоевязанности в формально ординарную связь N–C(S)S в HmDtc-лигандах [5, 26]. Присутствие в ИК спектре двух полос $\nu_{\text{as}} \text{C}(\text{S})\text{S}$ (1044 см^{-1}) и $\nu_{\text{s}} \text{C}(\text{S})\text{S}$ (974 см^{-1}), в свою очередь, указывает на несимметричное связывание атомов серы HmDtc-лигандов атомами серебра. Полосы поглощения при 2922 и 2853 см^{-1} связаны с валентными колебаниями (ν_{as} и ν_{s} соответственно) метиленовых групп. Кроме того, дополнительно регистрируется слабая полоса при 994 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связей C–C в семичленном гетероцикле $\text{N}(\text{CH}_2)_6$ [27, 28].

За счет присутствия в структуре соединения **1** сольватных молекул CH_2Cl_2 , ИК спектр также включает полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями полярных связей углерод-хлор: $\nu_{\text{as}} (\text{C}-\text{Cl})$ 733 см^{-1} (высокой интенсивности) и $\nu_{\text{s}} (\text{C}-\text{Cl})$ 700 см^{-1} [28]. В сравнении с соответствующими полосами в ИК спектрах индивидуального хлористого метилена¹ [$\nu_{\text{as}} (\text{C}-\text{Cl})$ 746 см^{-1} и $\nu_{\text{s}} (\text{C}-\text{Cl})$ 706 см^{-1}], обсуждаемые полосы **1** характеризуются некоторым смещением в низкочастотную область, что может объясняться межмолекулярными взаимодействиями сольватных молекул CH_2Cl_2 с комплексом серебра(I). При этом нужно отметить, что в ИК спектре несольватированной формы комплекса $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$, полученной взаимодействием $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ с

¹ Для CH_2Cl_2 регистрация ИК спектра проведена в тонком слое, заключенном между двумя пластинками из КВг [29].

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

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{42}H_{72}Ag_6N_6S_{12} \cdot 2(CH_2Cl_2)$
M	1862.85
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$R\bar{3}$
a , Å	18.5361(8)
c , Å	16.7553(7)
V , Å ³	4985.6(4)
Z	3
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.861
μ , мм ⁻¹	2.306
$F(000)$	2772
Размер кристалла, мм	0.16×0.25×0.27
Область сбора данных по θ , град	1.76–28.77
Интервалы индексов отражений	$-24 \leq h \leq 23$, $-24 \leq k \leq 23$, $-22 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	19662
Независимых отражений	2768
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2557
Переменных уточнения	112
GOOF	1.057
R -Факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0265$, $wR_2 = 0.0714$
R -Факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0291$, $wR_2 = 0.0731$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.917/1.152

раствором $AgNO_3$, вышеприведенные полосы поглощения от CH_2Cl_2 отсутствуют.

Структурная организация комплекса 1 установлена методом РСА. В состав элементарной ячейки входят три формульные единицы $[Ag_6\{S_2CN(CH_2)_6\}_6] \cdot 2CH_2Cl_2$ (табл. 1, рис. 1). Каждая молекула $[Ag_6\{S_2CN(CH_2)_6\}_6]$ включает по шесть структурно эквивалентных атомов серебра и HmDtc-лигандов. Дитиокарбаматные лиганды выполняют μ_3 -мостиковую структурную функцию, участвуя в связывании трех атомов се-

ребра (рис. 2). При этом наиболее прочную связь S^1-Ag^1 (2.4769 Å) образует атом серы, связанный с единственным атомом серебра; тогда как другой (атом S^{2b}) взаимодействует с двумя металлическими центрами, формируя две неэквивалентные, менее прочные связи: $S^{2b}-Ag^{1b}$ (2.5105 Å) и $S^{2b}-Ag^{1c}$ (2.5466 Å). Таким образом, по совокупности каждый атом серебра оказывается в тройном окружении атомов серы ($S^1 + 2S^2$). Взаимное расположение атомов координационного узла $[AgS_3]$ не вполне копланарно, поскольку сумма углов $SAgS$ при атоме серебра на 3.564° отклоняется от 360° .

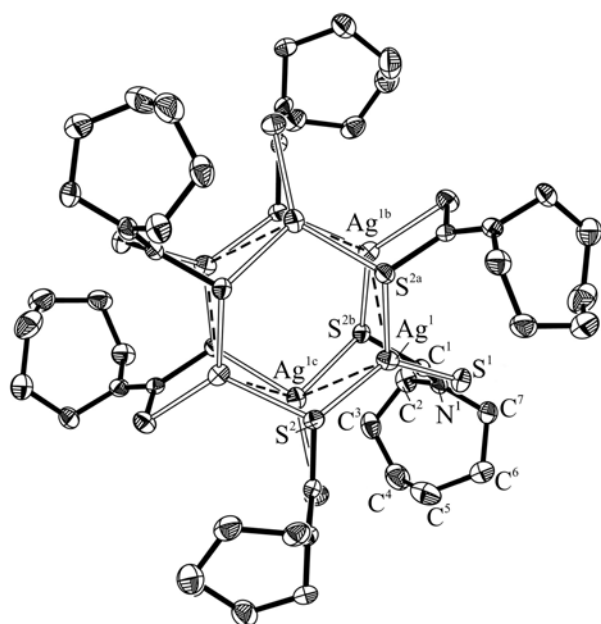


Рис. 2. Молекулярная структура $[Ag_6\{S_2CN(CH_2)_6\}_6]$. Пунктирными линиями обозначены аргентофильные связи.

Формально в обсуждаемой молекуле можно выделить два шестичленных металлоцикла $[Ag_3S_3]$ (в конформации *кресло*: углы $SAgS$ 94.673° и $AgSAg$ 104.049°), построенных чередующимися атомами серебра и серы (S^2). Металлоциклы $S[Ag_2S_2]Ag$ характеризуются единообразной пространственной ориентацией, которая сочетается с антипараллельной направленностью их длинных осей $S-Ag$. Поэтому ближайшими противоположными атомами в соседних циклах являются атомы серебра и серы, короткое расстояние между которыми указывает на существование вторичных взаимодействий $Ag^1 \dots S^{2b}$ 3.1549 \AA ; для сравнения, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов: 3.52 \AA [30, 31]. Концепция вторичных связей была предложена для описания взаимодействий невалентного типа между атомами на расстояниях сопоставимых с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [32].

В отличие от атомов серы μ_2-S^2 в составе металлоциклов $[Ag_3S_3]$, атомы S^1 выполняют существенно иную структурную функцию, участвуя в объединении циклов в шестиядерную молекулу $[Ag_6\{S_2CN(CH_2)_6\}_6]$ (рис. 2). Свой вклад в общую структурную стабилизацию обсуждаемой молекулы вносят также симметричные аргентофильные связи $Ag-Ag$ (3.0204 \AA), которые каждый атом

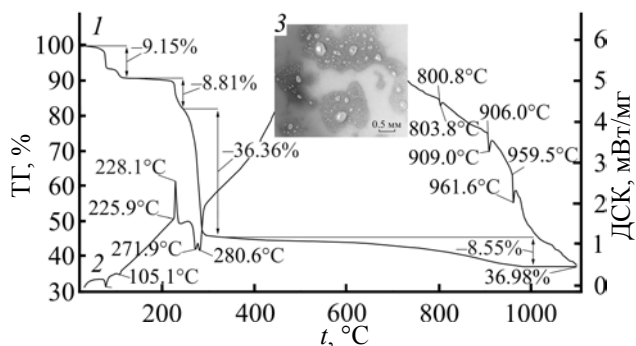


Рис. 3. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) комплекса 1. Увеличенный фрагмент дна тигля после завершения термолиза (3).

серебра образует с двумя своими ближайшими соседями во втором металлоцикле (рис. 2). Это значение хорошо согласуется с удвоенным эмпирическим ковалентным радиусом атома серебра 3.06 \AA [33] и лишь незначительно превышает расстояние между атомами в металлическом серебре, 2.886 \AA [34]. Реализация аргентофильных взаимодействий в обсуждаемом шестиядерном кластере приводит к выходу каждого из атомов серебра из среднеквадратичной плоскости трех координированных атомов серы на 0.264 \AA в направлении равнодействующей двух сил, обусловленных симметричными связями $Ag-Ag$. Металлический каркас в $[Ag_6]$ -кластере 1 может быть аппроксимирован искаженным октаэдром, что ранее отмечалось нами и для шестиядерного комплекса состава $[Ag_6\{S_2P(O-sec-C_4H_9)_2\}_6]$, включающего ди-*втор*-бутилдитиофосфатный лиганд [35]. В кристаллической решетке обсуждаемого комплекса 1 внешнесферные сольватные молекулы CH_2Cl_2 локализованы в объеме между дискретными молекулами $[Ag_6\{S_2CN(CH_2)_6\}_6]$ (рис. 1).

Рассмотрим строение HmDtc-лиганда более подробно. Для связи $N-C(S)S$ (1.335 \AA) в дитиокарбаматной группе характерна значительно меньшая длина в сравнении со связями $N-CH_2$ в семичленном гетероцикле $-N(CH_2)_6$: 1.465 \AA и 1.474 \AA . При этом взаимное расположение атомов в структурном фрагменте C_2NCS_2 близко к копланарному (см. значения торсионных углов $SCNC$ в табл. 2); наибольшее отклонение от плоскости обнаружи-

Таблица 2. Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структуре комплекса **1**

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Ag ¹ -S ¹	2.4769(5)	N ¹ -C ¹	1.335(2)
Ag ¹ -S ²	2.5105(5)	N ¹ -C ²	1.474(3)
Ag ¹ -S ^{2a}	2.5466(4)	N ¹ -C ⁷	1.465(2)
Ag ^{1b} -S ^{2b}	2.5105(5)	C ² -C ³	1.524(3)
Ag ^{1c} -S ^{2b}	2.5466(4)	C ³ -C ⁴	1.519(3)
Ag ¹ -Ag ^{1b}	3.0204(2)	C ⁴ -C ⁵	1.496(4)
Ag ¹ -Ag ^{1c}	3.0204(2)	C ⁵ -C ⁶	1.535(4)
Ag ¹ Ч	3.1549(5)	C ⁶ -C ⁷	1.531(3)
Ag ^{1b} Ч	3.1549(5)	C ¹ ¹ -C ⁸	1.813(4)
C ¹ -S ¹	1.7124(18)	C ⁸ -C ¹ ^e	1.813(4)
C ¹ -S ^{2b}	1.7499(15)	C ⁸ -C ¹ ^f	1.813(4)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
C ¹ S ¹ Ag ¹	97.58(5)	S ¹ C ¹ N ¹	120.53(12)
C ¹ S ^{2b} Ag ^{1b}	109.45(6)	S ^{2b} C ¹ N ¹	117.79(13)
C ¹ S ^{2b} Ag ^{1c}	103.83(6)	C ¹ N ¹ C ²	122.81(14)
S ¹ Ag ¹ S ²	135.180(16)	C ¹ N ¹ C ⁷	122.11(16)
S ¹ Ag ¹ S ^{2a}	126.583(17)	C ² N ¹ C ⁷	114.52(15)
S ² Ag ¹ S ^{2a}	94.673(19)	N ¹ C ² C ³	111.05(17)
Ag ¹ S ² Ag ^{1d}	104.049(17)	C ² C ³ C ⁴	114.51(18)
Ag ^{1b} S ^{2b} Ag ^{1c}	104.049(17)	C ³ C ⁴ C ⁵	114.8(2)
S ¹ Ag ¹ Ag ^{1b}	87.885(13)	C ⁴ C ⁵ C ⁶	115.8(2)
S ¹ Ag ¹ Ag ^{1c}	93.938(14)	C ⁵ C ⁶ C ⁷	116.03(17)
S ² Ag ¹ Ag ^{1b}	127.634(9)	N ¹ C ⁷ C ⁶	113.65(17)
S ² Ag ¹ Ag ^{1c}	68.849(11)	C ¹ ¹ C ⁸ C ¹ ^e	103.7(3)
Ag ^{1b} Ag ¹ Ag ^{1c}	82.585(7)	C ¹ ¹ C ⁸ C ¹ ^f	103.7(3)
S ¹ C ¹ S ^{2b}	121.68(10)	C ¹ ^e C ⁸ C ¹ ^f	103.7(3)
Угол	ϕ	Угол	ϕ
S ¹ C ¹ N ¹ C ²	-172.3(1)	S ² C ¹ N ¹ C ²	8.4(2)
S ¹ C ¹ N ¹ C ⁷	-1.4(3)	S ² C ¹ N ¹ C ⁷	179.3(1)

Преобразования симметрии: ^a $-y, x - y, z$; ^b $x - y, x, -z + 2$; ^c $y, -x + y, -z + 2$; ^d $-x + y, -x, z$; ^e $-y + 1, x - y, z$; ^f $-x + y + 1, -x + 1, z$.

ваает атом С². Оба эти обстоятельства указывают на частично двойной характер связи N-C(S)S за счет примешивания sp^2 - к sp^3 -гибридному состоянию атомов азота и углерода вследствие проявления мезомерного эффекта. Семичленные гетероциклические фрагменты N(CH₂)₆ могут быть аппроксимированы конформацией скошенного кресла [36, 37].

Термическое поведение соединения **1** изучено методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК (рис. 3, 1, 2). Низкотемпературный участок кривой ТГ (~30–122°C) представлен двумя ступенями потери массы в 6.49 и 2.67%, что в сумме (9.15%) соответствует десольватации комплекса с потерей двух молекул CH₂Cl₂ (расчетное значение 9.12%). В обсуждаемом температурном интервале кривая ДСК вклю-

чает два последовательных эндозффекта с экстремумами при 77.2 и 105.1°C (экстраполированные температуры процессов 73.8 и 100.2°C), каждый из которых проецируется на соответствующую ступень потери массы кривой ТГ.

Основная потеря массы (45.17%), обусловленная термоллизом десольватированного комплекса, приходится на крутопадающий участок кривой ТГ в относительно узком температурном интервале (~210–320°C). Точка перегиба при 245.0°C разделяет обсуждаемый участок на две ступени. Потеря массы на первой ступени, до точки перегиба, (8.81%) соответствует представлению о дефрагментации периферической части двух HmDtc-лигандов комплекса серебра(I) с отщеплением алкиленовых фрагментов (=CH-CH₂-CH₂)₂

(расч. 8.82%). Вторая ступень, после точки перегиба, отражает основной этап термоллиза, связанный с образованием Ag_2S . Соответствующий участок кривой ДСК фиксирует три тепловых эффекта (экзоэффект с экстремумом при 228.1°C и экстраполированной температурой 225.9°C , а также два близко лежащих эндоэффекта при 271.9 и 280.6°C), что указывает на сложный характер протекания термоллиза. При нагревании образца **1** в стеклянном капилляре плавление с разложением (отмечается интенсивное газовыделение) установлено в диапазоне $224\text{--}226^\circ\text{C}$.

Необходимо отметить, что по завершении термоллиза соединения **1** при 320°C масса остатка (45.53%) заметно превышает расчетное значение для Ag_2S (39.91%). Однако к этому моменту остаточная масса не стабилизирована и последующий участок кривой ТГ демонстрирует ее плавное снижение (с последующим разложением Ag_2S и восстановлением серебра(I) до элементного состояния). Остаточная масса при 1100°C (36.98%) на 2.24% превышает теоретически рассчитанную массу восстановленного Ag (34.74%). При вскрытии тигля обнаружены мелкие шарики металлического серебра в обрамлении серо-коричневых пятен элементного углерода (рис. 3, 3). Выделение углерода при проведении термоллиза дитиокарбаматов серебра(I) в инертной атмосфере отмечалось ранее и в работе [7]. Таким образом, началу разложения Ag_2S соответствует температура (769.5°C), при которой остаточная масса уменьшается до 42.15% ($39.91\% + 2.24\%$). На кривой ДСК (рис. 3, 2) процесс разложения Ag_2S отражает эндоэффект при 803.8°C , что согласуется с данными работы [38]. Последующие два эндоэффекта при 909.0 и 961.6°C (экстраполированные температуры 906.0 и 959.5°C) обусловлены плавлением обогащенного серебром Ag_2S [39] и восстановленного металлического серебра соответственно.

Таким образом, новый циклогексаметилендитиокарбамат серебра(I) получен в форме сольватированного шестиядерного кластера состава $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, охарактеризованного методами ИК спектроскопии, РСА и СТА. В дискретной молекуле $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$ структурно эквивалентные HmDtc лиганды выполняют μ_3 -мостиковую функцию, участвуя в асимметрич-

ном связывании трех атомов серебра, которые, в свою очередь, находятся в тройном окружении атомов серы. Дополнительный вклад в общую структурную стабилизацию комплекса вносит аргентофильное взаимодействие: каждый из атомов серебра образует симметричные связи $\text{Ag}\text{--}\text{Ag}$ с двумя ближайшими соседями. Исследованиями термического поведения полученного комплекса установлены стадии термоллиза; Ag_2S и восстановленное элементное серебро идентифицированы в качестве промежуточного и финального продуктов термоллиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры комплексов в таблетках с KBr регистрировали на интерференционном ИК спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-1201 в диапазоне частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Управление прибором и обработку спектров осуществляли по программе FSPEC (версия 4.0.0.2 для Windows, ООО «Мониторинг», Россия).

Рентгеноструктурный анализ монокристалла **1** призматической формы выполнен на дифрактометре Smart APEX2 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор) при $170(2)\text{ К}$. Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по эквивалентным отражениям. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении не водородных атомов. Атом Cl^1 в разупорядоченной молекуле дихлорметана уточнен с коэффициентом заселенности 0.66667. Положения атомов водорода молекул CH_2Cl_2 локализованы не были и в уточнении не участвовали. Остальные водородные атомы помещены в геометрически вычисленные позиции и уточнены в модели *наездника*. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам APEX2 [40] и SAINT [41]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [42]. Координаты атомов, длины связей и углы для комплекса **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1886475). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, длины связей и углы – в табл. 2.

Термическое поведение комплекса **1** изучали методом СТА с одновременной регистрацией кри-

вых 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 град/мин до 1100°C в атмосфере аргона. Масса навесок 2.270–7.322 мг; точность измерения температуры $\pm 0.7^\circ\text{C}$, 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 температуры плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО «Химлаборприбор»).

Циклогексаметилендитиокарбамат натрия получали взаимодействием сероуглерода (Merck) с гексаметиленимином (Aldrich) в щелочной среде [26]. ИК спектр (KBr) ν , cm^{-1} : 3369, 2980, 2934, 2852, 2104, 1640, 1625, 1485, 1449, 1429, 1410, 1366, 1283, 1269, 1259, 1245, 1188, 1170, 1096, 1047, 1009, 975, 954, 905, 851, 764, 681, 623, 568, 539, 492, 455 [43].

Биядерный дитиокарбамат цинка состава $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ получали осаждением катионов Zn^{2+} из водной фазы раствором гексаметилендитиокарбамата натрия [44]. ИК спектр (KBr) ν , cm^{-1} : 2925, 2853, 1500, 1484, 1454, 1450, 1428, 1367, 1347, 1288, 1267, 1244, 1196, 1177, 1163, 1094, 1056, 1003, 981, 958, 902, 875, 850, 826, 807, 749, 622, 575, 474 [43].

Циклогексаметилендитиокарбамат серебра(I). К 100 мг (0.1207 ммоль) комплекса цинка приливали 10 мл водного раствора AgNO_3 , содержащего 52.1 мг (0.4829 ммоль) серебра. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. В процессе реакции белый творожистый осадок комплекса цинка постепенно изменял цвет на желтый с зеленоватым оттенком. Остаточное содержание серебра в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса Hitachi модель 180–50. Степень связывания серебра составила 99.5%. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при комнатной температуре на фильтре. Выход 85.7%.

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2923, 2853, 1634, 1494, 1424, 1383, 1364, 1268, 1243, 1195, 1159, 1092, 1057, 995, 973, 937, 906, 846, 744, 616, 571, 460.

Для дифрактометрического эксперимента прозрачные зеленовато-желтые призматические кристаллы сольтированной формы **гексакис(μ_3 -N,N-циклогексаметилендитиокарбамато-S,S,S')октаэдрогексасеребра(I)** $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **1** были получены медленной кристаллизацией из раствора в смеси толуол–хлористый метилен (1:1) при комнатной температуре. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2922, 2853, 1654, 1496, 1445, 1419, 1384, 1367, 1352, 1285, 1265, 1244, 1195, 1159, 1092, 1055, 1044, 1005, 994, 974, 942, 903, 847, 762, 733, 700, 623, 572, 536, 493, 458.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tong M.C., Chen W., Sun J., Ghosh D., Chen S. // J. Phys. Chem. (B). 2006. Vol. 110. N 39. P. 19238. doi 10.1021/jp0631174
2. Reynoso-García P.J., Güizado-Rodríguez M., Barba V., Ramos-Ortiz G., Martínez-Gutiérrez H. // Adv. Condens. Matter Phys. 2018. Vol. 2018. P. 1. doi 10.1155/2018/4376051
3. Sabaqian S., Nemati F., Nahzomi H.T., Heravi M.M. // Carbohydr. Polym. 2018. Vol. 184. P. 221. doi 10.1016/j.carbpol.2017.12.045
4. Hussain S.T., Bakar S.A., Saima B.B., Muhammad B. // Appl. Surf. Sci. 2012. Vol. 258. P. 9610. doi 10.1016/j.apsusc.2012.05.157
5. 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
6. Mothes R., Petzold H., Jakob A., Ruffer T., Lang H. // Inorg. Chim. Acta. 2015. Vol. 429. P. 227. doi 10.1016/j.ica.2015.02.008
7. Mothes R., Jakob A., Waechter T., Schulz S.E., Gessner T., Lang H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 2015. N 10. P. 1726. doi 10.1002/ejic.201403182
8. Zhang Y., Hong G., Zhang Y., Chen G., Li F., Dai H., Wang Q. // ACS Nano. 2012. Vol. 6. N 5. P. 3695. doi 10.1021/nn301218z
9. Zhang Y., Zhang Y., Hong G., He W., Zhou K., Yang K., Li F., Chen G., Liu Z., Dai H., Wang Q. // Biomaterials. 2013. Vol. 34. N 14. P. 3639. doi 10.1016/j.biomaterials.2013.01.089

10. *Li C., Zhang Y., Wang M., Zhang Y., Chen G., Li L., Wu D., Wang Q.* // *Biomaterials*. 2014. Vol. 35. N 1. P. 393. doi 10.1016/j.biomaterials.2013.10.010
11. *Корнеева Е.В., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В.* // *ЖОХ*. 2018. Т. 88. № 8. С. 1361; *Korneeva E.V., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 8. P. 1681. doi 10.1134/S1070363218080200
12. *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.* 2019. Vol. 68. N 1. P. 40. doi 10.1007/s11172-019-2413-7
13. *Anacker-Eickhoff H., Hesse R., Jennische P., Wahlberg A.* // *Acta Chem. Scand. (A)*. 1982. Vol. 36. N 3. P. 251. doi 10.3891/acta.chem.scand.36a-0251
14. *Song Y.-W., Yu Z., Zhang Q.-F.* // *Acta Crystallogr. (C)*. 2006. Vol. 62. N 5. P. m214. doi 10.1107/S0108270106006688
15. *Yin X., Xie M.-B., Zhang W.-G., Fan J.* // *Acta Crystallogr. (E)*. 2007. Vol. 63. N 9. P. m2273. doi 10.1107/S1600536807035180
16. *Hesse R.* // *Acta Crystallogr.* 1960. Vol. 13. N 12. P. 1025. doi 10.1107/S0365110X60002430
17. *Yamaguchi H., Kido A., Uechi T., Yasukouchi K.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1976. Vol. 49. N 5. P. 1271. doi 10.1246/bcsj.49.1271
18. *Hesse R., Nilson L.* // *Acta Chem. Scand.* 1969. Vol. 23. N 3. P. 825. doi 10.3891/acta.chem.scand.23-0825
19. *Yin X., Xie M.-B., Zhang W.-G., Fan J., Zeller M.* // *Acta Crystallogr. (E)*. 2007. Vol. 63. N 8. P. m2063. doi 10.1107/S1600536807031431
20. *Zhang W.-G., Zhong Y., Tan M.Y., Liu W.-S., Su C.-Y.* // *Chin. J. Chem.* 2002. Vol. 20. N 5. P. 420. doi 10.1002/cjoc.20020200503
21. *Jennische P., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand.* 1971. Vol. 25. N 2. P. 423. doi 10.3891/acta.chem.scand.25-0423
22. *Liu C.W., Liao P.-K., Fang C.-S., Saillard J.-Y., Kahlal S., Wang J.-C.* // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. N 20. P. 5831. doi 10.1039/c1cc10168d
23. *Wang Y., Shi Y.-F., Zou X.-C., Li X.-B., Peng Y., He Y.-C.* // *Polyhedron* 2019. Vol. 157. P. 321. doi 10.1016/j.poly.2018.10.006
24. *Huang Z., Lei X., Hong M., Liu H.* // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31. N 13. P. 2990. doi 10.1021/ic00039a060
25. *Zhang Q.F., Cao R., Hong M.C., Su W.P., Liu H.Q.* // *Inorg. Chim. Acta* 1998. Vol. 277. N 2. P. 171. doi 10.1016/S0020-1693(97)06148-3
26. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
27. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1979, 240 с.
28. *Гремлик Г.У.* Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений. М.: ООО «Брукер Оптик», 2002. 93 с.
29. *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2006. 683 с.
30. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68. N 3. P. 441. doi 10.1021/j100785a001
31. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1966. Vol. 70. N 9. P. 3006. doi 10.1021/j100881a503
32. *Alcock N.W.* // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1972. Vol. 15. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0065-2792(08)60016-3
33. *Winter M.* WebElements Periodic Table of the Elements. <http://www.webelements.com> (accessed January 2010).
34. *Greenwood N. N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. Oxford: Pergamon Press, 1989. 1542 p.
35. *Иванов А.В., Зинкин С.А., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н., Форшлинг В.* // *Коорд. хим.* 2007. Т. 33. № 1. С. 22; *Ivanov A.V., Zinkin S.A., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N., Forsling W.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2007. Vol. 33. N 1. P. 20. doi 10.1134/S1070328407010046
36. *Vocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. N 4. P. 687. doi 10.1021/ja00837a001
37. *Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A.* // *J. Cryst. Mol. Struct.* 1980. Vol. 10. N 1–2. P. 11. doi 10.1007/BF01209549
38. *Martínez-Castañón G.A., Sánchez-Loredo M.G., Dorantes H.J., Martínez-Mendoza J.R., Ortega-Zarzosa G., Ruiz F.* // *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. N 4. P. 529. doi 10.1016/j.matlet.2004.10.043
39. *Kracek F.C.* // *Trans. Am. Geophys. Union.* 1946. Vol. 27. N 3. P. 364. doi 10.1029/TR027i003p00364
40. Bruker, APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2010.
41. Bruker, SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2010.
42. *Sheldrick G. M.* // *Acta Crystallogr. (A)*. 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
43. *Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Луценко И.А., Корнеева Е.В., Герасименко А.В., Смоленцев А.И.* // *Коорд. хим.* 2018. Т. 44. № 5. С. 303; *Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V., Lutsenko I.A., Korneeva E.V., Gerasimenko A.V., Smolentsev A.I.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. Vol. 44. N 10. P. 604. doi 10.1134/S107032841810007X
44. *Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Герасименко А.В., Форшлинг В.* // *ЖНХ*. 2003. Т. 48. № 1. С. 52; *Ivanov A.V., Ivakhnenko E.V., Gerasimenko A.V., Forsling W.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2003. Vol. 48. N 1. P. 45.

Hexanuclear Silver(I) Hexamethylene Dithiocarbamate Cluster [Ag₆{S₂CN(CH₂)₆}₆]·2CH₂Cl₂: Synthesis, Molecular Structure (Manifestation of Argentophilic Interaction) and Thermal Behavior

E. V. Korneeva^a, A. V. Ivanov^{a, *}, A. V. Gerasimenko^b, O. V. Loseva^a,
E. V. Novikova^a, and M. A. Ivanov^a

^a Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
per. Ryolochnyi 1, 675000 Blagoveschensk, Russia

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

^b Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

Received January 31, 2019; revised February 4, 2019; accepted February 4, 2019

A new silver(I) cyclohexamethylene dithiocarbamate was isolated in the form of a six-nuclear solvated cluster [Ag₆{S₂CN(CH₂)₆}₆]·2CH₂Cl₂. Structure of the obtained compound was characterized by IR spectroscopy, X-ray diffraction and simultaneous thermal analysis methods. Each of the dithiocarbamate ligands has a μ₃-bridge function, asymmetrically linking three silver atoms. The molecules of the complex are additionally stabilized by argentophilic Ag–Ag bonds (3.0204 Å), which each of the silver atoms forms with two nearest neighbors. The multistage thermal decomposition process of the resulting complex includes desolvation and thermolysis of a six-nuclear cluster with the formation of Ag₂S and elemental silver as an intermediate and final product.

Keywords: silver(I) alkylene dithiocarbamates, cluster complexes, molecular structures, argentophilic interactions, thermal behavior