

УДК 54–386 + 546.571 + 546.593 + 543.421/.424 + 543.442.3 + 544.016.2

ПОЛУЧЕНИЕ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВОЙНОГО 3D-ПСЕВДОПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА СОСТАВА $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$, ВКЛЮЧАЮЩЕГО АНИОН СЕРЕБРА(I) НОВОГО ТИПА

© 2024 г. Е. В. Корнеева¹, О. В. Лосева¹, А. И. Смоленцев², А. В. Иванов^{1, *}

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.

После доработки 06.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

При связывании золота(III) из раствора $\text{AuCl}_3/2.5 \text{ M NaCl}$ дитиокарбаматом серебра(I) получен, препаративно выделен и структурно охарактеризован новый кристаллический псевдополимерный комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ (I). По данным РСА (CCDC № 2205197) установлено, что основными структурными единицами соединения являются изомерные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+ A : 2B : C$ и пентаядерный анион сложного состава $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$. Супрамолекулярная самоорганизация ионных структурных единиц комплекса I осуществляется за счет множественных вторичных взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{S}$ и $\text{Ag}\cdots\text{S}$, водородных связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ и анагостических взаимодействий $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Ag}$, что приводит к построению 3D-псевдополимерного каркаса. Исследование термического поведения комплекса I методом синхронного термического анализа позволило установить, что термолитиз этого двойного $\text{Au(III)}-\text{Ag(I)}$ соединения сопровождается количественной регенерацией связанных металлов в относительно мягких условиях.

Ключевые слова: двойные комплексы золота(III)–серебра(I), псевдополимерные соединения, супрамолекулярная самоорганизация, вторичные связи ($\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{Cl}\cdots\text{S}$), термическое поведение

DOI: 10.31857/S0132344X24010052 EDN: OSMKUF

Дитиокарбаматы (Dtc) и их производные находят применение в ряде областей практической деятельности: сельском хозяйстве (пестициды и фунгициды) [1, 2] и медицине. Так, тетраэтилтиоурамдисульфид — торговая марка “тетурам” или “дисульфирам”, на протяжении десятков лет широко использовался как эффективное терапевтическое средство в борьбе с алкогольной зависимостью. Однако относительно недавно у него была обнаружена еще и высокая противораковая активность [3, 4], которая дополнительно усиливается в комбинации с ионами Cu^{2+} , как считается, за счет образующегося диэтилдитиокарбамата меди(II) [5, 6]. Исследования комплексов серебра(I) и золота(III), включающих дитиокарбаматные лиганды, также позволили выявить их важную, практически значимую антибактериальную, противораковую и противотуберкулезную активность [7–14].

Кроме того, ранее для диалкил(алкилен)дитиокарбаматов ряда переходных металлов, и в част-

ности серебра(I), нами была установлена способность к эффективному связыванию золота(III) из растворов в твердую фазу с образованием двойных псевдополимерных комплексов, включая соединения $\text{Au(III)}-\text{Ag(I)}$ [15–18]. В продолжение этих исследований в настоящей работе получен супрамолекулярный комплекс — нонахлоропентааргентат(I) (N, N-цикло-гексаметилендитиокарбамато-S,S')золота(III), $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ (I), включающий, наряду с золотом(III), новый пентаядерный анион серебра(I). Полученное соединение подробно охарактеризовано методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного (РСА) и синхронного термического анализа (СТА).

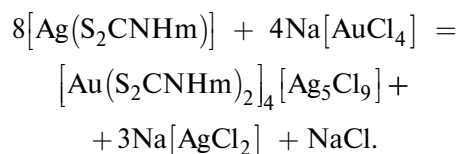
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид золота(III) получен, как описано ранее [15], растворением металлического золота в царской водке с последующим упариванием раствора. Гексаметилендитиокарбамат (HmDtc)

натрия получали взаимодействием сероуглерода (Merck) с гексаметиленимином (Aldrich) в щелочной среде [19]. Осаждение гексаметилендитиокарбамата серебра(I), $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNHm})]$, проводили взаимодействием водных растворов AgNO_3 и $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для получения 100 мг комплекса серебра(I) к раствору 0.087 г (0.370 ммоль) $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNHm}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды при перемешивании приливали раствор 0.060 г (0.354 ммоль) AgNO_3 в 50 мл воды. Полученный осадок $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNHm})]$ отделяли фильтрованием и промывали на фильтре. Данные ИК-спектроскопии для исходной натриевой соли и комплекса серебра(I) совпадают со спектральными характеристиками, ранее опубликованными для этих соединений [20, 21].

Синтез $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ (I) выполняли взаимодействием свежесозданного гексаметилендитиокарбамата серебра(I) с раствором $\text{AuCl}_3/2.5 \text{ M NaCl}$: к 100 мг (0.354 ммоль) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNHm})]$ приливали 10 мл раствора $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, содержащего 35.0 мг (0.178 ммоль) золота(III), и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Степень связывания золота из раствора в твердую фазу составила 99.27%, что указывает на образование в исследуемой системе новых соединений. (Остаточное содержание золота в растворе после экстракции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1-го класса фирмы Hitachi, модель 180–50.) Сформировавшийся желто-оранжевый осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и высушивали на фильтре. Осадок характеризуется частичным растворением в ацетоне; из полученного раствора

(в условиях медленного испарения растворителя при комнатной температуре) были выращены прозрачные желтые призматические кристаллы для дифрактометрического эксперимента. Выход составил 29.1%. (Оставшуюся часть осадка растворяли в хлороформе; из раствора получили кристаллы комплекса $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]\text{Cl}$, охарактеризованного нами ранее [18]). Реакция образования комплекса I может быть представлена следующим образом:



Найдено, %: C 22.48; H 3.25; N 3.79; S 16.63.

Для $\text{C}_{56}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{S}_{16}\text{Cl}_9\text{Ag}_5\text{Au}_4$

вычислено, %: C 22.12; H 3.18; N 3.68; S 16.87.

ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 2916, 2848, 1533, 1467, 1435, 1357, 1342, 1271, 1202, 1164, 1092, 1006, 994, 976, 960, 905, 878, 849, 824, 752, 621, 559, 506, 474, 464, 446, 430.

Элементный анализ выполнен на автоматическом C, H, N, S-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 cm^{-1} . Для установления дисперсности и морфологических особенностей, а также качественного элемент-

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

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{56}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{S}_{16}\text{Cl}_9\text{Ag}_5\text{Au}_4$	Размер кристалла, mm^3	$0.24 \times 0.14 \times 0.10$
<i>M</i>	3040.63	Область сбора данных по θ , град	1.392–27.552
Сингония	Триклинная	Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-20 \leq l \leq 14$
Пространственная группа	$P\bar{1}$	Измерено отражений	25179
<i>a</i> , Å	12.6761(3)	Независимых отражений (R_{int})	10366 (0.0460)
<i>b</i> , Å	12.7445(4)	Отражений с $I > 2\sigma(I)$	7073
<i>c</i> , Å	15.8773(4)	Переменных уточнения	454
α , град	72.7100(10)	GOOF	1.041
β , град	70.7640(10)	R_1, wR_2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0482, 0.1137
γ , град	72.2460(10)	R_1, wR_2 (все отражения)	0.0809, 0.1238
<i>V</i> , Å ³	2250.56(11)	Остаточная электронная плотность (min/max), $\text{e} \text{ \AA}^{-3}$	–2.324 / 1.877
<i>Z</i>	1		
ρ (выч.), г/см^3	2.243		
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, см^{-1}	8.232		
<i>F</i> (000)	1448		

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

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Катион А				Катион С			
Au(1)—S(11)	2.334(2)	N(1)—C(7)	1.469(9)	S(31)Au(3)S(32)	75.28(9)	Au(3)S(32)C(22)	87.2(3)
Au(1)—S(12)	2.346(2)	C(2)—C(3)	1.497(12)	S(31)Au(3)S(32) ^b	104.72(9)	S(31)C(22)S(32)	110.0(6)
S(11)—C(1)	1.715(8)	C(3)—C(4)	1.516(12)	Au(3)S(31)C(22)	87.3(4)	—	—
S(12)—C(1)	1.756(8)	C(4)—C(5)	1.520(11)	Угол	φ , град	Угол	φ , град
N(1)—C(1)	1.288(10)	C(5)—C(6)	1.513(8)	Катион А			
N(1)—C(2)	1.488(10)	C(6)—C(7)	1.512(11)	Au(1)S(11)S(12)C(1)	—179.5(5)	S(11)C(1)N(1)C(7)	177.9(6)
Катион В				S(11)Au(1)C(1)S(12)	—179.5(4)	S(12)C(1)N(1)C(2)	172.7(6)
Au(2)—S(21)	2.337(2)	N(3)—C(16)	1.448(9)	S(11)C(1)N(1)C(2)	—6.7(11)	S(12)C(1)N(1)C(7)	—2.8(11)
Au(2)—S(22)	2.327(2)	N(3)—C(21)	1.477(10)	Катион В			
Au(2)—S(23)	2.332(2)	C(9)—C(10)	1.518(8)	Au(2)S(21)S(22)C(8)	—178.2(5)	S(22)C(8)N(2)C(9)	178.2(6)
Au(2)—S(24)	2.336(2)	C(10)—C(11)	1.509(8)	Au(2)S(23)S(24)C(15)	174.1(5)	S(22)C(8)N(2)C(14)	—1.6(11)
S(21)—C(8)	1.733(7)	C(11)—C(12)	1.506(8)	S(21)Au(2)C(8)S(22)	—178.4(4)	S(23)C(15)N(3)C(16)	1.9(11)
S(22)—C(8)	1.721(8)	C(12)—C(13)	1.516(14)	S(23)Au(2)C(15)S(24)	174.7(4)	S(23)C(15)N(3)C(21)	—174.2(6)
S(23)—C(15)	1.721(8)	C(13)—C(14)	1.525(12)	S(21)C(8)N(2)C(9)	—1.7(11)	S(24)C(15)N(3)C(16)	—177.3(6)
S(24)—C(15)	1.727(7)	C(16)—C(17)	1.539(12)	S(21)C(8)N(2)C(14)	178.6(6)	S(24)C(15)N(3)C(21)	6.6(10)
N(2)—C(8)	1.316(9)	C(17)—C(18)	1.503(13)	Катион С			
N(2)—C(9)	1.473(10)	C(18)—C(19)	1.545(13)	Au(3)S(31)S(32)C(22)	—174.8(6)	S(31)C(22)N(4)C(28)	176.8(8)
N(2)—C(14)	1.451(9)	C(19)—C(20)	1.511(14)	S(31)Au(3)C(22)S(32)	—175.2(6)	S(32)C(22)N(4)C(23)	—178.7(8)
N(3)—C(15)	1.310(9)	C(20)—C(21)	1.511(8)	S(31)C(22)N(4)C(23)	0.2(15)	S(32)C(22)N(4)C(28)	—2.1(15)
Катион С				Анион			
Au(3)—S(31)	2.338(3)	N(4)—C(28)	1.468(12)	Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Au(3)—S(32)	2.332(3)	C(23)—C(24)	1.549(9)	Ag(1)—Cl(1)	2.643(2)	Ag(3)—Cl(2)	2.597(3)
S(31)—C(22)	1.734(10)	C(24)—C(25)	1.523(8)	Ag(1)—Cl(1) ^c	2.731(2)	Ag(3)—Cl(4)	2.661(4)
S(32)—C(22)	1.746(10)	C(25)—C(26)	1.506(8)	Ag(1)—Cl(2)	2.457(2)	Ag(3)—Cl(5)	2.426(4)
N(4)—C(22)	1.280(12)	C(26)—C(27)	1.511(9)	Ag(1)—Cl(3) ^c	2.633(3)	Ag(3)···S(23)	3.304(3)
N(4)—C(23)	1.460(13)	C(27)—C(28)	1.507(9)	Ag(2)—Cl(1)	2.614(3)	Ag(1)···Ag(2)	3.4064(15)
Угол	ω , град	Угол	ω , град	Ag(2)—Cl(3)	2.522(3)	Ag(1)···Ag(2) ^c	3.1158(13)
Катион А				Ag(2)—Cl(4)	2.406(4)	—	—
S(11)Au(1)S(12)	75.55(7)	Au(1)S(12)C(1)	85.9(3)	Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(11)Au(1)S(12) ^a	104.45(7)	S(11)C(1)S(12)	111.4(5)	Cl(1)Ag(1)Cl(2)	125.04(9)	Cl(2)Ag(3)Cl(5)	138.99(12)
Au(1)S(11)C(1)	87.2(3)	—	—	Cl(1)Ag(1)Cl(1) ^c	90.39(7)	Cl(4)Ag(3)Cl(5)	105.67(13)
Катион В				Cl(1)Ag(1)Cl(3) ^c	98.48(8)	Ag(1)Cl(1)Ag(1) ^c	89.61(7)
S(21)Au(2)S(22)	75.57(7)	Au(2)S(21)C(8)	86.1(3)	Cl(2)Ag(1)Cl(1) ^c	114.70(9)	Ag(1)Cl(1)Ag(2)	80.77(7)
S(21)Au(2)S(23)	105.68(7)	Au(2)S(22)C(8)	86.7(2)	Cl(2)Ag(1)Cl(3) ^c	121.13(8)	Ag(1)Cl(2)Ag(3)	120.47(10)
S(21)Au(2)S(24)	175.96(8)	Au(2)S(23)C(15)	86.6(2)	Cl(1)Ag(2)Cl(3)	107.22(8)	Ag(2)Cl(1)Ag(1) ^c	71.27(6)
S(22)Au(2)S(23)	178.47(8)	Au(2)S(24)C(15)	86.4(3)	Cl(1)Ag(2)Cl(4)	117.25(11)	Ag(2)Cl(3)Ag(1) ^c	74.34(7)
S(22)Au(2)S(24)	103.59(8)	S(21)C(8)S(22)	111.7(4)	Cl(3)Ag(2)Cl(4)	129.69(11)	Ag(2)Cl(4)Ag(3)	102.61(13)
S(23)Au(2)S(24)	75.23(7)	S(23)C(15)S(24)	111.5(4)	Cl(2)Ag(3)Cl(4)	109.55(11)	—	—

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

ного состава исследуемых веществ использовали растровый электронный микроскоп JSM 6390LV JEOL (Япония) с аналитической системой рентгеноспектрального микроанализа INCAPentaFETx3 с дисперсией по энергии (Oxford Instrument, Англия).

РСА монокристаллов комплекса I проведен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex (CCD-детектор, MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор данных произведен по стандартной методике: φ - и ω -сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпириче-

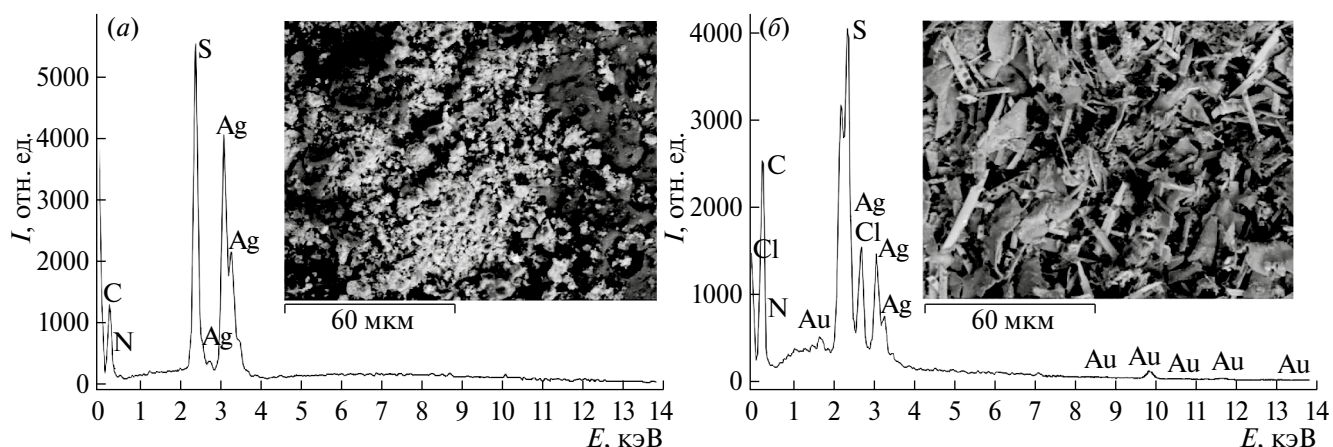


Рис. 1. Размер, форма частиц и энергодисперсионные спектры комплексов состава $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNHm})]$ (а) и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ (б).

Таблица 3. Геометрические характеристики водородных, халькогенных связей и анагостических взаимодействий $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{Ag}$ в комплексе **1***

Контакт $\text{D} - \text{X} \cdots \text{A}$	Расстояние, Å			Угол DXA, град
	$\text{D} - \text{X}$	$\text{X} \cdots \text{A}$	$\text{D} \cdots \text{A}$	
$\text{C}(2) - \text{H}(2\text{A}) \cdots \text{Cl}(5)$	0.97	2.79	3.362(12)	118
$\text{C}(2)^b - \text{H}(2\text{B}) \cdots \text{Cl}(5)$	0.97	2.94	3.861(10)	158
$\text{C}(7)^e - \text{H}(7\text{B}) \cdots \text{Cl}(3)$	0.97	2.93	3.676(11)	135
$\text{C}(9)^b - \text{H}(9\text{B}) \cdots \text{Cl}(4)$	0.97	2.83	3.573(13)	134
$\text{C}(10)^b - \text{H}(10\text{A}) \cdots \text{Cl}(3)$	0.97	2.92	3.844(11)	159
$\text{C}(14)^e - \text{H}(14\text{B}) \cdots \text{Cl}(1)$	0.97	2.92	3.455(10)	116
$\text{C}(16) - \text{H}(16\text{B}) \cdots \text{Cl}(1)$	0.97	2.77	3.715(9)	164
$\text{C}(23)^b - \text{H}(23\text{A}) \cdots \text{Cl}(2)$	0.97	2.82	3.768(13)	166
$\text{C}(14)^e - \text{H}(14\text{B}) \cdots \text{Ag}(2)$	0.97	2.83	3.790(7)	169.6(5)
$\text{C}(16) - \text{H}(16\text{A}) \cdots \text{Ag}(3)$	0.97	2.71	3.556(9)	146.5(5)
$\text{C}(23)^b - \text{H}(23\text{A}) \cdots \text{Ag}(3)$	0.97	2.70	3.424(11)	131.6(7)
$\text{C}(1) - \text{S}(11) \cdots \text{Cl}(2)$	1.715(8)	3.392(3)	5.108(8)	179.1(3)
$\text{C}(1)^a - \text{S}(12) \cdots \text{Cl}(2)$	1.756(8)	3.315(4)	5.069(10)	178.9(3)
$\text{C}(8)^b - \text{S}(21) \cdots \text{Cl}(5)$	1.733(7)	3.193(6)	4.922(12)	174.6(3)
$\text{C}(15)^b - \text{S}(23) \cdots \text{Cl}(5)$	1.721(8)	3.443(4)	5.159(8)	175.5(3)

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

ски с использованием программы SADABS [22]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода в лигандах HmDtc рассчитаны геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты и уточнение структуры **1** выполнены по программе SHELXL 2018/3 [23]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры представлены в табл. 1, длины связей и углы — в табл. 2, геометрические параметры водородных и халькогенных связей, $\text{C} - \text{H} \cdots \text{Cl}$ и $\text{C} - \text{S} \cdots \text{Cl}$, а также анагостических взаимодействий $\text{C} - \text{H} \cdots \text{Ag}$ — в табл. 3.

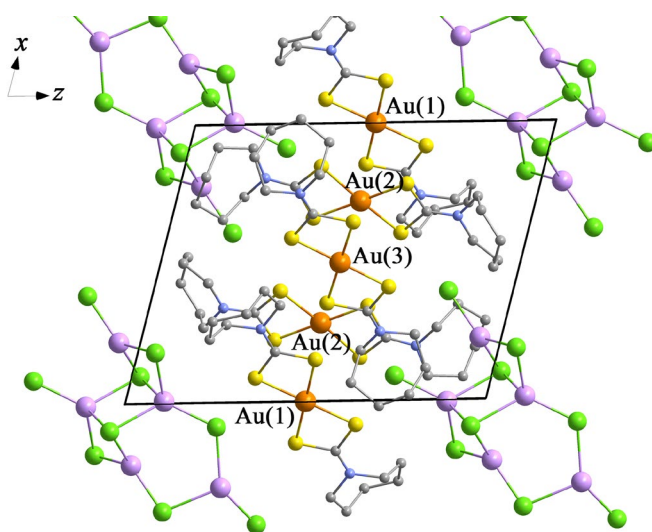


Рис. 2. Упаковка структурных единиц в кристалле **1** (проекция на плоскость xz), атомы водорода CH_2 -групп опущены для ясности. Альтернативные положения атомов $\text{Ag}(3)$ и $\text{Cl}(5)$ в составе анионов $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ не показаны.

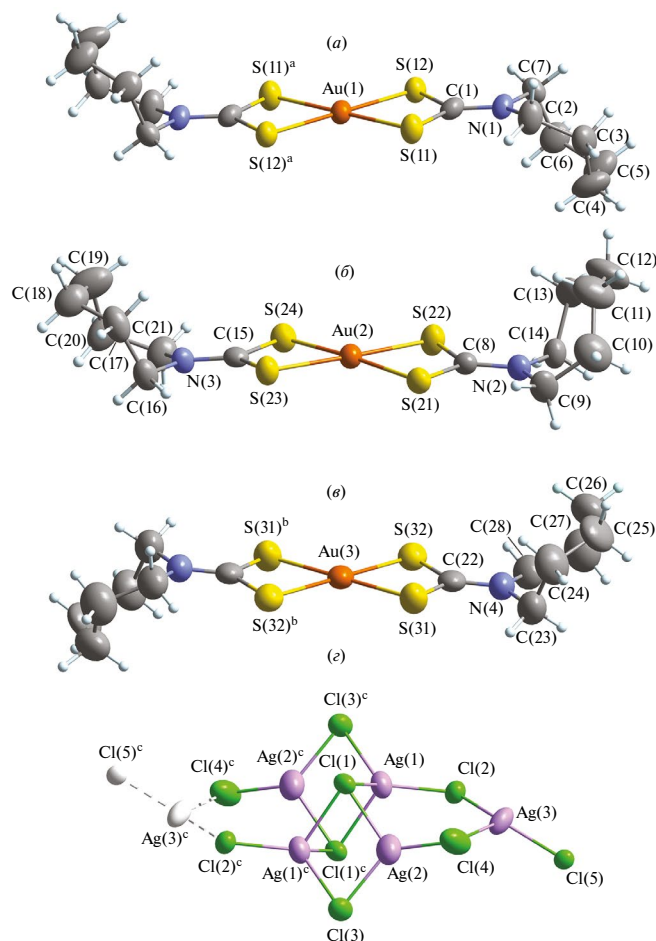


Рис. 3. Структура трех неэквивалентных комплексных катионов состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]^+$ (*a–в*) и пятичленного аниона $[\text{Ag}_5\text{Cl}_6]^{4-}$ (*г*); эллипсоиды 50%-ной вероятности. Неокрашенными эллипсоидами показаны альтернативные позиции атомов Ag(3) и Cl(5). Симметрические преобразования: ^a 2 – *x*, 1 – *y*, 1 – *z*; ^b 1 – *x*, 2 – *y*, 1 – *z*; ^c 2 – *x*, 1 – *y*, – *z*.

Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2205197; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Термическое поведение **I** изучали методом СТА с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин до 1100 °С в атмосфере аргона. Масса навесок –

2.095–7.840 мг. Точность измерения температуры ± 0.9 °С, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калировки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение температуры плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО “Химлаборприбор”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свежеосажденный гексаметилендитиокарбамат серебра(I) представляет собой объемный творожистый осадок желто-зеленого цвета¹, энергодисперсионный спектр которого включает характеристические пики Ag, S и N (рис. 1, *a*). При взаимодействии осадка комплекса серебра(I) с ярко-желтым раствором $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ уже в первые минуты отмечается быстрое изменение его окраски с желто-зеленой на красно-оранжевую и далее переход к более насыщенному оранжевому цвету; одновременно с этим раствор обесцвечивается. Наблюдаемые изменения прямо указывают на связывание золота(III) из раствора в твердую фазу с образованием нового соединения, что подтверждается данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии: соответствующий спектр полученного оранжевого порошка, в дополнение к Ag и S, ожидаемо включает также характеристические пики Au и Cl (рис. 1, *б*). Кроме того, данные растровой электронной микроскопии позволяют видеть, что связывание золота(III) сопровождается перестроением осадка исходного комплекса с изменением размера и формы частиц вещества (см. рис. 1).

В ИК-спектре комплекса **I** идентифицированы характеристические полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями практически всех видов групп и связей в лигандах HmDtc. Так, интенсивная полоса при 1533 cm^{-1} соответствует колебаниям связей N–C в дитиокарбаматных группах. Поскольку в сравнении с исходным комплексом серебра(I) (1494 cm^{-1} [20]) и натриевой солью $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNHm}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1485 cm^{-1} [21]) обсуждаемая полоса заметно смещена в высокочастотную область (что характерно для дитиокарбаматно-хлоридных двойных комплексов золота – серебра [15, 16, 18]), следует сделать вывод о возрастании вклада двоевязности в формально ординарные связи N–C(S)S в соединении **I**. Кроме того, группы –NC(S)S–

¹ При перекристаллизации комплекса из раствора в хлористом метиле ранее была получена и структурно охарактеризована сольватированная форма шестичленного кластера серебра(I) состава $[\text{Ag}_6(\text{HmDtc})_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [20].

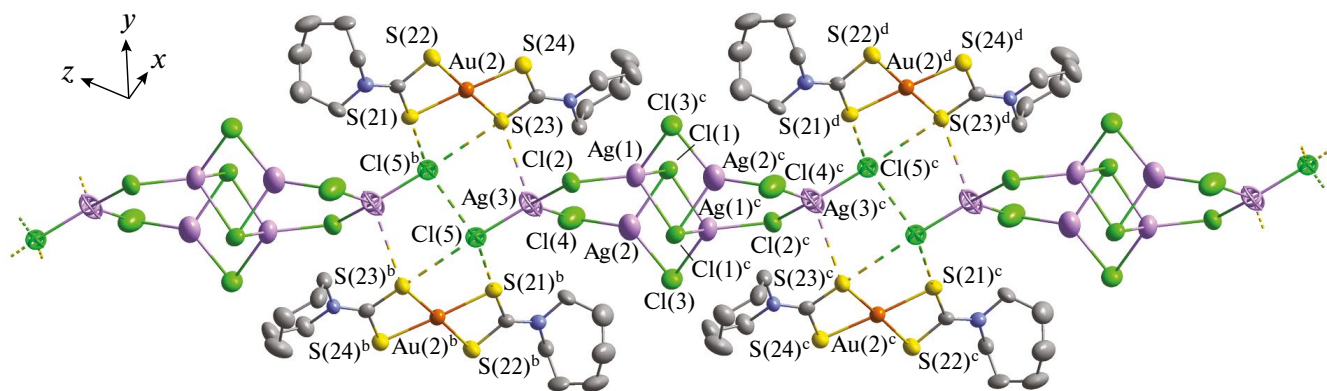


Рис. 4. Фрагмент супрамолекулярной ленты в структуре I, сформированной за счет вторичных взаимодействий $\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{Cl}\cdots\text{S}$ и $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ между анионами серебра(I) и изомерными катионами Au^{3+} B (показаны пунктирными линиями). Симметрические преобразования: $^b 1-x, 1-y, 1-z$; $^c 2-x, 1-y, -z$; $^d 1+x, y, -1+z$.

также характеризуются полосами поглощения, которые отражают колебания в структурном фрагменте $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$: $\nu_{as}(\text{CS}_2) - 1092 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_s(\text{CS}_2) - 976 \text{ см}^{-1}$.

Полосы поглощения при 2848 и 2916 см^{-1} , в свою очередь, связаны с валентными колебаниями (ν_s и ν_{as} соответственно) метиленовых групп в семичленных гетероциклах $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$. При этом слабоинтенсивная полоса при 1467 см^{-1} отражает деформационные колебания δ_s групп $-\text{CH}_2-$, а наличие полосы поглощения при 1164 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями связей $\text{N}-\text{CH}_2$. И наконец, полоса при 994 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{C}$ в циклических фрагментах лигандов HmDtc [24, 25].

Структурная организация комплекса I установлена прямым методом РСА. В качестве структурных единиц исследуемого соединения выступают комплексные катионы состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ и полиядерный анион $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ (рис. 2). При этом заряд аниона серебра(I) определяет присутствие в структуре четырех катионов золота(III), в число которых входят структурно неэквивалентные центросимметричные катионы A с атомом $\text{Au}(1)$ и C с $\text{Au}(3)$, а также нецентросимметричные катионы B с $\text{Au}(2)$ в соотношении A : 2B : C (рис. 3, a–в). При анализе структурных различий между обсуждаемыми катионами золота(III) необходимо отметить, что в катионах A и C семичленные циклические фрагменты $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ двух лигандов HmDtc локализованы по разные стороны относительно средней плоскости центрального фрагмента $[\text{AuS}_4]$ (транс-конформация; см. рис. 3, a, в), тогда как в катионе B они распола-

гаются по одну сторону от плоскости (цис-конформация; см. рис. 3, б).

Для лигандов HmDtc характерен ряд общих структурных особенностей:

- расположение атомов в группировках C_2NCS_2 близко к копланарному; наибольшее отклонение от плоскости демонстрируют атомы C(2) и C(21) в катионах A и B (см. значения торсионных углов CNCS в табл. 2);

- как и ожидалось из данных ИК-спектроскопии, формально ординарные связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ $1.280\text{--}1.316 \text{ \AA}$ характеризуются заметным вкладом двоевязанности (для сравнения, длина связей $\text{N}-\text{CH}_2$ лежит в диапазоне $1.451\text{--}1.488 \text{ \AA}$);

- семичленные гетероциклы $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ принимают конформации “скошенного кресла” [26–28].

Практически S,S'--изобидентатная координация дитиокарбаматных лигандов (различие в длине связей $\text{Au}-\text{S}$ не превышает 0.5%) сопровождается формированием четырехчленных металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$; в каждом из катионов общий атом золота объединяет их в бициклические системы $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$. Необычно короткие межатомные расстояния $\text{Au}-\text{C}$ ($2.813\text{--}2.843 \text{ \AA}$; для сравнения, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов составляет $3.36 \text{ \AA}$ [29, 30]) предполагают наличие транс-аннулярного взаимодействия между атомами золота и углерода в обсуждаемых металлоциклах. Нужно также отметить, что значения торсионных углов AuSSC и SAuCS (см. табл. 2) указывают на копланарное расположение атомов в циклических группи-

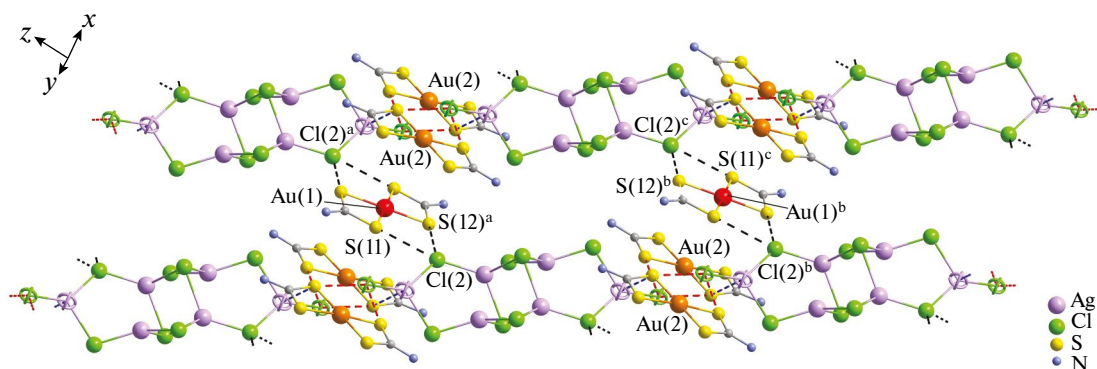


Рис. 5. Фрагмент 2D-координационной сетки: объединение супрамолекулярных лент изомерными катионами А за счет парных вторичных взаимодействий Cl...S (показаны пунктирными линиями). Симметрические преобразования: ^a $2-x, 1-y, 1-z$; ^b $1+x, y, -1+z$; ^c $3-x, 1-y, -z$.

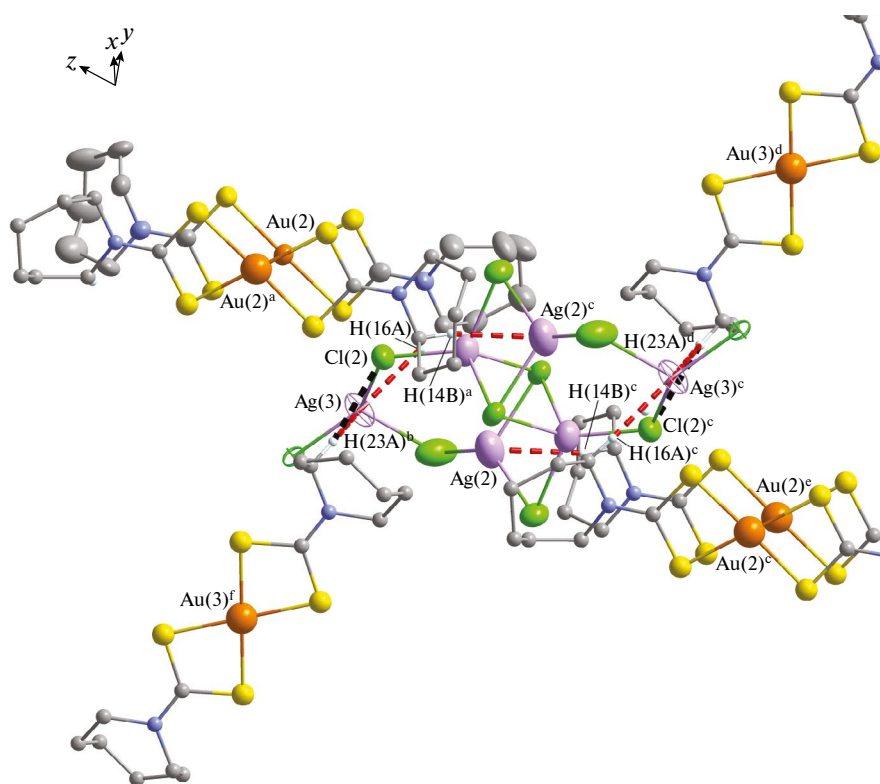


Рис. 6. Пространственная ориентация изомерных катионов золота С при связывании соседних псевдополимерных слоев в 3D-каркас. Анагостические взаимодействия C-H...Ag и водородные связи C-H...Cl между анионами серебра(1) и катионами золота(III) С и В (показаны пунктирными линиями). Симметрические преобразования: ^a $2-x, 1-y, 1-z$; ^b $1-x, 1-y, 1-z$; ^c $2-x, 1-y, -z$; ^d $1+x, y, -1+z$; ^e $x, y, -1+z$; ^f $x, y, -1+y, z$.

ровках $[\text{AuS}_2\text{C}]$ катиона А; тогда как в катионах В и С соответствующие углы несколько отклоняются от 180° : на 5.9° и 5.3° (В) и 5.2° и 4.8° (С). Во всех комплексных катионах золота(III) полигоны $[\text{AuS}_4]$ характеризуются плоско-тетрагональной геометрией (или близкой к таковой), что свидетельствует о низкоспиновом dsp^2 -гибридном состоянии комплексообразователя. Так, диагональные углы S—Au—S в катионах

А и С равны 180° , хотя в катионах В они несколько отклоняются от 180° : $175.96(8)^\circ$ и $178.47(8)^\circ$ вследствие небольшого тетраэдрического искажения полигона золота(III).

Для катионов А, В и С сложноорганизованный нонахлоропентааргентат(1)-ион, $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ (рис. 3, з, табл. 2) является единственным противоионом. В его центральной части можно

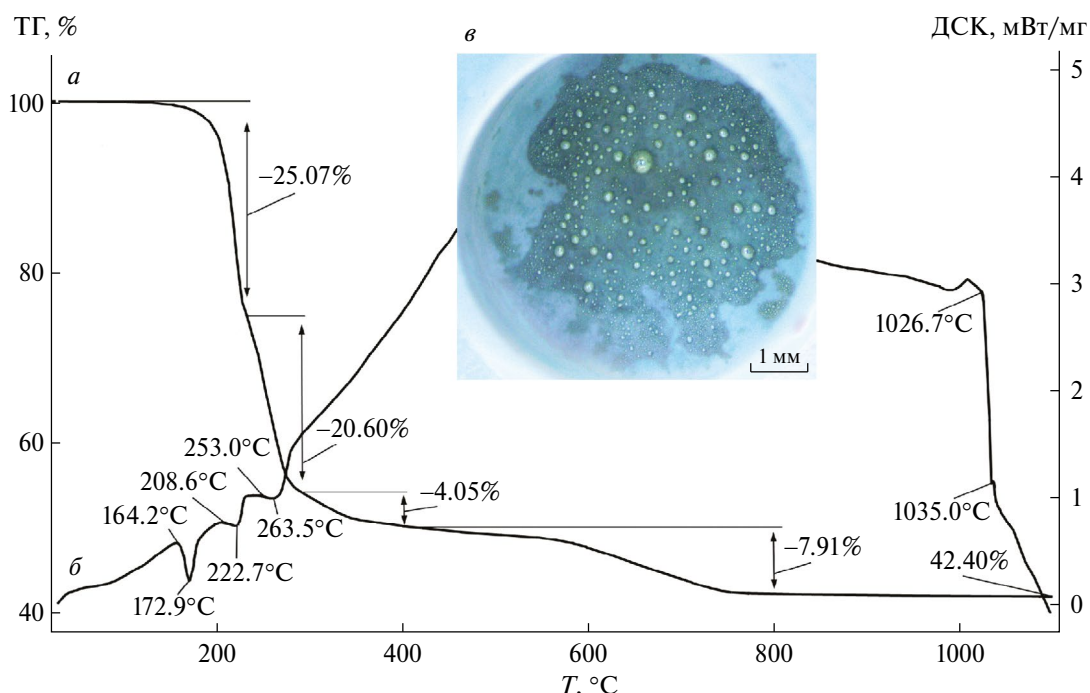


Рис. 7. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса I. Снимок дна тигля после завершения термоллиза (в).

выделить два четырехчленных металлоцикла $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$, включающих атомы серебра $\text{Ag}(1)^c$ и $\text{Ag}(2)^c$, которые объединяются парами мостиковых атомов хлора $\text{Cl}(1)^c$ и $\text{Cl}(3)^c$. При этом межатомное расстояние $\text{Ag}-\text{Ag}$ (3.1158(13) Å) в циклах существенно меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома серебра (3.44 Å [30]), что свидетельствует о проявлении аргентофильного взаимодействия [31]. Это заключение также подтверждает ромбическая геометрия циклов $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$, для которой расстояние между противоположными атомами серебра на 1.0186 Å меньше расстояния между атомами хлора; углы при атомах серебра ClAgCl тупые – 100.83(8)° и 107.22(9)°, тогда как при атомах хлора они (AgClAg) острые – 71.27(7)° и 74.36(8)°.

Отмеченные структурные особенности характерны также и для описанных ранее циклических анионов состава $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ [32–35], хотя в анионе $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ прямое аргентофильное взаимодействие проявляется в значительно большей степени. Структурная общность между обсуждаемыми анионами серебра(I) этим не исчерпывается, так как в обоих случаях совокупность внутрициклических связей $\text{Ag}-\text{Cl}$ характеризуется заметно меньшей прочностью, в сравнении со связями, реализуемыми вне циклов.

В структуре $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ циклические фрагменты $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$ связаны между собой парными симметричными связями $\text{Ag}(1)-\text{Cl}(1)$ и $\text{Ag}(1)^c-\text{Cl}(1)^c$ 2.643(2) Å. Таким образом, атомы $\text{Cl}(1)$ и $\text{Cl}(1)^c$ выполняют μ_3 -структурную функцию, задавая для $\text{Ag}(1)$ и $\text{Ag}(1)^c$ четверное, искаженно-тетраэдрическое, окружение $[\text{Cl}_4]^{2-}$ (sp^3 -гибридное состояние комплексообразователя). В свою очередь, мостиковые атомы $\mu_2-\text{Cl}(2)$ и $\mu_2-\text{Cl}(4)$ объединяют центральную часть аниона с периферическим атомом серебра $\text{Ag}(3)$ (см. рис. 3, з). При этом отметим, что атомы $\text{Ag}(3)$ и $\text{Cl}(5)$ статистически распределены между двумя структурными положениями с одинаковой заселенностью – 0.5). Атомы $\text{Ag}(2)$ и $\text{Ag}(3)$ формируют тройное окружение $[\text{Cl}_3]$ (состояние sp^2 -гибридизации); тем не менее геометрия искаженных полигонов $[\text{AgCl}_3]$ отклоняется от планарной за счет некоторого выхода комплексообразователя из плоскости, образуемой атомами хлора: сумма внутренних углов ClAgCl заметно меньше 360° (354.16° и 354.22° соответственно).

Последующая самоорганизация ионных структурных единиц соединения I в сложную супрамолекулярную структуру осуществляется за счет катион-анионных невалентных взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{S}$ и $\text{Ag}\cdots\text{S}$. Будучи узлом связывания, каждый

² Для количественной характеристики полиэдров $\text{Ag}(1)$ и $\text{Ag}(1)^c$ были использованы методические подходы работы [36], позволившие определить 81%-ный вклад тетраэдрической составляющей в геометрию полиэдров $[\text{AgCl}_4]$.

комплексный анион $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ за счет статистически распределенных терминальных атомов хлора $\text{Cl}(5)$ формирует несимметричные парные вторичные связи³ $\text{Cl}\cdots\text{S}$ с атомами серы во внутренней сфере нецентросимметричных катионов золота *B*: $\text{Cl}(5)\cdots\text{S}(21)$ 3.193(6) Å и $\text{Cl}(5)\cdots\text{S}(23)$ 3.443(4) Å (рис. 4); для сравнения, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора и серы составляет 3.55 Å [29]. (Согласно данным работ [38, 39], обсуждаемые вторичные взаимодействия (см. табл. 3) следует классифицировать как халькогенные связи.) Наряду с этим разупорядоченные атомы $\text{Ag}(3)$ образуют вторичные связи с атомами $\text{S}(23)$ другой пары катионов *B*: $\text{Ag}(3)\cdots\text{S}(23)$ 3.304(3) Å, что приводит к достраиванию полиэдра металла до вытянутой тригональной пирамиды $[\text{AgCl}_3\text{S}]$ (рис. 4); сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серебра и серы составляет 3.52 Å [29, 30]. Кроме того, взаимодействие между терминальными атомами $\text{Cl}(5)$ ближайших анионов серебра(I) обуславливает возникновение межгалогенной вторичной связи $\text{Cl}(5)\cdots\text{Cl}(5)^b$ 3.198(7) Å [13, 40–42] (для сравнения, удвоенное значение ван-дер-ваальсова радиуса атома хлора составляет 3.50 Å [29]), что также вносит вклад в общую стабилизацию супрамолекулярной структуры I. Следствием совокупного проявления всех обсуждаемых вторичных взаимодействий ($\text{Cl}\cdots\text{S}$, $\text{Ag}\cdots\text{S}$ и $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$) является построение супрамолекулярной ленты $\{\cdots[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}\cdots 2\text{B}^+\}_n$ из чередующихся полиядерных анионов Ag^+ и пар нецентросимметричных катионов *B* (см. рис. 4).

Структурная функция изомерных центросимметричных катионов *A* состоит в объединении супрамолекулярных лент в 2D-псевдополимерную сетку (рис. 5). При этом каждый из обсуждаемых катионов, локализованных в объеме между лентами, является двойным линкером, формируя две пары несимметричных вторичных связей с атомами хлора анионов $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$, входящих в состав соседних супрамолекулярных образований: $\text{Cl}(2)\cdots\text{S}(11)$ 3.392(3) Å и $\text{Cl}(2)\cdots\text{S}(12)$ 3.315(4) Å (см. рис. 5, табл. 3). В свою очередь, изомерные катионы *C*, располагающиеся между 2D-псевдополимерными слоями, участвуют в их симметричном связывании, формируя 3D-супрамолекулярную архитектуру (рис. 6). Наиболее значимыми межионными взаимодействиями каждого из катионов *C* являются симметричные водородные связи $\text{C}(23)^b\cdots\text{H}(23\text{A})^b\cdots\text{Cl}(2)$: расстояния $\text{H}\cdots\text{Cl}$ – 2.82 Å и $\text{C}\cdots\text{Cl}$ – 3.768 Å, угол $\text{C} - \text{H}\cdots\text{Cl}$ – 166° и анагостические взаимодействия $\text{C}(23)^b\cdots\text{H}(23\text{A})^b\cdots\text{Ag}(3)$: расстояние $\text{H}\cdots\text{Ag}$ – 2.70 Å

и угол $\text{C} - \text{H}\cdots\text{Ag}$ – 131.6° (см. рис. 6, табл. 3). Последние значения ложатся в соответствующие диапазоны – 2.3–2.9 Å и 110°–170°, характеризующие вторичные взаимодействия такого рода [43]. Следует отметить, что и катион *B* также участвует в анагостических взаимодействиях $\text{C}(16) - \text{H}(16\text{A})\cdots\text{Ag}(3)$ и $\text{C}(14)^e - \text{H}(14\text{B})^e\cdots\text{Ag}(2)$: расстояния $\text{H}\cdots\text{Ag}$ – 2.71 и 2.83 Å, углы $\text{C} - \text{H}\cdots\text{Ag}$ – 146.5° и 169.6° соответственно. Кроме того, все атомы серебра аниона $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ и CH_2 -группы циклических фрагментов лигандов взаимодействуют через систему $\text{C} - \text{H}\cdots\text{Cl}$ связей (см. табл. 3).

Термическое поведение I изучено методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК (рис. 7). Исследуемое соединение термически устойчиво до ~140°C. Основную потерю массы кривая ТГ фиксирует в температурном диапазоне ~140–403°C (рис. 7, кривая *a*). Обсуждаемая часть кривой ТГ включает две точки перегиба (при 235 и 294°C), которые разделяют ее на три участка, свидетельствуя о сложном характере протекания термических превращений вещества I. Тем не менее общая потеря в 49.72% (от исходной массы комплекса) в обсуждаемом температурном интервале прямо указывает на восстановление золота до элементного состояния и высвобождение AgCl (расчетное значение – 50.52%). Заключительный пологий участок кривой ТГ (~403–800°C) обусловлен продолжающейся десорбцией летучих продуктов термолиза и последующим восстановлением серебра (из AgCl) до элементного состояния. По завершении термолиза при 1100°C на дне тигля обнаружены округлые светло-желтые металлические частицы золотосеребряного сплава (рис. 7, снимок *в*), масса которых (42.40%) несколько меньше совокупного расчетного значения 43.65% для восстановленных металлов.

Кривая ДСК комплекса I отражает ряд тепловых эффектов (рис. 7, кривая *б*). Первый эндоэффект с экстремумом при 172.9°C обусловлен плавлением образца: экстраполированная $T_{\text{пл}} = 164.2^\circ\text{C}$. (При независимом определении в стеклянном капилляре плавление I установлено в диапазоне 170–172°C.) Последующие эндоэффекты с экстремумами при 222.7 и 263.5°C связаны со стадиями интенсивного термолиза комплекса I, поскольку проецируются на два участка основной потери массы на кривой ТГ. И наконец, в высокотемпературной области кривой ДСК отмечен эндоэффект, указывающий на плавление

³ Концепция вторичных связей была предложена для описания взаимодействий невалентного типа между атомами на расстояниях, сопоставимых с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [37].

восстановленных до элементного состояния металлов (экстраполированная $T_{пл} = 1026.7^\circ\text{C}$).

Исследуемый комплекс I, а следовательно, и полученный на его основе золотосеребряный сплав характеризуются атомным соотношением Au : Ag = 4 : 5 (1 : 1.25). Кроме того, ранее нами был получен ряд двойных комплексов с соотношением Au : Ag = 1 : 1 состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ (R = Et [16], Pr [17], ⁱBu [15]), а также $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{Ag}_2\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [44]. Сопоставление экстраполированных $T_{пл}$ Au–Ag сплавов, полученных в результате термолитиза вышеперечисленных комплексов: 1031.8°C [16], 1030.4°C [17], 1029.7°C [15], 1033.4°C [44] и соединения I, позволяет в последнем случае отметить наименьшее значение (1026.7°C), что объективно указывает на большее содержание серебра в этом сплаве. При этом анализ диаграммы состояния двойной металлической системы Au – Ag [45] позволяет сделать более определенный вывод, что $T_{пл} = 1026.7^\circ\text{C}$ соответствует атомному соотношению компонентов (Au : Ag) в полученном сплаве близкому к 1 : 1.25.

Таким образом, в представляемой работе получен, препаративно выделен и по данным РСА, ИК-спектроскопии и СТА детально охарактеризован новый двойной Au(III)–Ag(I) псевдополимерный комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$. Установлено, что соединение включает три изомерные формы катионов золота $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (в соотношении A : 2B : C), выполняющих различные структурные функции, и пентаядерный анион серебра $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$. Показана определяющая роль множественных вторичных Cl...S и Ag...S и водородных C–H...Cl связей, а также анагостических взаимодействий C–H...Ag в формировании ионными структурными единицами комплекса сложной 3D-супрамолекулярной архитектуры. При исследовании термического поведения I установлена возможность количественной регенерации металлов, входящих в состав Au(III)–Ag(I) комплекса.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Электронно-микроскопические и рентгеноспектральные исследо-

вания, а также определение содержания золота в растворах были выполнены в ЦКП “Амурский центр минералого-геохимических исследований” ИГиП ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janz D.M. Dithiocarbamates, in Encyclopedia of Toxicol. (3rd ed), P. Wexler (Ed.), Elsevier. 2014. V. 2. P. 212.
2. Kaul L., Süß R., Zannettino A., Richter K. // iScience. 2021. V. 24. № 2. Art. 102092.
3. Sauna Z.E., Shukla S., Ambudkar S.V. // Mol. BioSyst. 2005. V. 1. № 2. P. 127.
4. Skrott Z., Mistrik M., Andersen K.K. et al. // Nature. 2017. V. 552. P. 194.
5. Li H., Wang J., Wu C. et al. // Drug Discov. Today. 2020. V. 25. № 6. P. 1099.
6. McMahon A., Chen W., Li F. // J. Control Release. 2020. V. 319. P. 352.
7. Hogarth G. // Mini-Rev. Med. Chem. 2012. V. 12. № 12. P. 1202.
8. Williams M.R.M., Bertrand B., Hughes D.L. et al. // Metallomics. 2018. V. 10. № 12. P. 1655.
9. Le H.V., Babak M.V., Ehsan M.A. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 22. P. 7355.
10. Adokoh C.K. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 5. P. 2975.
11. Oladipo D., Mocktar C., Omondi B. // Arabian J. Chem. 2020. V. 13. № 8. P. 6379.
12. Abás E., Aguirre-Ramírez D., Laguna M., Grasa L. // Biomedicines. 2021. V. 9. № 12. P. 1775.
13. Oladipo D., Tolufashe G.F., Mocktar C., Omondi B. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 520. Art. 120316.
14. Loseva O.V., Lutsenko I.A., Rodina T.A. et al. // Polyhedron. 2022. V. 226. Art. 116097.
15. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. Art. 120383.
16. Корнеева Е.В., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1361 (Korneeva E.V., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 8. P. 1680). <https://doi.org/10.1134/S1070363218080200>
17. Корнеева Е.В., Смоленцев А.И., Анцуткин О.Н., Иванов А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 1. С. 40 (Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 1. P. 40). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2413-7>
18. Корнеева Е.В., Новикова Е.В., Лосева О.В. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 11. С. 707 (Korneeva E.V., Novikova E.V., Loseva O.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 11. P. 769). <https://doi.org/10.1134/S1070328421090050>
19. Бирько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
20. Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1260

- (Korneeva E. V., Ivanov A. V., Gerasimenko A. V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 8. P. 1642). <https://doi.org/10.1134/S1070363219080152>
21. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 303 (Loseva O. V., Rodina T. A., Ivanov A. V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 604). <https://doi.org/10.1134/S107032841810007X>
 22. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
 23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
 24. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та., 1979. 240 с.
 25. Гремлик Г.У. Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений. М.: Брукер Оптик, 2002. 93 с.
 26. Bocian D.F., Pickett H. M., Rounds T. C., Strauss H. L. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 4. P. 687.
 27. Boessenkool I.K., Boeyens J. C.A. // J. Cryst. Mol. Struct. 1980. V. 10. № 1–2. P. 11.
 28. Entrena A., Campos J., Gómez J.A. et al. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 2. P. 337.
 29. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
 30. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
 31. Schmidbaur H., Schier A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 3. P. 746.
 32. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1988. № 8. P. 2117.
 33. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1990. № 8. P. 2413.
 34. Hassan A., Breeze S. R., Courtenay S. et al. // Organometallics. 1996. V. 15. № 26. P. 5613.
 35. Aboulkacem S., Tyrre W., Pantenburg I. // J. Chem. Cryst. 2006. V. 36. № 2. P. 141.
 36. Yang L., Powel D. R., Houser R. P. // Dalton Trans. 2007. № 9. P. 955.
 37. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
 38. Wang W., Ji B., Zhang Y. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 28. P. 8132.
 39. Scilabra P., Terraneo G., Resnati G. // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. № 5. P. 1313.
 40. Reddy C.M., Kirchner M. T., Gundakaram R. C. et al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 8. P. 2222.
 41. Awwadi F.F., Willett R. D., Peterson K. A., Twamley B. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 35. P. 8952.
 42. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A. S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 513. Art. 119932.
 43. Rajput G., Singh V., Gupta A. N. et al. // CrystEngComm. 2013. V. 15. № 23. P. 4676.
 44. Корнеева Е.В., Луценко И.А., Беккер О.Б. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 2. С. 89 (Korneeva E. V., Lutsenko I. A., Bekker O. B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 924). <https://doi.org/10.1134/S1070328422700063>
 45. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

Synthesis, Supramolecular Self-Organization, and Thermal Behavior of the Double 3D Pseudo-Polymer Complex $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ Comprising the New Type Silver(I) Anion

E. V. Korneeva¹, O. V. Loseva¹, A. I. Smolentsev², and A. V. Ivanov^{1,*}

¹Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, Russia

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia

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

New crystalline pseudo-polymer complex $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_4[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]$ (I) was prepared by inding gold(III) with silver(I) dithiocarbamate from an $\text{AuCl}_3/2.5 \text{ M NaCl}$ solution. Complex I is isolated in a preparative yield and structurally characterized. The X-ray diffraction (XRD) data (CIF file CCDC no. 2205197) show that the isomeric cations $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ ($A : 2B : C$) and complicated pentanuclear anion $[\text{Ag}_5\text{Cl}_9]^{4-}$ are the main structural units of the compound. The supramolecular self-organization of the ionic structural units in complex I occurs due to multiple secondary interactions $\text{Cl}\cdots\text{S}$ and $\text{Ag}\cdots\text{S}$, hydrogen bonds $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$, and anagostic interactions $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Ag}$ leading to the formation of the 3D pseudo-polymer framework. The thermal behavior of complex I is studied by simultaneous thermal analysis to find that the thermolysis of the double $\text{Au(III)}\text{—Ag(I)}$ compound is accompanied by the quantitative regeneration of the bound metals under comparatively mild conditions.

Keywords: double gold(III)—silver(I) complexes, pseudo-polymer compounds, supramolecular self-organization, secondary bonds ($\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{Cl}\cdots\text{S}$), thermal behavior

REFERENCES

1. Janz D.M. Dithiocarbamates, in Encyclopedia of Toxicol. (3rd ed), P. Wexler (Ed.), Elsevier. 2014. V. 2. P. 212.
2. Kaul L., Süß R., Zannettino A., Richter K. // iScience. 2021. V. 24. № 2. Art. 102092.
3. Sauna Z.E., Shukla S., Ambudkar S.V. // Mol. Biosyst. 2005. V. 1. № 2. P. 127.
4. Skrott Z., Mistrik M., Andersen K.K. et al. // Nature. 2017. V. 552. P. 194.
5. Li H., Wang J., Wu C. et al. // Drug Discov. Today. 2020. V. 25. № 6. P. 1099.
6. McMahon A., Chen W., Li F. // J. Control Release. 2020. V. 319. P. 352.
7. Hogarth G. // Mini-Rev. Med. Chem. 2012. V. 12. № 12. P. 1202.
8. Williams M.R.M., Bertrand B., Hughes D.L. et al. // Metallomics. 2018. V. 10. № 12. P. 1655.
9. Le H.V., Babak M.V., Ehsan M.A. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 22. P. 7355.
10. Adokoh C.K. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 5. P. 2975.
11. Oladipo D., Mocktar C., Omondi B. // Arabian J. Chem. 2020. V. 13. № 8. P. 6379.
12. Abás E., Aguirre-Ramírez D., Laguna M., Grasa L. // Biomedicines. 2021. V. 9. № 12. P. 1775.
13. Oladipo D., Tolufashe G.F., Mocktar C., Omondi B. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 520. Art. 120316.
14. Loseva O.V., Lutsenko I.A., Rodina T.A. et al. // Polyhedron. 2022. V. 226. Art. 116097.
15. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. Art. 120383.
16. Korneeva E.V., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 8. P. 1680. <https://doi.org/10.1134/S1070363218080200>
17. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2413-7>
18. Korneeva E.V., Novikova E.V., Loseva O.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 11. P. 769. <https://doi.org/10.1134/S1070328421090050>
19. Byr'ko V.M. Ditiokarbamaty. Moscow: Nauka, 1984.
20. Korneeva E.V., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 8. P. 1642. <https://doi.org/10.1134/S1070363219080152>
21. Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 604. <https://doi.org/10.1134/S107032841810007X>
22. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
24. Kazitsyna L.A. and Kupletskaya N.B. Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii (Applications of UV, IR, NMR, and Mass Spectroscopy in Organic Chemistry). Moscow: Mosk. Univ., 1979.
25. Gremlikh G.U. Yazyk spektrov. Vvedenie v interpretatsiyu spektrov organicheskikh soedinenii (Language of Spectra. Introduction to Interpretation of the Spectra of Organic Compounds). Moscow: LLC Bruker Optik, 2002.
26. Bocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 4. P. 687.
27. Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A. // J. Cryst. Mol. Struct. 1980. V. 10. № 1–2. P. 11.
28. Entrena A., Campos J., Gómez J.A. et al. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 2. P. 337.
29. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
30. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
31. Schmidbaur H., Schier A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 3. P. 746.
32. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1988. № 8. P. 2117.
33. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1990. № 8. P. 2413.
34. Hassan A., Breeze S.R., Courtenay S. et al. // Organometallics. 1996. V. 15. № 26. P. 5613.
35. Aboulkacem S., Tyrre W., Pantenburg I. // J. Chem. Cryst. 2006. V. 36. № 2. P. 141.
36. Yang L., Powel D.R., Houser R.P. // Dalton Trans. 2007. № 9. P. 955.
37. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
38. Wang W., Ji B., Zhang Y. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 28. P. 8132.
39. Scilabra P., Terraneo G., Resnati G. // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. № 5. P. 1313.
40. Reddy C.M., Kirchner M.T., Gundakaram R.C. et al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 8. P. 2222.
41. Awwadi F.F., Willett R.D., Peterson K.A., Twamley B. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 35. P. 8952.
42. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 513. Art. 119932.
43. Rajput G., Singh V., Gupta A.N. et al. // CrystEngComm. 2013. V. 15. № 23. P. 4676.
44. Korneeva E.V., Lutsenko I.A., Bekker O.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 924. <https://doi.org/10.1134/S1070328422700063>
45. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskh sistem: spravochnik (Phase Diagrams of Binary Metallic Systems), Lyakishev, N.P., Eds. Moscow, Mashinostroenie, 1996.