

Химия. Геология.
Природные ресурсы. БЖД

УДК 54-386 + 546.593 + 543.442.3

Т.А. Родина, О.В. Лосева, А.В. Иванов

**НОВЫЙ ИОННЫЙ КОМПЛЕКС ЗОЛОТА(III) СОСТАВА $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]\text{ClO}_4$:
ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ**

Получен и препаративно выделен новый ионный комплекс, перхлорат бис-(N,N-дибутилдитиокарбамато-S,S')золота(III), кристаллическая и супрамолекулярная структура которого установлена методом РСА. Основными структурными единицами комплекса являются биядерные катионы $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^{2+}$, образованные за счет симметричных вторичных связей Au...S, и анионы ClO_4^- .

Ключевые слова: дитиокарбаматы золота(III), рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, супрамолекулярная самоорганизация.

**NOVEL GOLD(III) DITHIOCARBAMATE COMPLEX $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]\text{ClO}_4$:
SYNTHESIS AND STRUCTURAL ORGANISATION**

A novel ionic complex, bis-(N,N-dibutyldithiocarbamato-S,S')gold(III) perchlorate was synthesized and preparatively isolated. The supramolecular and crystal structure of the compound was established using single-crystal X-ray diffraction. The main structural units of the complex are binuclear cations $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^{2+}$, which are formed due to symmetrical secondary Au...S bonds, and ClO_4^- anions.

Key words: gold(III) dithiocarbamates, X-ray diffraction analysis, crystal structure, supramolecular self-organisation.

Дитиокарбаматные комплексы переходных металлов изучаются на протяжении уже многих десятков лет, что обусловлено их структурным многообразием: от моноядерных комплексов относительно простого строения до координационных полимеров со сложной супрамолекулярной структурой. В составе комплексов дитиокарбаматные лиганды (**Dtc**) могут выполнять терминальную, мостиковую или смешанную структурную функцию, обеспечивая стабилизацию металлов в широком диапазоне состояний окисления. Дитиокарбаматы металлов находят применение в производстве электролюминесцентных устройств, полупроводниковых материалов, сегнетоэлектриков и элементов солнечных батарей [1, 2]. Дитиокарбаматные комплексы золота(III) перспективны для использования в медицине за счет проявляемой антибактериальной и противоопухолевой активности [3, 4]. Большинство синтезированных и исследованных нами комплексов золота(III) с дитиокарбаматными лигандами являются ионными соединениями типа двойных комплексных солей, включающих комплексные катионы $[\text{AuDtc}_2]^+$ и комплексные анионы $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{MCl}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Fe}, \text{Tl}$) или $[\text{M}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$) [5–9]. В настоящей работе нами получен и структурно охарактеризован перхлорат бис-(N,N-дибутилдитиокарбамато-S,S')золота(III), $[\text{Au}(\text{BuDtc})_2]\text{ClO}_4$.

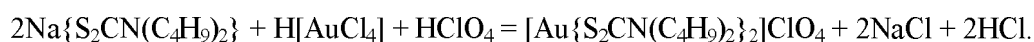
Исследования перхлоратных солей катионных комплексов переходных металлов немногочисленны [10–18]. Это обусловлено их низкой устойчивостью и взрывоопасностью, что существенно ограничивает области практического применения. Тем не менее, известен ряд перхлоратов катионных комплексов кобальта(II), меди(II), цинка(II), кадмия(II), золота(III) с азотсодержащими лигандами, для которых установлено разнообразие типов молекулярных и надмолекулярных структур. В обсуждаемых соединениях формируются координационные полиэдры плоско-тетрагонального, искаженно-тетраэдрического или искаженно-октаэдрического строения, а образование системы многочисленных невалентных контактов N—H...O, Cl...O, C...O, Au...O приводит к построению супрамолекулярных 3D-полимерных каркасных систем [10–13].

Исследованы также и тетраоксохлораты комплексов переходных металлов (Ni, Cu, Hg) с дитиокарбаматными лигандами [14–18] моно-, би-, три-, тетра-, пента- и, в общем случае, полиядерного строения. Реализация полимерных линейных и сетчатых структур достигается за счет участия коротких контактов типа C—H...O, C—H...S, C—H...N. Однако перхлораты катионных комплексов золота(III) с Dtc лигандами до настоящего времени остаются неизученными.

Для исследования препаративно выделенного нового кристаллического комплекса $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]\text{ClO}_4$, установления его структурной организации и спектральных характеристик были использованы методы рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии.

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]\text{ClO}_4$ (I) – тетраоксохлората(VII) бис-(*N,N*-дибутилдитиокарбамато-*S,S*) золота(III) – основывался на реакции взаимодействия водного раствора дибутилдитиокарбамата натрия, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$, взятого в полуторакратном избытке, с раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в хлорной кислоте:



Дибутилдитиокарбамат натрия получали взаимодействием сероуглерода ('Merck') и дибутиламина ('Aldrich') в щелочной среде [19]. К раствору $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в 14 мл 65% хлорной кислоты, содержащему 0.0276 г (0.140 ммоль) золота, при интенсивном перемешивании приливали раствор, содержащий 0.1031 г (0.420 ммоль) $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 5 мл воды.

Объемный желтый творожистый осадок отделяли фильтрованием, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали на фильтре. Выход – 96%. Для дифрактометрического эксперимента желтые прозрачные пластинчатые кристаллы I были выращены из смеси этанол-ацетон (2:1). Соединение I охарактеризовано по данным ИК спектроскопии ($\nu / \text{см}^{-1}$):

$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]\text{ClO}_4$: 2962, 2932, 2872, 1547, 1454, 1442, 1367, 1352, 1298, 1230, 1184, 1160, 1109, 1087, 1054, 988, 951, 931, 907, 792, 733, 620, 595, 510, 439, 422, 410.

ИК спектры регистрировали на ИК спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см^{-1} .

РСА монокристаллов I выполнен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 150(2) К. Сбор данных проведен по стандартной методике: φ и ω сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием программы SADABS [20]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника». Расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по комплексу программ SHELXTL [20]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры I приведены в табл. 1, координаты неводородных атомов – в табл. 2, основные длины связей и углы – в табл. 3.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{18}H_{36}N_2O_4S_4ClAu$
M	705.14
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$
$a, \text{Å}$	18.0955(9)
$b, \text{Å}$	17.6677(10)
$c, \text{Å}$	17.4256(7)
α , град	90.00
β , град	106.485(2)
γ , град	90.00
$V, \text{Å}^3$	5342.1(5)
Z	8
ρ (выч.), г/см ³	1.754
μ , мм ⁻¹	5.946
$F(000)$	2800
Размер кристалла, мм	0.14 × 0.14 × 0.04
Область сбора данных по θ , град	1.64–27.57
Интервалы индексов отражений	$-23 \leq h \leq 21; -22 \leq k \leq 22; -22 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	21441
Независимых отражений	6170 ($R_{int} = 0.0248$)
Отражений $c I > 2\sigma(I)$	5335
Переменных уточнения	275
G0OF	1.046
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0295; wR_2 = 0.0762$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0372; wR_2 = 0.0790$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-1.477/3.845

Таблица 2

Координаты неводородных атомов и их изотропные эквивалентные температурные параметры $U_{экр}$ (Å^2) для соединения I

Атом	x	y	z	$U_{экр}$
Au(1)	0.332634(8)	0.276902(10)	0.112115(9)	0.02234(6)
S(1)	0.22648(6)	0.19744(6)	0.09043(6)	0.0230(2)
S(2)	0.23689(6)	0.35146(7)	0.14048(7)	0.0301(2)
S(3)	0.42825(6)	0.19657(7)	0.09338(7)	0.0279(2)
S(4)	0.44264(6)	0.35311(7)	0.13603(7)	0.0299(2)
N(1)	0.1112(2)	0.2656(2)	0.1328(2)	0.0215(7)
N(2)	0.5633(2)	0.2698(2)	0.1229(2)	0.0288(9)
C(1)	0.1795(2)	0.2717(2)	0.1234(2)	0.0217(8)
C(2)	0.0658(3)	0.1962(3)	0.1104(3)	0.0314(10)
C(3)	0.0643(5)	0.1414(4)	0.1760(4)	0.075(2)
C(4)	0.1353(4)	0.0956(5)	0.2107(5)	0.097(3)
C(5)	0.1120(5)	0.0317(4)	0.2616(4)	0.090(3)
C(6)	0.0756(2)	0.3280(3)	0.1665(2)	0.0232(8)
C(7)	0.0203(2)	0.3740(3)	0.1009(2)	0.0259(9)
C(8)	-0.0234(3)	0.4322(3)	0.1348(3)	0.0270(9)
C(9)	-0.0798(3)	0.4781(3)	0.0696(3)	0.0447(14)
C(10)	0.4906(2)	0.2730(3)	0.1186(3)	0.0264(9)
C(11)	0.5992(3)	0.1973(3)	0.1108(3)	0.0307(10)
C(12)	0.6279(3)	0.1543(3)	0.1888(3)	0.0328(11)
C(13)	0.6580(3)	0.0760(3)	0.1771(3)	0.0378(11)
C(14)	0.6768(3)	0.0295(3)	0.2530(3)	0.0473(14)
C(15)	0.6133(3)	0.3366(3)	0.1396(3)	0.0345(11)
C(16)	0.6127(3)	0.3790(3)	0.0628(3)	0.0407(12)
C(17)	0.6743(3)	0.4395(3)	0.0774(3)	0.0443(13)
C(18)	0.6682(5)	0.4891(4)	0.0049(4)	0.070(2)
Cl(1)	0.16963(6)	0.25529(8)	0.38433(6)	0.0335(3)
O(1)	0.08912(19)	0.2403(3)	0.3475(2)	0.0507(11)
O(2)	0.2098(2)	0.2803(2)	0.3287(2)	0.0485(11)
O(3)	0.1798(2)	0.3091(3)	0.4522(2)	0.0516(11)
O(4)	0.2061(2)	0.1800(2)	0.4218(2)	0.0511(10)

Таблица 3

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

Катион			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au(1)–S(1)	2.3220(11)	S(4)–C(10)	1.733(5)
Au(1)–S(2)	2.3383(11)	N(1)–C(1)	1.297(5)
Au(1)–S(3)	2.3313(11)	N(1)–C(2)	1.465(6)
Au(1)–S(4)	2.3406(11)	N(1)–C(6)	1.480(5)
Au(1)⋯S(1) ^a	3.4153(11)	N(2)–C(10)	1.297(5)
S(1)–C(1)	1.747(4)	N(2)–C(11)	1.478(6)
S(2)–C(1)	1.725(4)	N(2)–C(15)	1.465(6)
S(3)–C(10)	1.734(5)		
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(1)Au(1)S(2)	75.32(4)	S(3)C(10)S(4)	111.0(2)
S(1)Au(1)S(3)	102.81(4)	N(1)C(1)S(2)	126.5(3)
S(1)Au(1)S(4)	177.83(4)	N(1)C(1)S(1)	123.3(3)
S(2)Au(1)S(3)	175.17(4)	N(2)C(10)S(4)	125.2(4)
S(2)Au(1)S(4)	106.38(4)	N(2)C(10)S(3)	123.8(4)
S(3)Au(1)S(4)	75.39(4)	C(1)N(1)C(2)	121.2(4)
Au(1)S(1)C(1)	87.10(15)	C(1)N(1)C(6)	121.7(4)
Au(1)S(2)C(1)	87.08(14)	C(2)N(1)C(6)	117.1(3)
Au(1)S(3)C(10)	86.92(15)	C(10)N(2)C(15)	122.3(4)
Au(1)S(4)C(10)	86.67(16)	C(10)N(2)C(11)	120.6(4)
S(1)C(1)S(2)	110.2(2)	C(15)N(2)C(11)	117.1(4)
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–173.9(2)	S(2)C(1)N(1)C(2)	175.3(3)
Au(1)S(3)S(4)C(10)	177.4(3)	S(2)C(1)N(1)C(6)	–4.7(6)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–174.5(2)	S(3)C(10)N(2)C(11)	–3.7(6)
S(3)Au(1)C(10)S(4)	177.7(3)	S(3)C(10)N(2)C(15)	176.2(4)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–4.6(6)	S(4)C(10)N(2)C(11)	176.9(4)
S(1)C(1)N(1)C(6)	175.4(3)	S(4)C(10)N(2)C(15)	–3.2(7)
Анион			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Cl(1)–O(1)	1.440(3)	Cl(1)–O(3)	1.487(4)
Cl(1)–O(2)	1.437(4)	Cl(1)–O(4)	1.545(4)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(1)Cl(1)O(2)	113.4(2)	O(2)Cl(1)O(3)	111.6(3)
O(1)Cl(1)O(3)	110.7(2)	O(2)Cl(1)O(4)	108.2(2)
O(1)Cl(1)O(4)	106.7(3)	O(3)Cl(1)O(4)	105.8(2)

*Симметрическое преобразование: $^a \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$.

Результаты и их обсуждение

В ИК спектре исследуемого комплекса одиночная полоса поглощения высокой интенсивности при 1547 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей C–N в дитиокарбаматных группах =NC(S)S– [19, 21]. Обсуждаемое значение $\nu(\text{C–N})$ занимает промежуточное положение между диапазонами валентных колебаний одинарных C–N ($1250\text{--}1360 \text{ см}^{-1}$) и двойных связей C=N ($1640\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$) и существенно смещено в высокочастотную область, что указывает на существенный вклад двоевязанности в связи N–C(S)S [19, 22, 23]. Полосы поглощения средней интенсивности при 1160 см^{-1} и 951 см^{-1} отнесены к асимметричным ($\nu_{\text{ас}}$) и симметричным ($\nu_{\text{с}}$) валентным колебаниям групп –C(S)S– соответственно [21, 24]. Отсутствие расщепления полосы при 951 см^{-1} указывает на бидентатную координацию дитиокарбаматных лигандов [25]. Пик поглощения с экстремумом при 595 см^{-1} относится к колебаниям $\nu(\text{C–S})$ [26]. На область $2872\text{--}2962 \text{ см}^{-1}$ приходятся полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями связей алкильных заместителей в составе BuDtc лигандов. Кроме того, ИК спектр характеризуется наличием сильных полос поглощения при $1087 (\nu_3)$ и $620 (\nu_4) \text{ см}^{-1}$, обусловленных колебаниями аниона $[\text{ClO}_4]^-$ [27].

Кристаллическая и супрамолекулярная структура препаративно выделенного ионного комплекса I установлена методом PCA. В состав элементарной ячейки входят 8 формульных единиц $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]\text{ClO}_4$ (рис. 1).

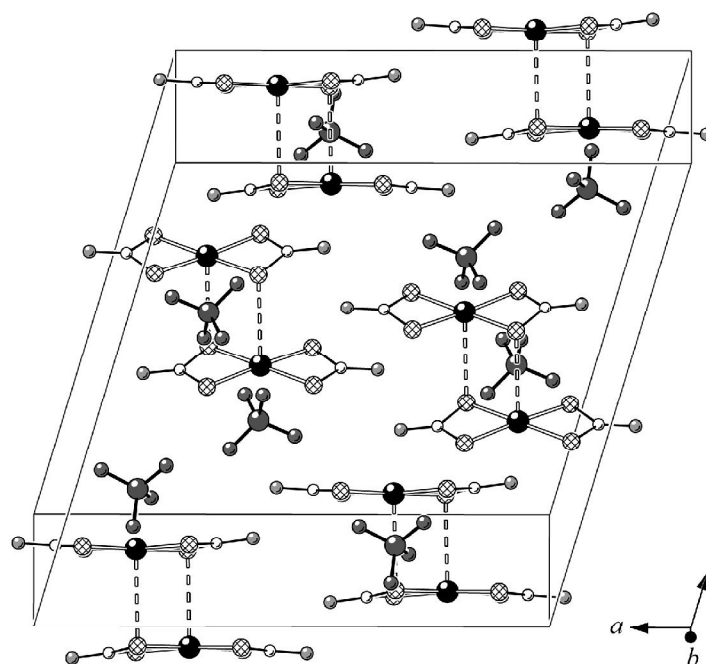


Рис. 1. Упаковка структурных единиц в комплексе I вдоль направления [010].

Алкильные заместители дитиокарбаматных лигандов не приведены.

В нецентросимметричном комплексном катионе атом золота S,S' -бидентатно координирует два неэквивалентных BuDtc лиганда с формированием хромофора $[AuS_4]$ тетрагонального строения (рис. 2а), что указывает на низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние комплексообразователя. Длины коротких сторон обсуждаемого хромофора, определяемые внутрелигандными расстояниями $S(1)\cdots S(2)$ 2.847 Å и $S(3)\cdots S(4)$ 2.856 Å, очень близки, тогда как длинные стороны, обусловленные межлигандными расстояниями $S(1)\cdots S(3)$ 3.637 Å и $S(2)\cdots S(4)$ 3.746 Å, заметно различаются. Последнее определяет трапециевидальное искажение прямоугольника $[AuS_4]$. В свою очередь, отклонение диагональных валентных углов $S(1)Au(1)S(4)$, $S(2)Au(1)S(3)$ и торсионных углов $AuSSC$ и $SAuCS$ от 180° (табл. 3) указывает на существование и тетраэдрического искажения.

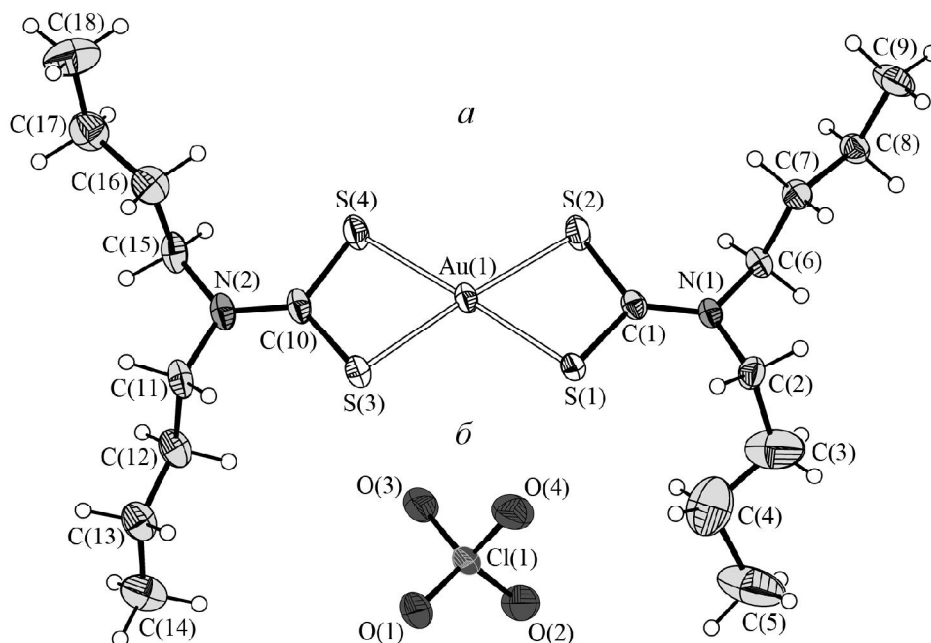


Рис. 2. Структура комплексного катиона $[Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2]^+$ (а) и аниона ClO_4^- (б).

Эллипсоиды 50% вероятности.

Координация структурно-неэквивалентных BuDtc лигандов комплексообразователем близка к S,S' -изобидентатной (длина связей Au–S лежит в узком диапазоне 2.3220–2.3406 Å), что приводит к формированию двух малоразмерных хелатных металлоциклов $[AuS_2C]$ с атомом золота в ‘спиро’-позиции. Короткие межатомные расстояния Au–C 2.829 и 2.835 Å (существенно меньшие суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов – 3.36 Å [28]), обусловленные сближенными позициями атомов золота и углерода в рассматриваемых металлоциклах, указывают на *транс*-аннулярное взаимодействие между ними и высокую концентрацию делокализованной π -электронной плотности внутри циклов.

Длина связей N–C(S)S (1.297 Å) близка к типичному значению (1.27 Å) для двойной связи C=N, а валентные углы при атомах азота лишь незначительно отклоняются от 120° (табл. 3). Оба эти обстоятельства отражают преобладающий вклад двосвязанности в формально одинарные связи N–C(S)S и преимущественно sp^2 -гибридное состояние атомов азота и углерода за счет проявления мезомерного эффекта дитиокарбаматных групп. Небольшие отклонения торсионных углов SCNC от 0° или 180° указывают на близкое к копланарному расположение атомов в $C_2NC(S)S$ группировках BuDtc лигандов (табл. 3).

Анионная часть комплекса представлена искаженно-тетраэдрическим тетраоксохлорат-ионом $[ClO_4]^-$ (состояние sp^3 -гибридизации), о чем свидетельствуют значения валентных углов O–Cl–O: 105.8 – 113.4° и длин связей Cl–O: 1.437 – 1.545° Å (рис. 2б, табл. 3).

Комплексные катионы золота(III) $[Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2]^+$ вступают в парные симметричные взаимодействия за счет вторичных связей $Au \cdots S$ невалентного типа с образованием супрамолекулярных биядерных катионов $[Au_2\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_4]^{2+}$, в которых моноядерные фрагменты ориентированы антипараллельно (рис. 3).

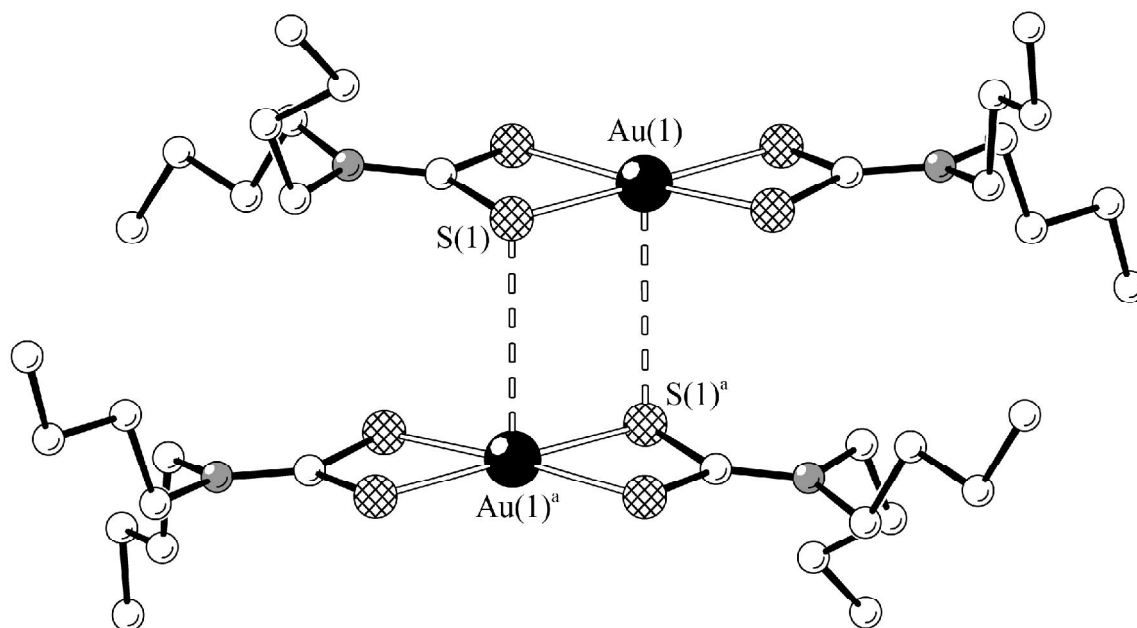


Рис. 3. Структура биядерного катиона $[Au_2\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_4]^{2+}$, пунктиром показаны парные вторичные связи $Au \cdots S$.

Длина связи $Au(1) \cdots S(1)^a$ 3.4153 Å несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и серы 3.46 Å [28]. Таким образом, в биядерном катионе каждый атом золота по совокупности находится в окружении пяти атомов серы, достраивая свой полиэдр до вытянутой тетрагональной пирамиды, вследствие чего комплексообразователь смещается из базальной плоскости на 0.06 Å в направлении апикального атома серы. Характер взаимного расположения тупых (90.95° и 91.19°) и ост-

рых (88.86° и 88.90°) углов при атомах серы указывает на трапециевидное искажение основания об-суждаемой пирамиды. Связь $S(1)^a \cdots Au(1)$ характеризуется наклоном к плоскости основания: углы $S(1)^a \cdots Au(1) - S(n = 1, 2, 3, 4)$ составляют соответственно 84.84° , 96.32° , 87.90° и 96.25° .

1. Yadav, R., Trivedi, M., Kociok-Köhn, G., Chauhan, R., Kumar, A., Gosavi, S.W. Ferrocenyl Dithiocarbamate Based d^{10} Transition-Metal Complexes as Potential Co-Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. – № 7. – P. 1013-1021.

2. Prakasam, B.A., Lahtinen, M., Peuronen, A., Muruganandham, M., Kolehmainen, E., Haapaniemi, E., Sillanpää, M. Phase selective synthesis of ZnS nanoparticles from structurally new dithiocarbamate precursor // Mater. Lett. – 2015. – V. 44. – P. 19-21.

3. Ronconi, L., Marzano, C., Zanello, P., Corsini, M., Miolo, G., Maccà, C., Trevisan, A., Fregona, D. Gold(III) dithiocarbamate derivatives for the treatment of cancer: solution chemistry, DNA binding, and hemolytic properties // J Med Chem. – 2006. – V. 49, № 5. – P. 1648-1657.

4. Shi, Y., Chu, W., Wang, Y., Wang, S., Du, J., Zhang, J., Li, S., Zhou, G., Qin, X., Zhang, C. Synthesis, characterization and cytotoxicity of the Au(III) complexes with cyclic amine-based dithiocarbamate ligands // Inorg. Chem. Comm. – 2013. – V. 30. – P. 178-181.

5. Rodina, T.A., Ivanov, A.V., Gerasimenko, A.V., Loseva, O.V., Antzutkin, O.N., Sergienko, V.I. Fixation modes of gold(III) from solutions using cadmium(II) dithiocarbamates. Preparation, supramolecular structure and thermal behaviour of polynuclear and heteropolynuclear gold(III) complexes: Bis(N,N-dialkyldithiocarbamato-S,S)gold(III) polychlorometallates, $[Au(S_2CNR_2)_2]_n X$ ($n = 1$: $X = [AuCl_4]^-$; $n = 2$: $X = [CdCl_4]^{2-}$, $[Cd_2Cl_6]^{2-}$) // Polyhedron. – 2012. – V. 40, № 1. – P. 53-64.

6. Иванов, А.В., Лосева, О.В., Родина, Т.А., Смоленцев, А.И. Множественная изомеризация структурных единиц в ионно-полимерном гетероядерном комплексе золота(III)-цинка ($[Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2]_2[ZnCl_4]_n$): хемосорбционный синтез, супрамолекулярная структура (самоорганизация длиннопериодных катион-катионных полимерных цепочек) и термическое поведение // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43, № 8. – С. 482-495.

7. Иванов, А.В., Бредюк, О.А., Лосева, О.В., Родина, Т.А. Форма хемосорбционного связывания золота(III) из растворов ди-*изо*-бутилдитиокарбаматом таллия(I): супрамолекулярная структура и термическое поведение полимерного комплекса золота(III)-таллия(III) состава $([Au\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2][TlCl_4])_n$ // Коорд. химия. – 2015. – Т. 41, № 2. – С. 107-116.

8. Иванов, А.В., Лосева, О.В., Родина, Т.А., Новикова, Е.В., Герасименко, А.В. Гетерополиядерные комплексы золота(III)-железа(III) состава $([Au\{S_2CNR_2\}_2][FeCl_4])_n$ ($R = C_4H_9$, *изо*- C_4H_9): хемосорбционный синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение // Коорд. химия. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 91-102.

9. Loseva, O.V., Rodina, T.A., Smolentsev, A.I., Ivanov, A.V. A new polymorphic modification and chemisorption activity of mercury(II) N,N-di-*iso*-propyldithiocarbamate: Synthesis and characterisation of the heteronuclear double complex of $([Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_2]_2[Hg_2Cl_6] \cdot OC(CH_3)_2)_n$ // Polyhedron. – 2017. – V. 134. – P. 238-245.

10. Li, Z., Zhou, Z., Zhang, T., Tang, Z., Yang, L., Zhang, J. Energetic transition metal (Co/Cu/Zn) imidazole perchlorate complexes: Synthesis, structural characterization, thermal behavior and non-isothermal kinetic analyses // Polyhedron. – V. 44. – 2012. – P. 59-65.

11. Singh, C.P., Singh, A., Nibha, Daniliuc, C.G., Kumar, B., Singh, G. Preparation, crystal structure and thermal studies of cadmium perchlorate complex with 2,2'-bipyridine // J. Therm. Anal. Calorim. – 2015. – V. 121, № 2. – P. 633-640.

12. Афанасьева, В.А., Глинская, Л.А., Клевцова, Р.Ф., Миронов, И.В., Шелудякова, Л.А. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура β -хлорированного ациклического комплекса золота (III) $[Au(C_9H_{18}N_4Cl)](ClO_4)_2$ // Журн. структ. химии. – 2005. – Т. 46, № 5. – С. 902-908.

13. Афанасьева, В.А., Миронов, И.В., Глинская, Л.А., Клевцова, Р.Ф. Ненасыщенные тетраазаметаллокомплексы золота(III). Синтез, строение и свойства // Коорд. химия. – 2010. – Т. 36, № 1. – С. 10-23.

14. Bond, A.M., Colton, R., Hollenkamp, A.F., Hoskins, B.F., McGregor, K., Tiekink, E.R.T. An unexpected stoichiometric effect in both solution and solid-state in mercury-rich dithiocarbamate cation chemistry – crystal and molecular-structure of polymeric tris(piperidinecarbodithioato)dimercury(II) perchlorate // Inorg. Chem. – 1991. – V. 30, № 2. – P. 192-197.

15. Prakasam, B.A., Ramalingam, K., Saravanan, M., Bocelli, G., Cantoni, A. Effect of free and chelating phosphine coordination environments on the NiS_2P_2 chromophore: synthesis, NMR and other spectral studies. Crystal and molecular structures of (N,N-dipropyldithiocarbamato)di(triphenylphosphine)nickel(II) perchlorate and (N,N-dipropyldithiocarbamato)1,2-bis((diphenylphosphino)ethane)nickel(II) tetraphenylborate // Polyhedron. – 2004. – V. 23, № 1. – P. 77-82.

16. Prakasam, B.A., Ramalingam, K., Baskaran, R., Bocelli, G., Cantoni, A. Synthesis, NMR spectral and single crystal X-ray structural studies on Ni(II) dithiocarbamates with NiS_2PN , NiS_2PC , NiS_2P_2 chromophores: Crystal struc-

tures of (4-methylpiperazinecarbodithioato)(thiocyanato-N) (triphenylphosphine)nickel(II) and bis(triphenylphosphine) (4-methylpiperazinecarbodithioato)nickel(II) perchlorate monohydrate // *Polyhedron*. – 2007. – V. 26, № 5. – P. 1133-1138.

17. Travnicek, Z., Starha, P., Pastorek, R. Synthesis and X-ray structure of nickel(II) benzylpiperazine-dithiocarbamate complex $[\text{Ni}(\text{bpdtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{PPh}_3$ // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1049. – P. 22-26.

18. Hogarth, G., Faulkner, S. The mixed-valence coordination polymer $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]_2[\text{ClO}_4]$ containing alternating square-planar Cu(II) and Cu(III) centres // *Inorg. Chem. Comm.* – 2013. – V. 35. – P. 65-68.

19. Бырько, В.М. Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984. – 341 с.

20. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11) and SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.

21. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.

22. Fabretti, A.C., Forghieri, F., Giusti, A., Preti, C., Tosi, G. Spectroscopic, magnetic and thermogravimetric studies of piperazine-bis-(dithiocarbamate) complexes // *Spectrochim. Acta. A.* – 1984. – V. 40, № 4. – P. 343-346.

23. Odola, A.J., Woods, J.A.O. New Nickel(II) Mixed Ligand Complexes of Dithiocarbamates with Schiff Base // *J. Chem. Pharm. Res.* – 2011. – V. 3, № 6. – P. 865-871.

24. Yin, H., Li, F., Wang, D. Synthesis and crystal structure of two new Bi(III) complexes $\{(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3\text{Bi}\}_2$ and $\{[(\text{CH}_2)_5\text{NCS}_2]_2\text{Bi}\}_2$ // *J. Coord. Chem.* – 2007. – V. 60, № 11. – P. 1133-1141.

25. Casas, J.S., Sanchez, A., Bravo, J., Soledad, G.F., Castellano, E.E., Jones, M.M. Cadmium Coordination Chemistry Related to Chelate Therapy // *Inorg. Chim. Acta.* – 1989. – V. 158. – P. 119-126.

26. Хитрич, Н.В., Сейфуллина, И.И. Особенности взаимодействия дитиокарбаматов кобальта(III) с хлором и бромом // *Коорд. химия.* – 2000. – Т. 26, № 11. – С. 848-853.

27. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

28. Winter, M. // *WebElements Periodic Table of the Elements*, <http://www.webelements.com> (accessed January 2010).