

ПОЛУЧЕНИЕ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ (ПОСТРОЕНИЕ 2D-ПСЕВДОПОЛИМЕРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ), СР/MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВОЙНОГО Au(III)–Hg(II) КОМПЛЕКСА $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$

© 2022 г. О. В. Лосева^a, Т. А. Родина^b, М. А. Иванов^a, О. А. Бредюк^a,
А. И. Смоленцев^c, А. В. Иванов^{a,*}

^a Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пер. Релочный 1, Благовещенск, 675000 Россия

^b Амурский государственный университет, Благовещенск, 675029 Россия

^c Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступило в редакцию 2 марта 2022 г.

После доработки 2 марта 2022 г.

Принято к печати 24 марта 2022 г.

Хемосорбционное связывание золота(III) N,N-диизобутилдитиокарбаматом ртути(II) из раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в 2 М. HCl сопровождается полным перераспределением лигандов между координационными сферами металлов, что приводит к формированию соединения $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$, относящегося к двойным комплексным солям. По данным РСА, взаимное связывание ионных структурных единиц за счет вторичных взаимодействий невалентного типа ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$) способствует образованию супрамолекулярной 2D-псевдополимерной структуры комплекса. Термолиз полученного комплекса изучен методом синхронного термического анализа (СТА).

Ключевые слова: двойные комплексные соли, дитиокарбаматно-хлоридный комплекс золота(III)–ртути(II), супрамолекулярная самоорганизация, вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$, твердотельный СР/MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N), термолиз

DOI: 10.31857/S0044460X22060154, EDN: CNSATG

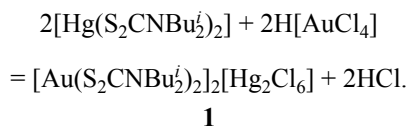
Координационные соединения ртути(II), включающие атом серы, проявляют ряд важных в практическом отношении свойств. Они привлекают внимание исследователей [1–12] в связи с возможностью их применения в медицине в качестве перспективных антибактериальных и противоопухолевых агентов, благодаря цитотоксической и антибиотической активности по отношению к патогенным микроорганизмам и микробным био-

пленкам [1]. Комплексы ртути(II) с тиолигандами обнаруживают свойства эффективных ингибиторов ферментов ряда сериновых эстераз, что определяет возможность их использования в лечении болезни Альцгеймера [2, 3]. Люминесцентные и оптические свойства дитиокарбаматных комплексов ртути(II) указывают на потенциал применения в производстве элементов солнечных батарей и светодиодных материалов [4, 5]. Дитиокарбаматы

ртути(II) – удобные прекурсоры при получении нанокристаллических сульфидов и сульфидных пленок (методами термохимии) для полупроводниковой промышленности (фотоэлектрические и ультразвуковые преобразователи, датчики изображения, катализаторы и др.) [6–9]. Образование хелатных комплексов ртути(II) с дитиокарбаматными лигандами используется при количественном определении ионов Hg^{2+} (включая следовые концентрации [10]), а также лежит в основе работы сенсорных систем для обнаружения ртути(II) [11]. Дитиореагенты, эффективно связывающие ртуть, могут использоваться при детоксикации ртутных загрязнений [12].

Ранее было установлено, что N,N-диалкил(алкилен)дитиокарбаматы ртути(II) могут эффективно концентрировать золото(III) из растворов с образованием ионных комплексов Au(III)-Hg(II) нескольких структурных типов [13–17]. Для всех полученных соединений характерна сложная супрамолекулярная организация, возникающая за счет объединения структурных субъединиц вторичными связями невалентного типа. В продолжение этих исследований нами установлена способность бис(N,N-диизобутилдитиокарбамато)ртути(II) к хемосорбционному связыванию золота(III) из кислых растворов, препаративно выделена форма его связывания, которая была химически идентифицирована (CP/MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N), а также охарактеризована структурно (РСА) и термически (СТА).

Хемосорбционное связывание золота(III) из раствора осадком бис[(N,N-диизобутилдитиокарбамато)ртути(II)] сопровождается полным перераспределением лигандов между координационными сферами ртути(II) и золота(III) без выделения каких-либо побочных продуктов в раствор, в результате чего образуется двойной комплекс Au(III)-Hg(II) ионного типа.



Двойной псевдополимерный комплекс **1** препаративно выделен из хемосорбционной системы $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]_2\text{-H}[\text{AuCl}_4]/2 \text{ M. HCl}$ в качестве основной формы связывания золота из раствора

в твердую фазу. В спектре CP/MAS ЯМР ^{13}C комплекса **1** лиганды Bu_2Dtc представлены резонансными сигналами групп $>\text{NC(S)S-}$, $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH-}$ и $-\text{CH}_3$. Наиболее информативные в структурном отношении дитиокарбаматные группы обнаруживают два (1:1) сигнала ^{13}C при 197.9 и 191.3 м. д., что указывает на присутствие двух неэквивалентных лигандов в структуре комплекса. Важно отметить, что приведенные значения лежат в диапазоне химических сдвигов ^{13}C (200.4–190.5 м. д.), характеризующих лиганды Bu_2Dtc , связанные с золотом(III). Это согласуется с данными CP/MAS ЯМР ^{13}C двойных комплексов Au(III)-M ($\text{M} - \text{Zn}$ [18], Ag(I) [19]). В спектре CP/MAS ЯМР ^{15}N также присутствуют два (~1:1) резонансных сигнала групп $>\text{NC(S)S-}$ при 158.4 и 146.7 м. д., которые независимым образом подтверждают отмеченную неэквивалентность. Приведенные данные указывают на реализацию одной из двух альтернативных структурных ситуаций: формирование нецентросимметричного катиона $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]^+$, включающего два неравноценных лиганда, или образование двух неэквивалентных центросимметричных катионов золота(III).

В исследуемом поликристаллическом образце комплекса **1** гетероядерный CP/MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) позволил выявить присутствие примеси по двум (1:1) слабоинтенсивным сигналам ядер ^{13}C при 197.3 и 194.8 м. д. от лигандов Bu_2Dtc в составе внутренней сферы золота(III), которым в спектре ЯМР ^{15}N также соответствуют два резонансных сигнала при 152.0 и 145.2 м. д. Кроме того, отмечены также сигналы ^{15}N при 5.3 и 4.7 м. д. от неэквивалентных катионов диалкиламмония $[\text{Bu}_2\text{NH}_2]^+$. Это позволяет предположить для соединения примеси состав $[\text{Bu}_2\text{NH}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2][\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$. Ранее установлено, что подобные ионные комплексы характерны не только для ртути(II) [17], но также для кадмия [20] и цинка [21].

Структурная организация комплекса **1** установлена прямым методом РСА. Элементарная ячейка включает 4 формульные единицы (рис. 1, табл. 1). Как и ожидалось из данных CP/MAS ЯМР (^{13}C и ^{15}N), катионная часть исследуемого соединения представлена двумя структурно-неэквивалентными центросимметричными комплексными ионами золота(III) $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]^+$ с атомом Au^{I} (A) и с атомом Au^{II} (B); противоион – биядерный

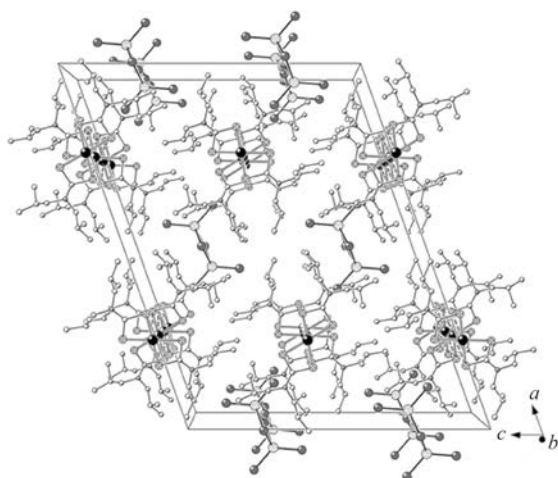


Рис. 1. Упаковка структурных единиц в кристалле $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2][\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ **1** (проекция на плоскость ac). Атомы водорода в лигандах Bu_2Dtc не приведены.

анион $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (рис. 2). Неэквивалентные катионы **A** и **B**, демонстрирующие высокую степень структурного подобия, различаются длинами связей, а также валентными и торсионными углами (табл. 2), что позволяет отнести их к конформационным изомерам.

В изомерных катионах золота(III) координация дитиокарбаматных лигандов близка к изобидентатной: длина связей Au-S лежит в узком интервале 2.3240–2.3352 Å (табл. 2). В составе неэквивалентных лигандов Bu_2Dtc группировки C_2NCS_2 обнаруживают особенности строения, обусловленные близким к sp^2 -гибридному состоянию атомов азота и углерода в группе Dtc: расположение атомов практически копланарно (значимое отклонение от плоскости обнаруживает только атом C^2 в катионе **A**; см. величины торсионных углов SCNC

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2][\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ **1**

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{Hg}_2\text{N}_4\text{S}_8$
M	1825.26
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	$C2/c$
a , Å	31.4939(14)
b , Å	7.9715(3)
c , Å	24.5370(10)
α , град	90.00
β , град	109.635(2)
γ , град	90.00
V , Å ³	5801.9(4)
Z	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	2.090
μ , мм ⁻¹	10.911
$F(000)$	3456
Размер кристалла, мм	$0.45 \times 0.12 \times 0.05$
Область сбора данных по θ , град	3.90–27.53
Интервалы индексов отражений	$-40 \leq h \leq 40, -6 \leq k \leq 10, -31 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	16853
Независимых отражений	6629 ($R_{\text{int}} 0.0327$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5121
Переменных уточнения	274
$GOOF$	1.008
R -Факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 0.0286, wR_2 0.0510$
R -Факторы по всем отражениям	$R_1 0.0454, wR_2 0.0542$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-1.232/1.334

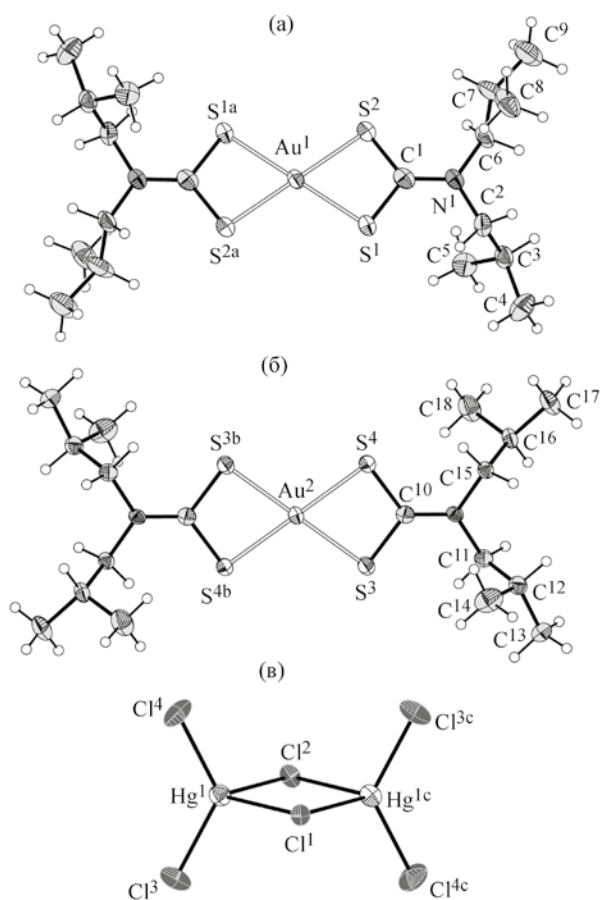


Рис. 2. Структура двух центросимметричных катионов $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu}_2)_2]^+$ **A** (а), **B** (б) и биядерного аниона $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (в). Эллипсоиды 50%-ной вероятности. Симметрические преобразования: а) $1/2 - x, 1/2 - y, -z$; б) $1/2 - x, 3/2 - y, -z$; в) $1 - x, y, 1/2 - z$.

в табл. 2), связи N–C(S)S (1.312, 1.292 Å) существенно короче связей N–CH₂ (1.463–1.480 Å).

Координация дитиокарбаматных лигандов приводит к образованию двух четырехчленных металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$, объединяемых в бициклическую систему общим атомом золота. Величины торсионных углов AuSSC и SAuCS, близкие к 180° (табл. 2), указывают на копланарное расположение атомов в обсуждаемых металлоциклах. В небольших по размерам циклических фрагментах $[\text{AuS}_2\text{C}]$ катионов **A/B** межатомные расстояния между диагонально ориентированными атомами $[\text{Au}\cdots\text{C}$ (2.817/2.844 Å) и $\text{S}\cdots\text{S}$ (2.854/2.849 Å)]

существенно меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов (3.36 и 3.60 Å [22]). Позиции противоположных атомов золота и углерода в гетероциклических фрагментах сближены, что указывает на вклад в структурную стабилизацию циклов двух факторов: прямого транс-аннулярного взаимодействия $\text{Au}\cdots\text{C}$ и высокой концентрации делокализованной π -электронной плотности. В обоих катионах **A/B** атомы золота, находящиеся в центре бициклической системы $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$, вместе с ближайшим окружением образуют плоские полигоны $[\text{AuS}_4]$ (диагональные углы SAuS 180.0°), что указывает на низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние золота(III). Полигоны представляют собой прямоугольники (отклонения углов $\text{S}\cdots\text{S}\cdots\text{S}$ от прямого не превышают 0.28°), длинные стороны которых определяются межлигандными расстояниями $\text{S}\cdots\text{S}$ (3.688/3.687 Å), тогда как короткие стороны задаются внутрелигандными расстояниями $\text{S}\cdots\text{S}$ (см. выше).

Анионная часть комплекса **1** представлена биядерным ионом $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (рис. 2в), хотя известны также двойные комплексы Au(III)–Hg(II), включающие мооядерные $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ [13, 15] и полимерные $([\text{HgCl}_3]^-)_n$ [15] анионы. Структурно-эквивалентные атомы ртути объединяются двумя мостиковыми атомами хлора и имеют искаженно-тетраэдрическое окружение $[\text{HgCl}_4]$ (sp^3 -гибридизация). Центральная часть аниона представляет собой плоский четырехчленный металлоцикл $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]$ с торсионными углами HgClClHg и ClHgHgCl 180°. Связи комплексообразователя с терминальными атомами хлора заметно короче (2.3872 и 2.4089 Å), чем с мостиковыми атомами (2.6120 и 2.6211 Å) (табл. 2). Валентные углы ClHgCl (в диапазоне 87.71–126.12°) разнонаправленно отклоняются от тетраэдрических, что характерно для галогеномеркурат(II)-ионов [23–25].

Для количественной характеристики геометрии комплексов с координацией металла (M), равной 4, удобно использовать параметр $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha + \beta)]/141^\circ$ (где α и β – два наибольших угла LML) [26]. Для тетраэдрических и плоско-тетрагональных полиэдров параметр τ_4 характеризуется двумя предельными значениями: 1 ($\alpha = \beta = 109.5^\circ$) и 0 ($\alpha = \beta = 180^\circ$) соответственно. Из данных

Таблица 2. Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структуре $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6] \mathbf{1}^a$

Катион А		Катион В	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
$\text{Au}^1\text{-S}^1$	2.3306(12)	$\text{Au}^2\text{-S}^3$	2.3240(12)
$\text{Au}^1\text{-S}^2$	2.3330(12)	$\text{Au}^2\text{-S}^4$	2.3352(11)
$\text{Au}^1\cdots\text{S}^{3b}$	3.6410(11)	$\text{Au}^2\cdots\text{S}^1$	3.8113(12)
$\text{S}^1\text{-C}^1$	1.730(5)	$\text{S}^3\text{-C}^{10}$	1.740(4)
$\text{S}^2\text{-C}^1$	1.725(5)	$\text{S}^4\text{-C}^{10}$	1.742(4)
$\text{N}^1\text{-C}^1$	1.312(5)	$\text{N}^2\text{-C}^{10}$	1.292(5)
$\text{N}^1\text{-C}^2$	1.463(6)	$\text{N}^2\text{-C}^{11}$	1.479(5)
$\text{N}^1\text{-C}^6$	1.475(5)	$\text{N}^2\text{-C}^{15}$	1.480(5)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
$\text{S}^1\text{Au}^1\text{S}^2$	75.47(4)	$\text{S}^3\text{Au}^2\text{S}^4$	75.40(4)
$\text{S}^1\text{Au}^1\text{S}^{2a}$	104.53(4)	$\text{S}^3\text{Au}^2\text{S}^{4b}$	104.60(4)
$\text{Au}^1\text{S}^1\text{C}^1$	86.52(17)	$\text{Au}^2\text{S}^3\text{C}^{10}$	87.58(15)
$\text{Au}^1\text{S}^2\text{C}^1$	86.55(16)	$\text{Au}^2\text{S}^4\text{C}^{10}$	87.19(15)
$\text{S}^1\text{C}^1\text{S}^2$	111.4(3)	$\text{S}^3\text{C}^{10}\text{S}^4$	109.8(2)
Угол	$\phi, \text{град}$	Угол	$\phi, \text{град}$
$\text{Au}^1\text{S}^1\text{S}^2\text{C}^1$	-179.1(3)	$\text{Au}^2\text{S}^3\text{S}^4\text{C}^{10}$	-178.8(3)
$\text{S}^1\text{Au}^1\text{C}^1\text{S}^2$	-179.2(3)	$\text{S}^3\text{Au}^2\text{C}^{10}\text{S}^4$	-178.9(2)
$\text{S}^1\text{C}^1\text{N}^1\text{C}^2$	10.2(6)	$\text{S}^3\text{C}^{10}\text{N}^2\text{C}^{11}$	2.0(6)
$\text{S}^1\text{C}^1\text{N}^1\text{C}^6$	-176.6(3)	$\text{S}^3\text{C}^{10}\text{N}^2\text{C}^{15}$	-176.5(3)
$\text{S}^2\text{C}^1\text{N}^1\text{C}^2$	-169.3(4)	$\text{S}^4\text{C}^{10}\text{N}^2\text{C}^{11}$	-178.0(3)
$\text{S}^2\text{C}^1\text{N}^1\text{C}^6$	3.9(7)	$\text{S}^4\text{C}^{10}\text{N}^2\text{C}^{15}$	3.5(6)
Анион			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
$\text{Hg}^1\text{-Cl}^1$	2.6211(9)	$\text{Hg}^1\text{-Cl}^3$	2.4089(12)
$\text{Hg}^1\text{-Cl}^2$	2.6120(10)	$\text{Hg}^1\text{-Cl}^4$	2.3872(13)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
$\text{Cl}^1\text{Hg}^1\text{Cl}^2$	87.71(3)	$\text{Cl}^2\text{Hg}^1\text{Cl}^4$	109.26(4)
$\text{Cl}^1\text{Hg}^1\text{Cl}^3$	108.47(3)	$\text{Cl}^3\text{Hg}^1\text{Cl}^4$	126.12(5)
$\text{Cl}^1\text{Hg}^1\text{Cl}^4$	109.84(4)	$\text{Hg}^1\text{Cl}^1\text{Hg}^{1c}$	92.08(4)
$\text{Cl}^2\text{Hg}^1\text{Cl}^3$	108.69(3)	$\text{Hg}^1\text{Cl}^2\text{Hg}^{1c}$	92.50(5)

^a Симметрические преобразования: а) $1/2 - x, 1/2 - y, -z$; б) $1/2 - x, 3/2 - y, -z$; в) $1 - x, y, 1/2 - z$.

табл. 2 установлено, что для полиэдров ртути в биядерном анионе $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ $\tau_4 = 0.879$, что указывает на преобладающий (87.9%-ный) вклад тетраэдрической составляющей в их геометрию; тогда как в изомерных катионах золота(III) $\tau_4 = 0$.

Ионные структурные единицы комплекса **1** связаны множественными вторичными взаимодействиями $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$, что обеспечивает его супрамолекулярную самоорганизацию. Концепция вторичных связей (“secondary bonds”) предложена [27] для описания взаимодействий между атома-

ми на расстояниях, сопоставимых с суммами их ван-дер-ваальсовых радиусов.

Каждый из изомерных катионов золота(III) **A** и **B** участвует в парных вторичных взаимодействиях $\text{Au}\cdots\text{S}$ с двумя ближайшими соседями между атомом металла и двумя диагонально ориентированными атомами серы: $\text{Au}^1\cdots\text{S}^{3b/3f}$ 3.6410 Å и $\text{Au}^2\cdots\text{S}^{1/1b}$ 3.8113 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и серы 3.46 Å [22]). Взаимное связывание катионов приводит к их структурному упорядочению в форме линейных

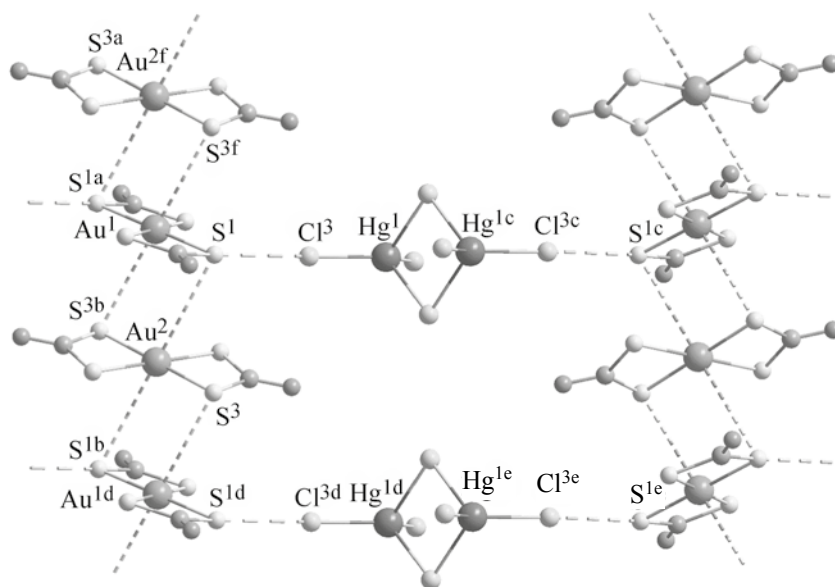


Рис. 3. Фрагмент 2D-супрамолекулярного катион-анионного слоя в структуре $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ **1**. Пунктиром показаны вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ между комплексными катионами. Штриховыми линиями показаны вторичные связи $\text{S}\cdots\text{Cl}$ между комплексными катионами **A** и анионами. Алкильные заместители не приведены. Симметрические преобразования: a) $1/2 - x, 1/2 - y, -z$; b) $1/2 - x, 3/2 - y, -z$; c) $1 - x, y, 1/2 - z$; d) $x, 1 + y, z$; e) $1 - x, 1 + y, 1/2 - z$; f) $x, y - 1, z$.

псевдополимерных цепей $(\cdots\mathbf{A}\cdots\mathbf{B}\cdots)_n$, ориентированных вдоль кристаллографической оси b (рис. 1, 3). Чередующиеся в цепи изомерные катионы **A** и **B** ориентированы таким образом, что их биссекторальные плоскости, проходящие через металлоциклы, образуют угол 66.5° (расстояние $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^2$ 3.9857(2) Å, углы $\text{Au}^{1/2}\cdots\text{Au}^{2/1}\cdots\text{Au}^{1d/2f}$ 180°). Участвуя во вторичных взаимодействиях, каждый из атомов золота достраивает свой полигон до искаженного вытянутого октаэдра $[\text{AuS}_{4+2}]$.

Между катионными супрамолекулярными цепями $(\cdots\mathbf{A}\cdots\mathbf{B}\cdots)_n$ локализованы биядерные анионы $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, терминальные атомы Cl^3 и Cl^{3c} которых образуют с атомами S^1 и S^{1c} катионов **A**, принадлежащих соседним псевдополимерным цепям, вторичные связи $\text{S}\cdots\text{Cl}$ [28] с межатомным расстоянием 3.5091(16) Å, несколько меньшим суммы ван-дер-ваальсовых радиусов серы и хлора 3.55 Å [22], и углом $\text{C}^1\text{S}^1\text{Cl}^3$ $165.4(3)^\circ$. Это позволяет идентифицировать обсуждаемые взаимодействия как халькогенные (халькоген-галогенные) связи [29, 30]. Таким образом, биядерные анионы $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ объединяют супрамолекулярные катионные цепи в 2D-псевдополимерный слой (рис. 3).

Термолиз кристаллического комплекса **1** изучен методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. Анализ кривой ТГ показывает, что основная потеря массы комплекса, термически устойчивого до 190°C , протекает в температурном интервале $190\text{--}373^\circ\text{C}$. Дифференцирование обсуждаемого участка кривой ТГ позволило выявить две точки перегиба при 257 и 295°C , что свидетельствует о сложном характере термолиза комплекса **1**, протекающего с восстановлением $\text{Au}(\text{III})$ до элементного состояния, высвобождением HgCl_2 и частичным его преобразованием в HgS (рис. 4, 1).

Первый круто ниспадающий участок кривой ($190\text{--}257^\circ\text{C}$) отражает наиболее существенную потерю массы в 55.29%, которая заметно превышает величину (44.79%), ожидаемую при термолизе катионной части комплекса с восстановлением золота до металла. Для понимания этого несоответствия рассмотрим участок кривой ТГ после второй точки перегиба ($295\text{--}373^\circ\text{C}$), который характерен для термолиза дитиокарбаматно-хлоридных комплексов $\text{Au}(\text{III})\text{--Hg}(\text{II})$ [14] и обусловлен термической диссоциацией образующегося HgS [31, 32]. Потеря массы на обсуждаемом участке

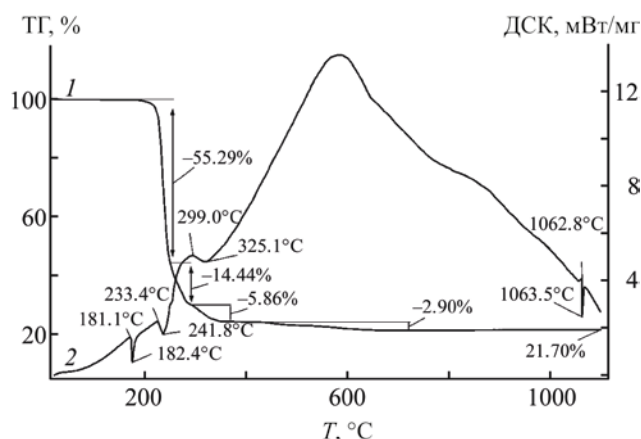


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) гексахлоридмеркурата(II) бис(N,N-диизобутилдитокарбамато-S,S')золота(III) **1**.

составляет 5.86% и соответствует преобразованию 23% ртути, присутствующей в исследуемом образце, в HgS. Следовательно, 77% ртути высвобождается в форме HgCl₂ (что составляет 22.91% от общей массы комплекса). Таким образом, большая часть хлорида ртути(II) (14.44%) испаряется в температурном интервале 257–295°C (между первой и второй точками перегиба). Недостающее количество HgCl₂ (8.47%) полностью компенсируется избыточной потерей массы на первом круто ниспадающем участке кривой ТГ. Таким образом, испарение HgCl₂ начинается уже на первой стадии термолитического разложения задолго до достижения температур плавления (280.0°C [33]) и кипения (301.8°C [33]). При исследовании термолитического разложения компактного хлорида ртути(II) начало сублимации установлено при 170.0°C с полным его завершением к 270.0°C [13]. Пологий участок кривой ТГ (373–722°C) связан с полным испарением (2.90%) продуктов термолитического разложения. Остаточная масса (21.70%, при 1100°C) хорошо согласуется с расчетной долей восстановленного золота (21.58%), мелкие шарики которого обнаружены на дне тигля.

Кривая ДСК комплекса **1** включает ряд эндоэффектов (рис. 4, 2). Первый эндоэффект с экстремумом при 182.4°C регистрируется до начала термодеструкции (плавление образца, экстраполированная т.пл. 181.1°C). Независимым образом температура плавления комплекса **1** (в стеклянном капилляре) установлена в диапазоне 178–180°C. Второй эндоэффект с экстремумом при 241.8°C

обусловлен интенсивным термолитическим соединением. Уширенный эндоэффект с экстремумом при 325.1°C (экстраполированная температура процесса 299.0°C) проецируется на участок кривой ТГ, связанный с термической диссоциацией HgS. И наконец, в высокотемпературной области на кривой ДСК фиксируется эндоэффект плавления восстановленного золота (экстраполированная т.пл. 1062.8°C).

Таким образом, показана способность бис(N,N-диизобутилдитокарбамато)ртути(II) к хемосорбционному связыванию золота(III) из растворов H[AuCl₄] в 2 М. HCl с полным перераспределением лигандов (Bu₂Dtc, Cl⁻) между координационными сферами металлов. В качестве основной формы связывания [AuCl₄]⁻ препаративно выделен и по данным СР/MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) и РСА охарактеризован двойной кристаллический комплекс [Au(S₂CNBU₂)₂][Hg₂Cl₆]. В результате его супрамолекулярной самоорганизации формируется 2D-псевдополимерная структура, в которой ионные структурные единицы объединены вторичными связями Au...S и S...Cl. В относительно мягких условиях (до 257°) термолитическое разложение исследуемого соединения сопровождается количественной регенерацией связанного золота с высвобождением HgCl₂ и частичным его преобразованием в HgS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры СР/MAS ЯМР ¹³C/¹⁵N регистрировали на спектрометре Ascend Aeon (Bruker) с рабочими частотами 100.64/40.56 МГц при использовании сверхпроводящего магнита (B₀ 9.4 Тл) с замкнутым циклом конденсации гелия через внешний компрессор и Фурье-преобразования. Для возбуждения исследуемых ядер применяли кросс-поляризацию (СР) с протонов, контактное время ¹H–¹³C/¹H–¹⁵N 3.0/5.0 мс, а для подавления взаимодействий ¹³C–¹H и ¹⁵N–¹H – эффект декаплинга при использовании радиочастотного поля на резонансной частоте протонов 400.21 МГц [34]. Поликристаллический образец комплекса массой ~43 мг помещали в 4.0 мм керамический ротор из ZrO₂. Измерения ЯМР ¹³C/¹⁵N проводили, вращая образец под магическим углом (MAS) на частоте 10000(1) Гц; число накоплений 1272/14582; длительность протонных π/2 импульсов 2.7/2.5 мкс; интервал между импульсами 3.0/3.0 с. Изотроп-

ные химические сдвиги ядер $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ (м. д.) даны относительно одной из компонент внешнего стандарта – кристаллического адамантана [35] (δ 38.48 м. д. [36] относительно ТМС)/кристаллического NH_4Cl (δ 0.0 м. д., –341 м. д. в абсолютной шкале [37]) с поправкой на дрейф напряженности магнитного поля, частотный эквивалент которого составил 0.025/0.010 Гц/ч. Элементный анализ (С, Н, N, S) выполнен на автоматизированном элементном анализаторе Euro EA-3000.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплекса **1** выполнен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK_α -излучение, λ 0.71073 Å, 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 [38]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении не водородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели *наездника*. Расчеты и уточнение структуры выполнены по программе SHELXL 2018/3 [39]. Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2155556). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, длины связей и углы – в табл. 2.

Термолиз комплекса 1 изучали методом синхронного термического анализа на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Нагрев до 1100°C в атмосфере аргона со скоростью 5 град/мин. Масса навесок 2.691–6.549 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 калибровку температуры и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение температур плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО «Химлаборприбор»).

Диизобутилдитиокарбамат натрия получен при взаимодействии сероуглерода (Merck) с диизобутиламином (Aldrich) в щелочной среде, а исход-

ный N,N-диизобутилдитиокарбамат ртути(II) – осаждением ионов Hg^{2+} из водной фазы соответствующим карбамодитиоатом натрия [40]. По данным РСА бис(N,N-диизобутилдитиокарбамато)ртути(II), $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]$ имеет мономерное искаженно-тетраэдрическое строение [41].

Псевдополимерный гексахлородимеркурат(II) бис(N,N-диизобутилдитиокарбамато)-S,S' золота(III), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ (1). К 100 мг (0.1641 ммоль) свежесожденного N,N-диизобутилдитиокарбаматного комплекса ртути(II) приливали 10 мл раствора AuCl_3 (в 2 М. HCl), содержащего 32 мг (0.1624 ммоль) золота, и перемешивали 30 мин. Степень связывания золота из раствора бис[(N,N-диизобутил)-карбамодитиоатом] ртути(II) 71.66%. В хемосорбционной системе $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]$ –H $[\text{AuCl}_4]$ /2 М. HCl образовался мелкий желтый осадок, который отфильтровали, промыли водой и высушили на фильтре. Выход 94.7%. Для проведения РСА прозрачные желтые игольчатые кристаллы комплекса **1** получали растворением порошка в ацетоне с последующим медленным испарением растворителя. Спектры CP-MAS ЯМР ^{13}C и ^{15}N , δ , м. д.: 197.9, 191.3 (1:1, S_2CN); 60.2, 59.2 (1:1, NCH_2); 27.1, 25.7 (3:1, CH); 22.9, 21.9, 21.5, 20.5, 19.3 (1:2:2:2:1, CH_3); 158.4, 146.7 (1:1, S_2CN). Найдено, %: С 24.8; Н 4.2; N 3.3; S 14.0. $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{Hg}_2\text{N}_4\text{S}_8$. Вычислено, %: С 23.69; Н 3.98; N 3.07; S 14.05.

Количество 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 количество золота в растворе.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванов Александр Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2146-0754>

Родина Татьяна Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2676-8643>

Лосева Ольга Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-8031>

БЛАГОДАРНОСТЬ

CP/MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектры получены в Университете технологий г. Лулео, Швеция в 2018 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nayak M., Singh A.K., Prakash P., Kant R., Bhattacharya S.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 501. 119263. doi 10.1016/j.ica.2019.119263
2. *Ur Rahman F., Bibi M., Altaf A.A., Tahir M.N., Ullah F., Zia-ur-Rehman, Khan E.* // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1211. 128096. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128096
3. *Jambi S.M.* // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 262. P. 237. doi 10.1016/j.molliq.2018.04.016
4. *Yadav M.K., Rajput G., Gupta A.N., Kumar V., Drew M.G.B., Singh N.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2014. Vol. 421. P. 210. doi 10.1016/j.ica.2014.05.031
5. *Singh V., Chauhan R., Kumar A., Bahadur L., Singh N.* // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. N 41. P. 9779. doi 10.1039/c0dt00575d
6. *Singh R.P., Maurya V.K., Maiti B., Siddiqui K.A., Prasad L.B.* // *J. Mol. Struct.* 2019. Vol. 198. 126912. doi 10.1016/j.molstruc.2019.126912
7. *Gurumoorthy G., Thirumaran S., Ciattini S.* // *Polyhedron.* 2016. Vol. 118. P. 143. doi 10.1016/j.poly.2016.08.001
8. *Selvaganapathi P., Thirumaran S., Ciattini S.* // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1148. P. 547. doi 10.1016/j.molstruc.2017.07.071
9. *Oladipo S.D., Omondi B.* // *Trans. Met. Chem.* 2020. Vol. 45. N 6. P. 391. doi 10.1007/s11243-020-00391-y
10. *Topuz B.* // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2019. Vol. 99. P. 61. doi 10.1080/03067319.2018.1560434
11. *Singh S.K., Nandi R., Mishra K., Singh H.K., Singh R.K., Singh B.* // *Sens. Actuators (B).* 2016. Vol. 226. P. 381. doi 10.1016/j.snb.2015.11.077
12. *Mercuri M.L., Serpe A., Marchiò L., Artizzu F., Espa D., Deplano P.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2014. Vol. 39. P. 47. doi 10.1016/j.inoche.2013.10.045
13. *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
14. *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
15. *Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В.* // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. Вып. 11. С. 1766; *Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 11. P. 2273. doi 10.1134/S1070363219110185
16. *Rodina T.A., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 508. 119630. doi 10.1016/j.ica.2020.119630
17. *Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А.* // *Коорд. хим.* 2020. Т. 46. № 9. С. 562; *Ivanov A.V., Loseva O.V., Rodina T.A.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. Vol. 46. N 9. P. 639. doi 10.1134/S107032842009002X
18. *Родина Т.А., Лосева О.В., Иванов А.В.* // *ЖСХ.* 2021. Т. 62. № 1. С. 126; *Rodina T.A., Loseva O.V., Ivanov A.V.* // *J. Struct. Chem.* 2021. Vol. 62. N 1. P. 123. doi 10.1134/S0022476621010157
19. *Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. Vol. 525. P. 120383. doi 10.1016/j.ica.2021.120383
20. *Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н.* // *ЖСХ.* 2013. Т. 54. № 3. С. 544; *Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N.* // *J. Struct. Chem.* 2013. Vol. 54. N 3. P. 598. doi 10.1134/S0022476613030207
21. *Родина Т.А., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В.* // *ЖСХ.* 2016. Т. 57. № 1. С. 151; *Rodina T.A., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V.* // *J. Struct. Chem.* 2016. Vol. 57. N 1. P. 146. doi 10.1134/S0022476616010182
22. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68. N 3. P. 441. doi 10.1021/j100785a001
23. *Exarchos G., Robinson S.D., Steed J.W.* // *Polyhedron.* 2001. Vol. 20. N 24–25. P. 2951. doi 10.1016/S0277-5387(01)00885-3
24. *Elwej R., Hannachi N., Chaabane I., Oueslati A., Hlel F.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. Vol. 406. P. 10. doi 10.1016/j.ica.2013.06.046
25. *Castiñeiras A., García-Santos I., Saa M.* // *Acta Crystallogr. (C).* 2019. Vol. 75. N 7. P. 891. doi 10.1107/S205322961900682X
26. *Yang L., Powel D.R., Houser R.P.* // *Dalton Trans.* 2007. N 9. P. 955. doi 10.1039/B617136B
27. *Alcock N.W.* // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1972. Vol. 15. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0065-2792(08)60016-3
28. *Haiduc I., Edelmann F.T.* *Supramolecular Organometallic Chemistry.* Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 471 p.
29. *Wang W., Ji B., Zhang Y.* // *J. Phys. Chem. (A).* 2009. Vol. 113. N 28. P. 8132. doi 10.1021/jp904128b
30. *Scilabra P., Terraneo G., Resnati G.* // *Acc. Chem. Res.* 2019. Vol. 52. N 5. P. 1313. doi 10.1021/acs.accounts.9b00037
31. *Leckey J.H., Nulf L.E.* *Thermal decomposition of mercuric sulfide, Y/DZ-1124.* 1994. Oak Ridge Y-12 Plant, TN (United States).
32. *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
33. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. 319 с.
34. *Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S.* // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56. N 4. P. 1776. doi 10.1063/1.1677439
35. *Earl W.L., VanderHart D.L.* // *J. Magn. Res.* 1982. Vol. 48. N 1. P. 35. doi 10.1016/0022-2364(82)90236-0
36. *Morcombe C.R., Zilm K.W.* // *J. Magn. Res.* 2003. Vol. 162. N 2. P. 479. doi 10.1016/S1090-7807(03)00082-X
37. *Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Tse J.S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983. Vol. 99. N 2. P. 177. doi 10.1016/0009-2614(83)80554-5
38. Bruker, APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
39. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
40. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
41. *Cox M.J., Tiekink E.R.T.* // *Z. Kristallogr.* 1999. Vol. 214. N 9. P. 571. doi 10.1524/zkri.1999.214.9.571

Preparation, Supramolecular Self-Organization (Construction of 2D Pseudopolymer Architecture), CP/MAS NMR (^{13}C , ^{15}N), and Thermal Behavior of the Double Au(III)–Hg(II) Complex $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$

O. V. Loseva^a, T. A. Rodina^b, M. A. Ivanov^a, O. A. Bredyuk^a,
A. I. Smolentsev^c, and A. V. Ivanov^{a,*}

^a *Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Blagoveshchensk, 675000 Russia*

^b *Amur State University, Blagoveshchensk, 675029 Russia*

^c *A. V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630090 Russia*

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

Received March 2, 2022; revised March 2, 2022; accepted March 24, 2022

Chemisorption binding of gold(III) by bis(*N,N*-diisobutyl)dithiocarbamato)mercury(II) from a solution of $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ in 2 M. HCl is accompanied by a complete redistribution of ligands between the coordination spheres of the metals, which leads to the formation of $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ related to double complex salts. According to X-ray diffraction data, the mutual binding of ionic structural units due to non-valent type secondary interactions ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$) promotes the formation of a supramolecular 2D pseudopolymer structure of the complex. Thermolysis of the obtained complex was studied by the simultaneous thermal analysis method.

Keywords: double complex salts, gold(III)–mercury(II) dithiocarbamato–chlorido complex, supramolecular self-organization, $\text{Au}\cdots\text{S}$ and $\text{S}\cdots\text{Cl}$ secondary bonds, solid-state CP/MAS NMR (^{13}C , ^{15}N), thermolysis