

ДВОЙНЫЕ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОСТАВА $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{TiCl}_4]$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6$: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ (НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТА)

© 2023 г. О. А. Бредюк¹, О. В. Лосева¹, Т. А. Родина², С. В. Зинченко³,
А. И. Смоленцев⁴, А. В. Иванов^{1,*}

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

² Амурский государственный университет, Благовещенск, 675027 Россия

³ Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
Иркутск, 664033 Россия

⁴ 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 21 июня 2023 г.

После доработки 5 августа 2023 г.

Принято к печати 5 августа 2023 г.

Изучена способность алкилендитиокарбаматов таллия(I) к связыванию золота(III) из растворов в 2 М. HCl. В качестве индивидуальных форм связывания золота(III) в твердую фазу препаративно выделены двойные комплексы состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{TiCl}_4]$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{TiCl}_4]$. В кристаллическом состоянии ионные структурные единицы комплексов объединяются вторичными связями $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Ti}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ с формированием сложных супрамолекулярных архитектур. Термическое поведение полученных соединений изучено методом синхронного термического анализа; восстановленное элементное золото и хлорид таллия(I) идентифицированы в качестве финальных продуктов термолитиза.

Ключевые слова: дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III)-таллия(III), самоорганизация супрамолекулярных структур, вторичные взаимодействия $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Ti}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$, термическое поведение

DOI: 10.31857/S0044460X2309010X, **EDN:** WYKYEB

Известно, что таллий характеризуется высокой токсичностью, оказывая комплексное негативное воздействие на многие функции живых организмов [1]. Это обстоятельство, в частности, обусловлено сходством в химическом поведении однозарядного Tl^+ и катиона калия. Поэтому Tl^+ может вовлекаться в жизненно важные процессы калий-ионного метаболизма, замещая калий в Na^+/K^+ -АТФ-азе и имея, при этом, еще и высокое сродство к сульфгидрильным группам белков [2].

Тем не менее, недавно сообщалось о селективной противораковой активности ряда комплексов таллия(III) с производными дикарбоновых кислот [3].

Поскольку устойчивыми для таллия являются степени окисления +1 и +3, дитиокарбаматные комплексы характерны как для таллия(I), так и для таллия(III). В практическом плане эти соединения представляют интерес как прекурсоры нанокристаллических сульфидов состава Tl_2S [4, 5], Tl_2S_2

[5] и Tl_4S_3 [6], образующихся в одностадийных термических процессах. Молекулярные структуры комплексов таллия(III) представлены относительно простыми моноядерными [6, 7] или биядерными (за счет объединения моноядерных фрагментов дополнительными связями $Tl-S$) образованиями [8]. Тогда как дитиокарбаматы таллия(I) характеризуются построением сложно организованных супрамолекулярных архитектур, основными структурными единицами которых являются биядерные молекулы $[Tl_2(Dtc)_2]$ (с четырьмя μ_2-S атомами), объединяемые различного рода вторичными взаимодействиями [9–19].

Ранее нами были получены и структурно охарактеризованы комплексы таллия(I) с циклическими алкилендитиокарбаматными лигандами $R_2NC(S)S^-$ ($R_2 = (CH_2)_5, (CH_2)_6, (CH_2)_4O$) [20–22]. При этом показано, что основной вклад в формирование полученными комплексами 2D- и 3D-псевдополимерных супрамолекулярных структур вносят вторичные взаимодействия $Tl \cdots O$ и $Tl \cdots S$. Кроме того, для ряда дитиокарбаматов таллия(I) была установлена способность к связыванию золота(III) из кислых растворов (2M HCl) в твердую фазу с образованием двойных псевдополимерных комплексов $Au(III)-Tl(III)$ состава $[Au_2(S_2CNMe_2)_4][TlCl_4]_2$, $[Au(S_2CNR_2)_2][TlCl_4]$ ($R = Et, Bu, i-Bu$; $R_2 = (CH_2)_4O$) [22–25]. В продолжение этих исследований изучено взаимодействие полимерных циклопентаметилен- и циклогексаметилендитиокарбаматов таллия(I), $[Tl_2(S_2CNPm)_2]_n$ (**1a**) [20] и $[Tl_2(S_2CNHm)_2]_n$ (**2a**) [21], с раствором $AuCl_3$ в 2M HCl.

В настоящей работе препаративно выделены, структурно, ИК и ЯМР (1H , $^{13}C\{^1H\}$) спектрально охарактеризованы новые двойные псевдополимерные комплексы состава $[Au(S_2CNPm)_2][TlCl_4]$ (**1**) и $[Au(S_2CNHm)_2][TlCl_4]$ (**2**), включающие циклические алкилендитиокарбаматные лиганды. Термическое поведение полученных соединений изучено методом СТА, что позволило установить последовательность термических превращений веществ, идентифицировать продукты термолиза, а также выявить условия количественной регенерации связанного золота(III).

В ИК спектрах комплексов **1/2** валентные (несимметричные и симметричные), а также деформационные (ножничные) колебания связей $C-N$

в метиленовых группах циклических фрагментов $N(CH_2)_n$ ($n = 5/6$) регистрируются при 2946/2933 [$\nu_{as}(CH_2)$], 2862/2856 [$\nu_s(CH_2)$] и 1458/1462 cm^{-1} [$\delta_s(CH_2)$] соответственно [26]. Кроме того, по результатам сравнительного анализа ИК спектральных данных для соединений со строением шести и семичленных циклов (циклогексан [27], пиперидин [28] и циклогептан [29], гексаметиленмин [30]) низкоинтенсивные полосы поглощения при 1134/1128 cm^{-1} и полосы высокой интенсивности при 1160/1159 cm^{-1} были отнесены к валентным колебаниям связей $N-CH_2$ в гетероциклах комплексов **1/1a** и **2/2a** соответственно.

В области характеристических колебаний частично двойной связи $C \equiv N$ ($>NC(S)S-$ групп) ИК спектры комплексов **1/2** включают полосы высокой интенсивности $\nu(C-N)$ при 1553/1541, 1529 cm^{-1} (два последних значения отражают расщепление соответствующей полосы поглощения у комплекса **2**). В сравнении с соответствующими характеристиками исходных комплексов **1a/2a** (1467/1463 cm^{-1}), обсуждаемые полосы смещены в высокочастотную область; значения их характеристических колебаний, занимающие промежуточное положение между областями колебаний ординарных, $\nu(C-N)$ 1360–1250 cm^{-1} , и двойных связей, $\nu(C=N)$ 1690–1640 cm^{-1} , являются прямым свидетельством частично двойного характера связей $C \equiv N$ в дитиокарбаматных группах. И наконец, полосы поглощения средней интенсивности при 1111/1091 и 1004/990 cm^{-1} отнесены к колебаниям $\nu_{as}(CS_2)$ и $\nu_s(CS_2)$ для **1/2** соответственно [31].

Спектры ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ комплексов **1** и **2** ожидаемо включают резонансные сигналы групп $>NC(S)S$, а также $>NCH_2$ и CH_2 циклических полиметиленовых заместителей лигандов. Важно отметить, что химические сдвиги групп $>NC(S)S$, непосредственно связанных с металлом, наиболее чувствительны к структурному состоянию дитиокарбаматных лигандов. Так, для комплексов **1/2** обсуждаемые значения $\delta(^{13}C)$, составляющие 193.73/195.66 м. д., лежат в диапазоне 191.3–198.6 м. д., что типично для Dtc-лигандов координированных золотом(III) [32–34]. (Для сравнения, химические сдвиги ^{13}C PmDtc/HmDtc лигандов в составе комплексов таллия(I) характеризуются существенно большими значениями: 200.3–202.7 м. д. [20]/202.3 м. д. [21]). Отсюда ясно, что связывание

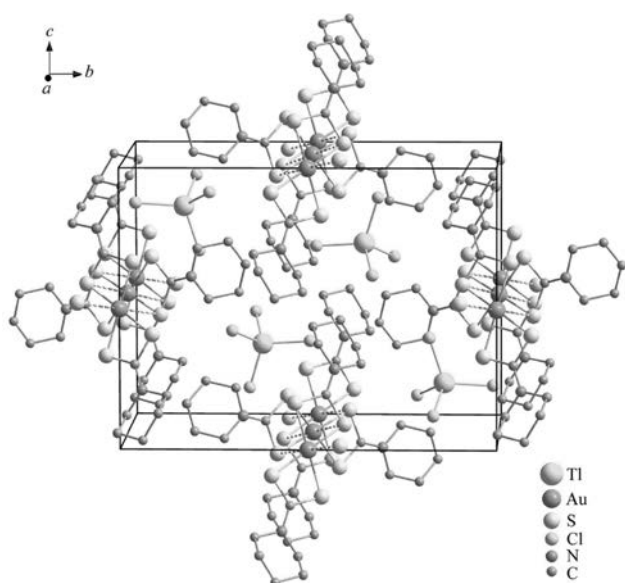


Рис. 1. Проекция структуры **1** на плоскость *bc*. В PmDtc-лигандах атомы водорода не приведены. Пунктирными линиями показаны вторичные парные взаимодействия Au...S.

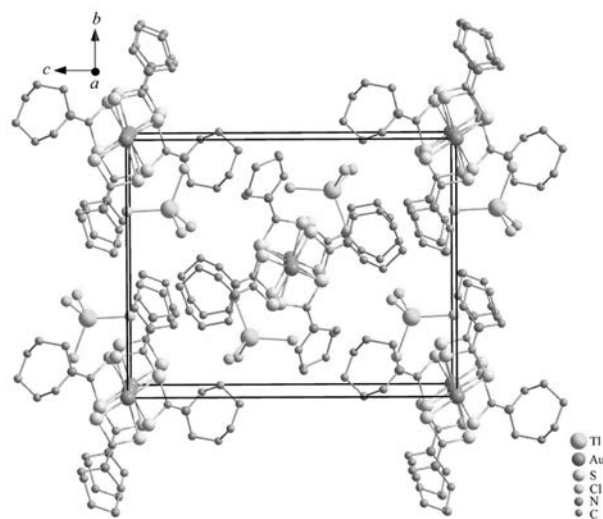


Рис. 2. Проекция структуры **2** на плоскость *bc*. В HmDtc-лигандах атомы водорода не приведены.

золота(III) дитиокарбаматами таллия(I) из раствора в твердую фазу сопровождается полным перераспределением Dtc-лигандов в координационную сферу золота.

Структурная организация двойных Au(III)–TI(III) ионных соединений **1/2** установлена прямым методом РСА. Элементарные ячейки комплексов включают по четыре формульные единицы $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPm})_2][\text{TiCl}_4]/[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2][\text{TiCl}_4]$ (рис. 1, 2, табл. 1). В катионах золота(III) комплексобразователь координирует по два Dtc-лиганда с формированием полигонов $[\text{AuS}_4]$, диагональные углы SAuS которых, равные 180° , отражают их плоско-тетрагональное строение, обусловленное низкоспиновым внутриорбитальным dsp^2 -гибридным состоянием атома золота (рис. 3, 4).

Способ координации дитиолигандов в комплексах **1/2** близок к S,S' -изобидентатному: длина связей Au–S составляет 2.3343–2.3386/2.3251–2.3414 Å (табл. 2). Как и ожидалось из данных ИК спектроскопии, в дитиокарбаматных группах комплексов **1/2** связи N–C (1.303, 1.308/1.300, 1.315 Å) заметно короче связей N–CH₂ (1.469–1.481/1.472–1.489 Å), что прямо указывает на существенный

вклад двоевязанности в формально обычные связи N–C(S)S (табл. 2). По этой же причине структурные фрагменты $\text{S}_2\text{C}–\text{NC}_2$ лигандов практически копланарны, на что указывают значения торсионных углов SCNC, близкие к 180° или 0° ; значимые отклонения от плоскости обнаруживают только атомы C¹² в катионе **B** (**1**) и C² в катионе **A** (**2**) (табл. 2). Во всех катионах золота(III) шести- и семичленные гетероциклические фрагменты, N(CH₂)₅ и N(CH₂)₆, лигандов *транс*-ориентированы относительно плоскости хромофора $[\text{AuS}_4]$ (рис. 3, 4), принимая конформации *кресло* и *скошенное кресло* соответственно [35–37].

Важно отметить, что структура каждого из полученных комплексов характеризуется присутствием двух неэквивалентных центросимметричных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_n\}_2]^+$ ($n = 5, 6$), далее катионы **A** и **B** с атомами Au¹ и Au² соответственно. Сравнительный анализ структурных данных для катионов **A** и **B** в комплексах **1** и **2** позволяет отметить достоверное различие в их соответственных геометрических характеристиках: межатомных расстояниях, валентных и торсионных углах (табл. 2). В каждом из обсуждаемых комплексных катионов координация Dtc-лиган-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1** и **2**

Параметр	Значение	
	1	2
Брутто-формула	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cl ₄ AuTl	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ S ₄ Cl ₄ AuTl
<i>M</i>	863.68	891.73
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	9.4043(7)	9.7774(2)
<i>b</i> , Å	17.9997(12)	14.1788(4)
<i>c</i> , Å	13.4907(10)	18.1071(4)
β, град	92.898(2)	91.2330(10)
<i>V</i> , Å ³	2280.7(3)	2509.64(10)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	2.515	2.360
μ, мм ⁻¹	14.317	13.015
<i>F</i> (000)	1592	1656
Размер кристалла, мм	0.37 × 0.10 × 0.08	0.35 × 0.26 × 0.02
Область сбора данных по θ, град	1.89–30.13	1.82–27.54
Интервалы индексов отражений	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –24 ≤ <i>k</i> ≤ 25, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Измерено отражений	12571	23022
Независимых отражений	6662	5783
	(<i>R</i> _{int} 0.0273)	(<i>R</i> _{int} 0.0401)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5295	4633
Переменных уточнения	220	238
GOOF	1.035	1.040
<i>R</i> -Факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ 0.0316, <i>wR</i> ₂ 0.0669	<i>R</i> ₁ 0.0315, <i>wR</i> ₂ 0.0760
<i>R</i> -Факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ 0.0474, <i>wR</i> ₂ 0.0709	<i>R</i> ₁ 0.0459, <i>wR</i> ₂ 0.0812
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	–1.711/2.268	–0.948/1.353

дов приводит к образованию двух металлоциклов [AuS₂C], которые общим атомом золота объединяются в бициклическую систему [CS₂AuS₂C]. Значения торсионных углов AuSSC и SAuCS, близкие к 180° (табл. 2), свидетельствуют о копланарном расположении атомов в четырехчленных циклах. Некоторое тетраэдрическое искажение циклов проявляется только в изомерных катионах **A** (**2**). Малые размеры обсуждаемых циклов иллюстрируют межатомные расстояния Au⋯C (2.815–2.837 Å) и S⋯S (2.849–2.853 Å), значения которых гораздо меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.36 и 3.60 Å [38]. Настолько близкие позиции атомов золота и углерода указывают на проявление *транс*-

аннулярного взаимодействия между ними (т. е. не через систему связей, а непосредственно через пространство металлоциклов) и высокую концентрацию π-электронной плотности внутри циклов.

Анионная часть комплексов **1** и **2** представлена искаженно-тетраэдрическими тетрачлороталлат(III)-ионами [TlCl₄][–], геометрия которых обусловлена *sp*³-гибридным состоянием комплексобразователя (рис. 1, 2). Валентные углы ClTlCl лежат в диапазоне 105.98–113.93 и 105.84–114.29° соответственно; все связи Tl–Cl достоверно неэквивалентны, хотя и характеризуются близкими значениями длины 2.4005–2.4310 Å (табл. 2). В анионах и катионах обсуждаемых соединений металлы-комплексобразователи находятся в чет-

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

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å
1				2			
Au ¹ –S ¹¹	2.3346(13)	S ²¹ –C ⁷	1.736(6)	Au ¹ –S ¹	2.3352(14)	S ³ –C ⁸	1.729(5)
Au ¹ –S ¹²	2.3386(12)	S ²² –C ⁷	1.728(5)	Au ¹ –S ²	2.3414(15)	S ⁴ –C ⁸	1.717(6)
Au ¹ ...S ^{21b}	3.8090(14)	N ² –C ⁷	1.308(6)	S ¹ –C ¹	1.729(6)	N ² –C ⁸	1.315(7)
S ¹¹ –C ¹	1.740(5)	N ² –C ⁸	1.481(6)	S ² –C ¹	1.739(5)	N ² –C ⁹	1.484(8)
S ¹² –C ¹	1.724(5)	N ² –C ¹²	1.469(7)	N ¹ –C ¹	1.300(6)	N ² –C ¹⁴	1.472(7)
N ¹ –C ¹	1.303(7)	Tl ¹ –Cl ¹	2.4088(14)	N ¹ –C ²	1.489(7)	Tl ¹ –Cl ¹	2.403(2)
N ¹ –C ²	1.475(6)	Tl ¹ –Cl ²	2.4310(15)	N ¹ –C ⁷	1.484(7)	Tl ¹ –Cl ²	2.405(2)
N ¹ –C ⁶	1.472(6)	Tl ¹ –Cl ³	2.4031(12)	Au ² –S ³	2.3251(15)	Tl ¹ –Cl ³	2.408(2)
Au ² –S ²¹	2.3343(12)	Tl ¹ –Cl ⁴	2.4005(13)	Au ² –S ⁴	2.3382(14)	Tl ¹ –Cl ⁴	2.406(2)
Au ² –S ²²	2.3379(12)	Tl ¹ ...S ^{11a}	3.6715(12)	Au ² ...S ¹	3.830(2)	Tl ¹ ...S ^{3c}	3.6520(14)
Au ² ...S ¹²	3.9200(13)						
Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град
1				2			
S ¹¹ Au ¹ S ¹²	75.14(4)	Au ² S ²² C ⁷	87.0(2)	S ¹ Au ¹ S ²	75.18(5)	Au ² S ⁴ C ⁸	86.5(2)
S ¹¹ Au ¹ S ^{12a}	104.86(4)	S ²¹ C ⁷ N ²	124.8(4)	S ¹ Au ¹ S ^{2a}	104.82(5)	S ³ C ⁸ N ²	123.0(4)
Au ¹ S ¹¹ C ¹	86.98(18)	S ²² C ⁷ N ²	124.4(4)	Au ¹ S ¹ C ¹	87.1(2)	S ⁴ C ⁸ N ²	125.5(4)
Au ¹ S ¹² C ¹	87.21(17)	S ²¹ C ⁷ S ²²	110.9(3)	Au ¹ S ² C ¹	86.7(2)	S ³ C ⁸ S ⁴	111.5(3)
S ¹¹ C ¹ N ¹	124.6(4)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ²	105.98(5)	S ¹ C ¹ N ¹	124.9(4)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ²	114.29(7)
S ¹² C ¹ N ¹	124.7(4)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ³	113.93(5)	S ² C ¹ N ¹	124.3(5)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ³	110.06(7)
S ¹¹ C ¹ S ¹²	110.6(3)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ⁴	109.61(5)	S ¹ C ¹ S ²	110.7(3)	Cl ¹ Tl ¹ Cl ⁴	105.84(8)
S ²¹ Au ² S ²²	75.26(4)	Cl ² Tl ¹ Cl ³	108.57(5)	S ³ Au ² S ⁴	75.30(5)	Cl ² Tl ¹ Cl ³	108.57(7)
S ²¹ Au ² S ^{22b}	104.74(4)	Cl ² Tl ¹ Cl ⁴	107.15(6)	S ³ Au ² S ^{4b}	104.70(5)	Cl ² Tl ¹ Cl ⁴	111.81(8)
Au ² S ²¹ C ⁷	86.9(2)	Cl ³ Tl ¹ Cl ⁴	111.24(5)	Au ² S ³ C ⁸	86.6(2)	Cl ³ Tl ¹ Cl ⁴	105.94(7)
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
1				2			
Au ¹ S ¹¹ S ¹² C ¹	–178.1(3)	Au ² S ²¹ S ²² C ⁷	–178.6(3)	Au ¹ S ¹ S ² C ¹	–173.7(3)	Au ² S ³ S ⁴ C ⁸	–177.6(3)
S ¹¹ Au ¹ C ¹ S ¹²	–178.3(2)	S ²¹ Au ² C ⁷ S ²²	–178.8(3)	S ¹ Au ¹ C ¹ S ²	–174.4(3)	S ³ Au ² C ⁸ S ⁴	–177.9(3)
S ¹¹ C ¹ N ¹ C ²	0.5(7)	S ²¹ C ⁷ N ² C ⁸	3.8(7)	S ¹ C ¹ N ¹ C ²	6.5(7)	S ³ C ⁸ N ² C ⁹	–0.7(7)
S ¹¹ C ¹ N ¹ C ⁶	–179.8(3)	S ²¹ C ⁷ N ² C ¹²	–172.1(4)	S ¹ C ¹ N ¹ C ⁷	–178.0(4)	S ³ C ⁸ N ² C ¹⁴	179.7(4)
S ¹² C ¹ N ¹ C ²	179.2(4)	S ²² C ⁷ N ² C ⁸	–177.0(4)	S ² C ¹ N ¹ C ²	–175.5(4)	S ⁴ C ⁸ N ² C ⁹	–179.8(4)
S ¹² C ¹ N ¹ C ⁶	–1.2(6)	S ²² C ⁷ N ² C ¹²	7.0(7)	S ² C ¹ N ¹ C ⁷	–0.1(7)	S ⁴ C ⁸ N ² C ¹⁴	0.5(8)

^a Симметрические преобразования: а) $-x, -y, 1-z$; б) $1-x, -y, 1-z$ (**1**); а) $-x, 1-y, 1-z$; б) $1-x, 1-y, 1-z$; в) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ (**2**).

верном окружении атомов хлора или серы. Поэтому для количественной характеристики геометрии их полиэдров удобно использовать параметр $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha + \beta)]/141^\circ$, где α и β – два наибольших угла L–M–L [39]. В случае чисто тетраэдрического полиэдра и плоско-тетрагонального полигона параметр τ_4 принимает следующие предельные значения: 1 ($\alpha = \beta = 109.5^\circ$) и 0 ($\alpha = \beta = 180^\circ$) соответ-

ственно. Из данных табл. 2 следует, что полиэдры анионов $[\text{TiCl}_4]^-$ в комплексах **1/2** характеризуются τ_4 0.956/0.949, что отражает преобладающий вклад (95.6/94.9%) тетраэдрической составляющей в их геометрию. В свою очередь, centrosymmetric строение изомерных катионов золота(III), включающих плоские хромофоры $[\text{AuS}_4]$, определяет для них τ_4 0.

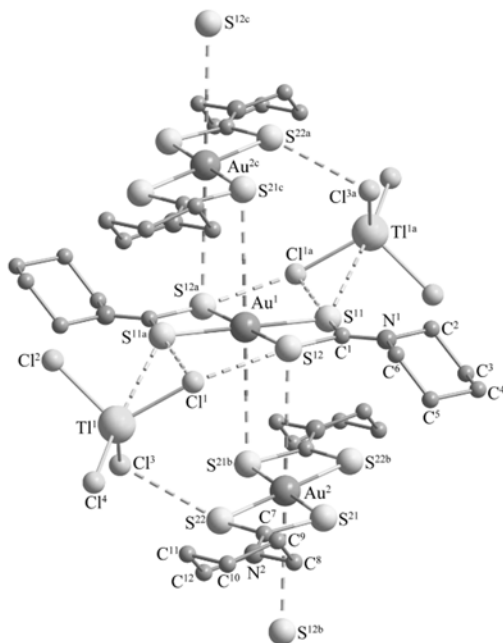


Рис. 3. Способ построения катион-анионной супрамолекулярной ленты в соединении **1**; атомы водорода в циклических фрагментах $(\text{CH}_2)_5$ лигандов не приведены. Межионные вторичные взаимодействия $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Tl}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ показаны пунктирными линиями. Симметрические преобразования: а) $-x, -y, 1-z$; б) $1-x, -y, 1-z$; в) $-1+x, y, z$.

В супрамолекулярной самоорганизации обсуждаемых двойных соединений определяющую роль играют относительно слабые, множественные вторичные связи $\text{S}\cdots\text{Cl}$, $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Tl}\cdots\text{S}$ невалентного типа, а также неклассические водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Концепция вторичных связей [40] описывает взаимодействия невалентного типа между атомами на расстояниях сопоставимых с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов. В комплексе **1** между неэквивалентными центросимметричными катионами **A** и **B** реализуются несимметричные парные вторичные взаимодействия $\text{Au}^1\cdots\text{S}^{21b}$ 3.8090 Å и $\text{S}^{12}\cdots\text{Au}^2$ 3.9200 Å, которые превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов серы и золота 3.46 Å [38]. В результате формируются линейные псевдополимерные цепи $(\cdots\text{A}\cdots\text{B}\cdots)_n$; расстояние $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^2$ 4.702 Å, углы AuAuAu 180° (рис. 1, 3). Взаимная пространственная ориентация неэквивалентных катионов **A** и **B**, чередующихся по длине цепи, может быть количественно охарактеризована

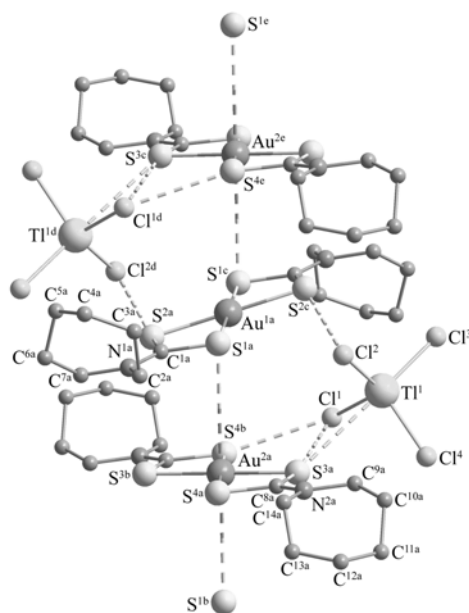


Рис. 4. Супрамолекулярная самоорганизация катион-анионной псевдополимерной ленты в соединении **2**; атомы водорода циклических фрагментов $(\text{CH}_2)_6$ не приведены. Вторичные взаимодействия $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Tl}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ показаны пунктирными линиями. Симметрические преобразования: а) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; б) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; в) $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; д) $1-x, -y, -z$; е) $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$.

на торсионными углами $\text{C}^1\text{Au}^1\text{Au}^2\text{C}^7$ 91.90(16)° и $\text{C}^1\text{Au}^1\text{Au}^2\text{C}^7b$ -88.10(16)°. Эти значения указывают, что в проекции на плоскость bc биссекторальные оси CAuC соседних катионов **A** и **B** образуют угол близкий к прямому. Наличие дополнительных атомов серы в аксиальных положениях Au^1 и Au^2 приводит к достраиванию полигонов металла до сильно вытянутого октаэдра $[\text{AuS}_{4+2}]$. Здесь нужно отметить, что углы, образуемые аксиальными осями $\text{S}^{21b}\cdots\text{Au}^1\cdots\text{S}^{21c}$ и $\text{S}^{12}\cdots\text{Au}^2\cdots\text{S}^{12b}$ с экваториальной плоскостью в соответствующих октаэдрах, отклоняются от прямого угла: 85.71(4) и 76.52(4)°. Поэтому атомы серы в аксиальных положениях оказываются несколько смещенными с идеальных позиций.

Дальнейшее упорядочение ионных структурных единиц в соединении **1** осуществляется при участии анионов $[\text{TlCl}_4]^-$, чередующихся с противоположных сторон от катионных псевдополимерных цепей (рис. 3). Каждый тетрахло-

Таблица 3. Геометрические параметры водородных и халькогенных связей в комплексах **1** и **2**^a

Контакт D–X⋯A	Расстояние, Å			Угол D–X⋯A, град
	D–X	X⋯A	D⋯A	
1				
C ^{6d} –H ^{6Bd} ⋯Cl ¹	0.99	2.79	3.543(4)	133
C ^{9e} –H ^{9Ae} ⋯Cl ²	0.99	2.74	3.505(6)	135
C ^{12c} –H ^{12Ac} ⋯Cl ²	0.99	2.93	3.733(6)	139
C ^{5b} –H ^{5Bb} ⋯Cl ³	0.99	2.87	3.603(5)	131
C ^{10f} –H ^{10Bf} ⋯Cl ³	0.99	2.78	3.738(6)	163
C ^{9d} –H ^{9Bd} ⋯Cl ⁴	0.99	2.95	3.689(6)	132
C ^{1a} –S ^{11a} ⋯Cl ¹	1.740(5)	3.445(2)	5.178(4)	173.71(14)
C ¹ –S ¹² ⋯Cl ¹	1.724(5)	3.210(2)	4.928(5)	174.4(2)
C ⁷ –S ²² ⋯Cl ³	1.728(5)	3.453(2)	5.105(6)	159.1(2)
2				
C ^{3f} –H ^{3Bf} ⋯Cl ³	0.97	2.91	3.629(6)	132
C ^{7c} –H ^{7Bc} ⋯Cl ³	0.97	2.92	3.720(6)	140
C ^{8a} –S ^{3a} ⋯Cl ¹	1.729(5)	3.566(2)	5.261(6)	166.3(2)
C ^{8b} –S ^{4b} ⋯Cl ¹	1.717(6)	3.327(3)	5.017(6)	167.6(2)
C ^{1c} –S ^{2c} ⋯Cl ²	1.739(5)	3.560(2)	5.213(6)	157.9(2)

^a Симметрические преобразования: а) $-x, -y, 1-z$; б) $1-x, -y, 1-z$; в) $-1+x, y, z$; д) $x, 1/2-y, 1/2+z$; е) $-1+x, 1/2-y, 1/2+z$; ф) $1-x, -1/2+y, 3/2-z$ (**1**); а) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; б) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; в) $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; ф) $1-x, 1-y, 1-z$ (**2**).

роталлат(III)-ион участвует в объединении двух соседних катионов **A** и **B** за счет вторичных связей Cl···S и Tl···S [40], а также множественных водородных связей неклассического типа Cl···H–C (табл. 3). Все эти анион-катионные взаимодействия способствуют дополнительной структурной стабилизации катионной псевдополимерной цепи и комплекса **1** в целом. Так, атом Cl¹ образует две вторичные связи с *цис*-ориентированными атомами серы, принадлежащими двум лигандам катиона **A**: Cl¹···S^{11a} 3.445(2) Å и Cl¹···S¹² 3.210(2) Å; а атом Cl³ образует вторичную связь только с одним из атомов серы катиона **B**, Cl³···S²² 3.453(2) Å. Однако во всех рассматриваемых случаях межатомные расстояния меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов серы и хлора 3.55 Å [38], что в сочетании со значениями углов CSCl, равных 173.71(14), 174.4(2), 159.1(2)°, позволяют классифицировать обсуждаемые взаимодействия как халькогенные (халькоген-галогенные) связи [41, 42]. Кроме того, атомы таллия анионов [TlCl₄][–] дополнительно участвуют во вторичных взаимодействиях с одним из атомов серы катиона **A**: Tl¹···S^{11a} 3.6715(12) Å, что заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых ради-

усов Tl и S 3.76 Å [38]. Таким образом, тетрахлороталлат(III)-ионы, сложным образом участвующие во вторичных взаимодействиях с соседними катионами золота(III), дополнительно связывают их, формируя супрамолекулярную катион-анионную ленту (рис. 3).

Для соединения **2** также характерно проявление межкатионных вторичных взаимодействий Au···S. Однако в отличие от комплекса **1** эти взаимодействия непарные. В них участвуют атомы золота катионов **B**, а также диагонально ориентированные атомы серы катионов **A**: Au²···S¹ и Au²···S^{1b} 3.8295(17) Å, что приводит к построению линейных псевдополимерных цепей (···A···B···)_n, ориентированных вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 4). В обсуждаемой цепи углы AuAuAu составляют 180°, а межатомное расстояние Au¹···Au² 4.889 Å заметно больше, чем в **1**. При этом взаимное расположение соседних катионов **A** и **B** количественно характеризуют торсионные углы C¹Au¹Au²C⁸ –93.9(2)° и C¹Au¹Au²C^{8b} 86.1(2)°, значения которых свидетельствуют, что биссекторальные оси CAuC обсуждаемых катионов золота(III) в проекции на плоскость *bc* образуют угол,

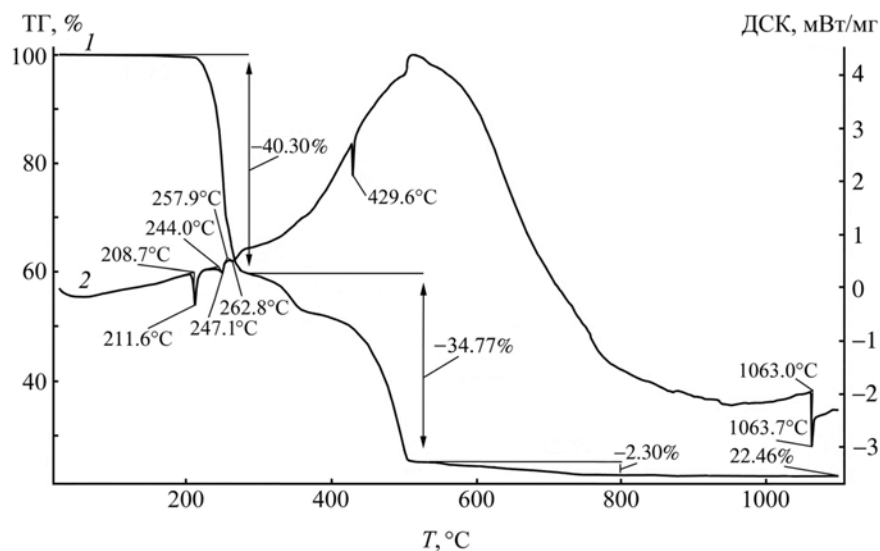


Рис. 5. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) комплекса 1.

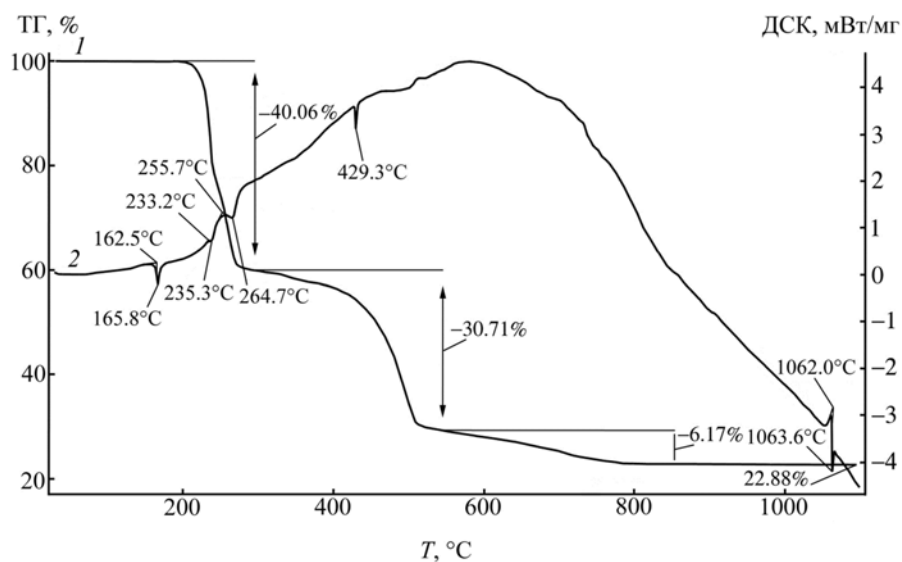


Рис. 6. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) комплекса 2.

лишь ненамного отклоняющийся от прямого. В псевдополимерной цепи **2** катион **A** сохраняет свой полигон $[\text{AuS}_4]$, тогда как в катионе **B** за счет дополнительных вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ комплексообразователь достраивает ближайшее окружение до вытянутого октаэдра $[\text{AuS}_{4+2}]$. Искажение образуемого октаэдра проявляется в меньшей степени, чем в комплексе **1**, поскольку аксиальная

ось $\text{S}^{1a}\cdots\text{Au}^{2a}\cdots\text{S}^{1b}$ образует с плоскостью хромофора $[\text{AuS}_4]$ угол близкий к прямому – $87.03(4)^\circ$.

В комплексе **2** характер связывания соседних катионов **A** и **B** при участии анионов $[\text{TiCl}_4]^-$ обнаруживает полную аналогию с **1** (рис. 3, 4). Тем не менее, параметры соответственных халькогенных связей достоверно различаются: $\text{Cl}^1\cdots\text{S}^3$ 3.566(2) Å, $\text{Cl}^1\cdots\text{S}^4$ 3.327(3) Å и $\text{Cl}^2\cdots\text{S}^2$ 3.560(2) Å

при значениях соответствующих углов CSCl 167.6(2), 166.3(2) и 157.9(2)°. Длина вторичной связи $\text{Tl}^1 \cdots \text{S}^3$ составляет 3.6520(14) Å. В дополнительной стабилизации супрамолекулярных структур **1** и **2** также участвуют водородные связи неклассического типа $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ (табл. 3), геометрические параметры которых довольно типичны [43, 44] и лежат в диапазоне: $d(\text{C}-\text{H})$ 0.97–0.99 Å, $d(\text{H} \cdots \text{Cl})$ 2.74–2.95 Å, $d(\text{C} \cdots \text{Cl})$ 3.505(6)–3.738(6) Å, угол $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ 131–163°. Таким образом, самоорганизация сложных супрамолекулярных архитектур в исследованных соединениях является результатом совокупного проявления множественных вторичных взаимодействий, реализующихся между ионными структурными единицами.

Термическое поведение комплексов **1/2** было исследовано методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. Для обсуждаемых соединений, термически устойчивых до ~200/204°C, характерен весьма близкий ход экспериментальных кривых (рис. 5, 6). Первую ступень потери массы кривые ТГ комплексов **1/2** регистрируют в диапазоне 200–284/204–296°C (рис. 5, 1, 6, 1). Обсуждаемая ступень связана с интенсивным термолизом комплексов, который сопровождается восстановлением золота до элементного состояния и высвобождением TlCl_3 , с последующим его восстановлением до TlCl . (По данным [45] при температуре выше 150°C TlCl_3 разлагается на TlCl и Cl_2). Однако экспериментальная потеря массы на этой ступени, в 40.30/40.06%, заметно ниже расчетных значений (49.42/51.02%), что может объясняться выходом кривой ТГ на новую ступень при незавершенном испарении продуктов термолиза по первой ступени.

Второй этап потери массы (в 34.77/30.71%), в основном обусловленный испарением образовавшегося TlCl , фиксируется в области средних температур 284–526/296–545°C. В самом начале этапа кривые ТГ отражают плавную потерю массы, которая по достижении т. пл. TlCl (431°C [45]) начинает быстро нарастать. При дифференцировании кривых ТГ установлено, что максимальная скорость потери массы приходится на 496.2/498.3°C. (При независимом изучении термического поведения компактного TlCl первые признаки потери массы были отмечены при ~400°C с заметным

нарастанием скорости его испарения начиная с ~450°C и полным завершением процесса к 600°C).

Пологий участок финальной десорбции продуктов термолиза (2.30/6.17%), начинающийся с 526/545°C, со стабилизацией массы образцов при 800/853°C завершается. Таким образом, общая потеря массы образцов (37.07/36.88%), фиксируемая в температурном диапазоне 284–800/296–853°C, превышает расчетные значения для TlCl (27.77/26.89%), компенсируя тем самым недостающую потерю массы, выявленную на первой ступени кривых ТГ (см. выше). При 1100°C остаточная масса вещества составляет 22.46/22.88% от исходной, что в целом согласуется с расчетными значениями 22.80/22.09% для восстановленного элементного золота.

Каждая из кривых ДСК комплексов **1/2** (рис. 5, 2, 6, 2) включает по пять эндоэффектов. Первые, низкотемпературные эндоэффекты с экстремумами при 211.6/165.8°C, которые фиксируются еще до начала потери массы, отнесены к плавлению образцов (экстраполированные т. пл. 208.7/162.5°C). Измерение т. пл. независимым образом (в стеклянных капиллярах) позволило установить плавление комплексов **1** и **2** в диапазонах 209–210 и 162–163°C соответственно. Следующие два эндоэффекта с экстремумами при 247.1 и 262.8°C/235.3 и 264.7°C проецируются на первую, крутопадающую ступень кривых ТГ, отражая две последовательные стадии термолиза комплексов. При 429.6/429.3°C кривая ДСК регистрирует эндоэффекты, связанные с плавлением образовавшегося TlCl (экстраполированные т. пл. 428.9/427.1°C). Финальный эндоэффект в высокотемпературной области отражает плавление восстановленного элементного золота (экстраполированные т. пл. 1063.0/1062.0°C).

Для исследования продуктов термолиза комплексов **1** и **2** в ряде экспериментов нагрев исследуемых образцов останавливали при 300°C, после прохождения кривыми ТГ первой ступени потери массы. Полученное на этой стадии вещество было охарактеризовано методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. На внешней поверхности (и в объеме) пленки, образованной смесью остывших продуктов термолиза, обнаружены необычные четырехлепестковые ветвящиеся кристаллы TlCl слож-

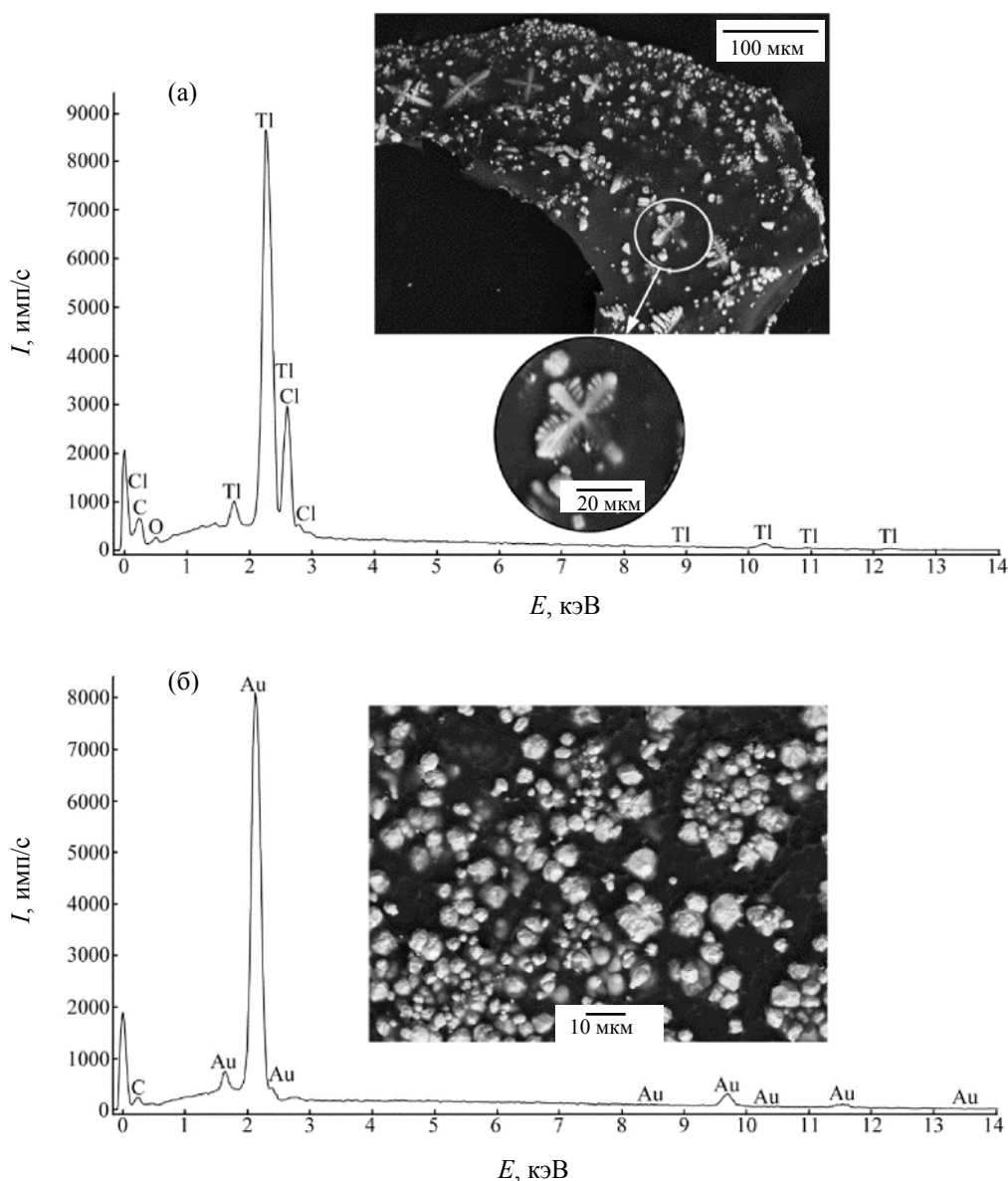


Рис. 7. Энергодисперсионные спектры, а также форма и размер частиц продуктов термоллиза **1** (процесс остановлен при 300°C). Микрористаллические проявления образовавшегося TlCl на поверхности и в объеме полимерной пленки, на выноске приведено детализированное изображение единичного микрористалла TlCl (а) и микрористаллы восстановленного элементарного золота в матрице пленки с обратной стороны (б).

ной формы, длина $\times$ ширина: 34–60 $\times$ 30–46 мкм (рис. 7а). Рентгенодисперсионные спектры этих кристаллов, отражающие их качественный химический состав, ожидаемо включают характеристические пики таллия и хлора (рис. 7а). Отсюда ясно, что одним из финальных продуктов термоллиза исследуемых комплексов является восстановленный хлорид таллия(I). Внутренняя поверхность пленки

выглядит совершенно иначе, поскольку тяжелый материал образовавшихся продуктов термоллиза опустился на дно тигля. С этой стороны пленка связывает микрористаллы восстановленного элементарного золота (размер частиц ~2.26–7.20 мкм), у которых отчетливо видны грани и ребра (рис. 7б). В данном случае рентгенодисперсионные спектры представлены только характеристическими

пиками золота (рис. 7б). Таким образом, в относительно мягких условиях (до 300°C) наблюдается количественная регенерация связанного золота с его восстановлением до элементного состояния и последующей кристаллизацией в расплаве продуктов термолита.

В представленной работе препаративно выделены и детально охарактеризованы методами ИК спектроскопии, РСА, СТА и ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ алкилендитиокарбаматно-хлоридные двойные комплексы золота(III)-таллия(III) состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPm})_2][\text{TiCl}_4]$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2][\text{TiCl}_4]$. В кристаллическом состоянии оба соединения формируют сложноорганизованные супрамолекулярные структуры за счет множественных вторичных взаимодействий между ионными структурными единицами. Неэквивалентные катионы золота(III) вторичными взаимодействиями $\text{Au}\cdots\text{S}$ объединяются в псевдополимерные цепи. В свою очередь, анионы $[\text{TiCl}_4]^-$ образуют вторичные анион-катионные связи $\text{Ti}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$ и неклассические водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, участвуя таким образом в дополнительном связывании соседних катионов золота(III). Изучение термического поведения двойных Au(III)-Ti(III) соединений в инертной атмосфере аргона позволило установить пределы их термической устойчивости, характер протекания термолита (с идентификацией методом микрозонда элементного золота и TiCl в качестве финальных продуктов), а также выявить условия количественной регенерации связанного золота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры (KBr) регистрировали на интерференционном ИК спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-1201 в диапазоне частот 4000–400 см^{-1} . Управление прибором и обработку спектров осуществляли по программе FSpec (версия 4.0.0.2 для Windows, ООО «Мониторинг», Россия). Спектры ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ в растворе CDCl_3 (99.8%, ХЧ, Сольвекс) получали на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочими частотами 400.1/100.6 МГц со сверхпроводящим магнитом (B_0 9.4 Тл) и Фурье-преобразованием. Изотропные химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C даны относительно ТМС.

РСА с монокристаллов комплексов **1** и **2** выполнен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK_α -излучение, λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор) при 150(2) и 296(2) К соответственно. Сбор данных проведен по стандартной методике: φ - и ω -сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием программы SADABS [46]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода метиленовых групп рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели *наездника*. Расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программе SHELXL 2018/3 [47]. Координаты атомов, длины связей и углы полученных комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC 2248177 (**1**) и 2248178 (**2**)]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, длины связей и углы – в табл. 2, параметры водородных и халькогенных связей – в табл. 3.

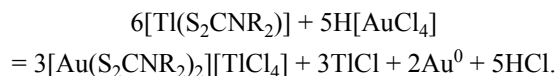
Термическое поведение комплексов **1** и **2** изучали методом СТА, включающим одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5 град/мин до 1100°C в атмосфере аргона. Масса исследуемых образцов составляла 1.903–4.521 (**1**) и 3.510–4.628 мг (**2**). 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 комплексов **1** и **2** проводили на приборе ПТП(М) (ОАО «Химлаборприбор»).

Для характеристики дисперсности и морфологических особенностей частиц, а также качественного определения химического состава веществ, образующихся в процессе термолита исследуемых комплексов, использовали растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390LV (Япония), ос-

нащенный аналитической системой микроанализа INCAPentaFETx3 с дисперсией по энергии Oxford Instrument (Англия).

Циклопентаметилен- и циклогексаметилендитиокарбаматы натрия получали взаимодействием эквимольных масс сероуглерода (Merck) с пиперидином и гексаметиленимином (Aldrich) соответственно в щелочной среде [48]; исходные полимерные комплексы таллия(I), $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_n\}_2]$ [$n = 5$ (**1a**), 6 (**2a**)] получали, как описано в работах [20, 21].

Получение тетрахлороталлатов(III) бис(N,N-циклопентаметилендитиокарбамато-S,S')золота(III), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNpm})_2][\text{TiCl}_4]$ (1**) и бис(N,N-циклогексаметилендитиокарбамато-S,S')золота(III), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNhm})_2][\text{TiCl}_4]$ (**2**)** проводили взаимодействием свежесоздаваемых комплексов таллия(I) **1a** и **2a** с растворами хлорида золота(III) в 2М HCl. Ранее нами было установлено, что связывание золота(III) из растворов свежесоздаваемых дитиокарбаматами таллия(I) включает окислительно-восстановительный процесс [23]. Поэтому гетерогенная реакция взаимодействия комплексов таллия(I) с тетрахлороаурат(III)-ионами в растворе 2 М. HCl может быть представлена следующим образом:



К свежесоздаваемым осадкам комплексов таллия(I) **1a/2a** белого цвета массой по 100 мг (0.2742/0.2641 ммоль) приливали по 10.0/9.6 мл растворов AuCl_3 (в 2 М. HCl), содержащих 45.0 мг (0.2285 ммоль) и 43.2 мг (0.2193 ммоль) золота соответственно и перемешивали в течение 1 ч на магнитной мешалке. Полученные желтые осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили на фильтре. Контроль остаточного содержания золота(III) в растворах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса Hitachi, модель 180-50. Степень связывания золота из растворов в твердую фазу составила 99.6/62.2%. Монокристаллы комплексов **1** и **2** для РСА получали растворением полученных желтых осадков в ацетоне при умеренном нагревании. Нерастворимую часть вещества отделяли при фильтровании раствора. Прозрачные желтые кристаллы **1** (игольчатые) и **2**

(пластинчатые) получали из фильтратов в условиях медленного испарения растворителя при комнатной температуре.

Комплекс 1. Т. пл. 209–210°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1004 ср, 1111 ср (CS_2), 1134 сл ($\text{N}-\text{CH}_2$), 1553 о.с ($\text{N}-\text{CS}_2$), 2862 ср, 2946 сл (CH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.95 уш. с (8H, NCH_2), 1.92 уш. с (4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.85 уш. с (8H, NCH_2CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 193.73 (NCS_2), 51.09 (NCH_2), 25.89 (NCH_2CH_2), 24.08 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

Комплекс 2. Т. пл. 162–163°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 990 ср, 1091 ср (CS_2), 1160 с ($\text{N}-\text{CH}_2$), 1529 ср, 1541 с ($\text{N}-\text{CS}_2$), 2856 с, 2933 о.с (CH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.94 уш. с (8H, NCH_2), 1.99 уш. с (8H, NCH_2CH_2), 1.68 уш. с (8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); при 50°C, 4.06–4.03 м (8H, NCH_2), 2.07–2.05 м (8H, NCH_2CH_2), 1.75–1.72 м (8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 195.66 (NCS_2), 52.63 (NCH_2), 26.94 (NCH_2CH_2), 26.68 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Родина Татьяна Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2576-8643>

Зинченко Сергей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6428-2137>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Электронно-микроскопические и рентгено-спектральные исследования выполнены с использованием оборудования Амурского центра минералого-геохимических исследований (Лаборатория микроскопии и структурно-молекулярных исследований) Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sánchez-Chapul L., Santamaría A., Aschner M., Ke T., Tinkov A.A., Túnez I., Osorio-Rico L., Galván-Arzate S., Rangel-López E.* // *Front. Genet.* 2023. Vol. 14. 1168713. doi 10.3389/fgene.2023.1168713
2. *Chou Y.-T., Lo K.-Y.* // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. 6905. doi 10.1038/s41598-019-43413-1
3. *Abdolmaleki S., Ghadermazi M., Aliabadi A.* // *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11. 15699. doi 10.1038/s41598-021-95278-y
4. *Gomathi G., Thirumaran S., Ciattini S.* // *Polyhedron.* 2015. Vol. 102. P. 424. doi 10.1016/j.poly.2015.09.071
5. *Manar K.K., Rajput G., Yadav M.K., Yadav C.Y., Kumari K., Drew M.G.B., Singh N.* // *Chem. Select.* 2016. Vol. 1. N 18. P. 5733. doi 10.1002/slct.201601280
6. *Sivagurunathan G.S., Ramalingam K., Rizzoli C.* // *Polyhedron.* 2013. Vol. 65. P. 316. doi 10.1016/j.poly.2013.08.007
7. *Abrahamson H., Heiman J.R., Pignolet L.H.* // *Inorg. Chem.* 1975. Vol. 14. N 9. P. 2070. doi 10.1021/ic50151a011
8. *Rizzoli C., Ramalingam K., Alexander N.* // *Acta Crystallogr. (E).* 2008. Vol. 64. P. m1020. doi 10.1107/S1600536808021004
9. *Nilson L., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand.* 1969. Vol. 23. N 6. P. 1951. doi 10.3891/acta.chem.scand.23-1951
10. *Jennische P., Olin Å., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand.* 1972. Vol. 26. N 7. P. 2799. doi 10.3891/acta.chem.scand.26-2799
11. *Jennische P., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand.* 1973. Vol. 27. N 9. P. 3531. doi 10.3891/acta.chem.scand.27-3531
12. *Anacker-Eickhoff H., Jennische P., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand. (A).* 1975. Vol. 29. N 1. P. 51. doi 10.3891/acta.chem.scand.29a-0051
13. *Pritzkow H., Jennische P.* // *Acta Chem. Scand. (A).* 1975. Vol. 29. N 1. P. 60. doi 10.3891/acta.chem.scand.29a-0060
14. *Elfving E., Anacker-Eickhoff H., Jennische P., Hesse R.* // *Acta Chem. Scand. (A).* 1976. Vol. 30. N 5. P. 335. doi 10.3891/acta.chem.scand.30a-0335
15. *Hong S.-H., Jennische P.* // *Acta Chem. Scand. (A).* 1978. Vol. 32. N 4. P. 313. doi 10.3891/acta.chem.scand.32a-0313
16. *Alexander N., Ramalingam K., Rizzoli C.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2011. Vol. 365. N 1. P. 480. doi 10.1016/j.ica.2010.09.029
17. *Ramalingam K., Rizzoli C., Alexander N.* // *Monatsh. Chem.* 2013. Vol. 144. N 9. P. 1329. doi 10.1007/s00706-013-0974-y
18. *Kumar V., Singh V., Gupta A.N., Drew M.G.B., Singh N.* // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. N 4. P. 1716. doi 10.1039/C4DT03032J
19. *Ramalingam K., Rizzoli C., Sivagurunathan G.S.* // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40. N 3. P. 2489. doi 10.1039/c5nj02980e
20. *Иванов А.В., Бредюк О.А., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н.* // *Докл. АН.* 2008. Т. 420. № 5. С. 637; *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N.* // *Doklady Phys. Chem.* 2008. Vol. 420. N 2. P. 130. doi 10.1134/S0012501608060043
21. *Иванов А.В., Бредюк О.А., Герасименко А.В., Луценко И.А., Анцуткин О.Н., Форшлинг В.* // *Коорд. хим.* 2006. Т. 32. № 5. С. 354; *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Gerasimenko A.V., Lutsenko I.A., Antzutkin O.N., Forsling W.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2006. Vol. 32. N 5. P. 339. doi 10.1134/S107032840605006X
22. *Бредюк О.А., Лосева О.В., Иванов А.В., Говда В., Анцуткин О.Н.* // *Коорд. хим.* 2017. Т. 43. № 10. С. 602; *Bredyuk O.A., Loseva O.V., Ivanov A.V., Gowda V., Antzutkin O.N.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2017. Vol. 43. N 10. P. 638. doi 10.1134/S1070328417100013
23. *Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В., Родина Т.А.* // *Коорд. хим.* 2015. Т. 41. № 2. С. 107; *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Loseva O.V., Rodina T.A.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. Vol. 41. N 2. P. 108. doi 10.1134/S1070328415020025
24. *Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В., Анцуткин О.Н.* // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. № 6. С. 792; *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Loseva O.V., Antzutkin O.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 61. N 6. P. 755. doi 10.1134/S0036023616060103
25. *Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В.* // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. № 7. С. 1180; *Ivanov A.V., Bredyuk O.A., Loseva O.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 7. P. 1470. doi 10.1134/S1070363218070198
26. *Казизына Л.А., Куплетская Н.Б.* *Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии.* М.: Изд. Московск. унив., 1979, 240 с.
27. *Гремлик Г.У.* *Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений.* М.: ООО «Брукер Оптик», 2002. 93 с.
28. *Шершнев В.А., Соколова Л.В., Яковлева Т.В.* // *Высокомолекулярное соединение (А).* 1980. Т. 22. № 10. С. 2305; *Shershnev V.A., Sokolova L.V., Yakovleva T.V.* // *Polym. Sci. USSR.* 1980. Vol. 22. N 10. P. 2529. doi 10.1016/0032-3950(80)90159-8
29. John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=DiJQuAXLpJE <https://spectrabase.com/compound/DiJQuAXLpJE> (дата обращения 15.05.2023).
30. John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=5Zceg8XzL6u <https://spectrabase.com/compound/5Zceg8XzL6u> (дата обращения 15.05.2023).

31. Yin H.D., Li F., Wang D. // J. Coord. Chem. 2007. Vol. 60. N 11. P. 1133. doi 10.1080/00958970601008846
32. Rodina T.A., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Antzugin O.N., Ivanov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2020. Vol. 508. 119630. doi 10.1016/j.ica.2020.119630
33. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzugin O.N., Ivanov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2021. Vol. 525. 120383. doi 10.1016/j.ica.2021.120383
34. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов М.А., Бредюк О.А., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // ЖОХ. 2022. Т. 92. N 6. С. 963; Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov M.A., Bredyuk O.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 6. P. 1040. doi 10.1134/S1070363222060159
35. Boeyens J.C.A. // J. Cryst. Mol. Struct. 1978. Vol. 8. N 6. P. 317. doi 10.1007/BF01200485
36. Bocian 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. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. N 3. P. 441. doi 10.1021/j100785a001
39. Yang L., Powel D.R., Houser R.P. // Dalton Trans. 2007. N 9. P. 955. doi 10.1039/B617136B
40. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. Vol. 15. P. 1. doi 10.1016/S0065-2792(08)60016-3
41. Wang W., Ji B., Zhang Y. // J. Phys. Chem. (A). 2009. Vol. 113. N 28. P. 8132. doi 10.1021/jp904128b
42. Scilabra P., Terraneo G., Resnati G. // Acc. Chem. Res. 2019. Vol. 52. N 5. P. 1313. doi 10.1021/acs.accounts.9b00037
43. Бахтиярова Ю.В., Аксунова А.Ф., Галкина И.В., Галкин В.И., Лодочникова О.А., Катаева О.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 65. № 5. С. 1313; Bakhtiyarova Y.V., Aksunova A.F., Galkina I.V., Galkin V.I., Lodochnikova O.A., Kataeva O.N. // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. N 5. P. 1313. doi 10.1007/s11172-016-1454-4
44. 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
45. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. С. 180.
46. Bruker, APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
47. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
48. Быр'юко В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.

Double Pseudo-Polymeric Complexes of $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{TiCl}_4]$, $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6$: Preparation, Structural Organization, and Thermal Behavior (Low-Temperature Reduction and Crystallization of Gold)

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

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

^b Amur State University, Blagoveschensk, 675027 Russia

^c Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

^d Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

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

Received June 21, 2023; revised August 5, 2023; accepted August 5, 2023

The capability of thallium(I) alkylendithiocarbamates to bind gold(III) from solutions in 2 M HCl was studied. Double complexes of $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{TiCl}_4]$ and $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{TiCl}_4]$ were preparatively isolated as individual forms of gold(III) binding into the solid phase. In the crystalline state, the ionic structural units of the complexes are combined together due to the secondary $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Ti}\cdots\text{S}$ and $\text{S}\cdots\text{Cl}$ bonds that results in complicated supramolecular architectures. Thermal behavior of compounds was studied using the simultaneous thermal analysis technique; both reduced elemental gold and thallium(I) chloride were identified as the final thermolysis products.

Keywords: gold(III)–thallium(III) dithiocarbamate-chlorido complexes, self-organization of supramolecular structure, secondary ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Ti}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$) interactions, thermal behavior.