

Химия. Геология.
Природные ресурсы.

УДК 54-386 + 546.593 + 543.442.3

Т.А. Родина, О.В. Лосева, А.В. Иванов, А.С. Заева

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ НОВОГО ИОННО-ПОЛИМЕРНОГО
КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА(III)-ЦИНКА СОСТАВА $[Au\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]_2[ZnCl_2(ClO_4)_2]$**

Препаративно выделен и методом РСА структурно охарактеризован новый ионно-полимерный комплекс, дихлоратодихлороцинкат(II) бис-(N,N-ди-изо-бутилдитиокарбамато-S,S') золота (III). На супрамолекулярном уровне полученное соединение, структурными единицами которого являются два неэквивалентных нецентросимметричных комплексных катиона состава $[Au\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]^+$ и дискретный разнолигандный анион $[ZnCl_2(ClO_4)_2]^{2-}$, образует зигзагообразные псевдополимерные катион-катионные цепи за счет парных вторичных связей $Au \cdots S$ невалентного типа.

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

Координационные соединения цинка с дитиокарбаматными лигандами представляют интерес как исходные вещества при получении материалов, проявляющих важные фотофизические, фотохимические и сегнетоэлектрические свойства [1]. Наряду с этим, они используются в сельском хозяйстве (как фунгициды) [2] и в производстве резины (вулканизирующие добавки) [3]; являются прекурсорами пленочных и наноразмерных сульфидов цинка [4, 5], а также гетерополиметаллических сульфидов при получении полупроводниковых материалов [6]. Кроме того, ранее нами было установлено, что дитиокарбаматы цинка благодаря высокоразвитой поверхности и высокой концентрации дитио групп эффективно связывают золото(III) из кислых растворов, образуя гетерополиядерные комплексы золота(III)-цинка [7–10]. В основном полученные соединения представляют собой двойные комплексы состава $[Au(Dtc)_2]_2[ZnCl_4]$ со сложно организованной супрамолекулярной структурой.

В настоящей работе при исследовании хемосорбционной активности ди-изо-бутилдитиокарбамата цинка¹ в отношении раствора $AuCl_3$ в 2М HCl в качестве одной из индивидуальных форм связывания золота(III) был получен новый двойной Au(III)-Zn(II) комплекс состава $[Au\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]_2[ZnCl_2(ClO_4)_2]$ (соединение I), строение и структурная организация которого установлены методом РСА.

Для дифрактометрического эксперимента желтые прозрачные игольчатые кристаллы I были выращены из смеси ацетон-толуол (1:1). РСА выполнен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор данных проведен по

¹ Для кристаллического ди-изо-бутилдитиокарбамата цинка характерна необычная структурная организация, включающая чередование двух молекулярных форм: моно- $[Zn\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]$ и биядерной $[Zn_2\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_4]$ в соотношении 1:1 [11, 12].

стандартной методике: φ и ω сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически, с использованием программы SADABS [13]. 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 [13]. 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	$C_{36}H_{72}N_4O_8S_8Cl_4ZnAu_2$
M	1546.56
Сингония	Моноклиная
Пр. гр.	Cc
a , Å	14.0773(6)
b , Å	28.1436(13)
c , Å	14.8844(5)
α , град.	90.00
β , град.	95.340(2)
γ , град.	90.00
V , Å ³	5871.4(4)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1.750
μ , мм ⁻¹	5.902
$F(000)$	3056
Размер кристалла, мм	$0.52 \times 0.08 \times 0.03$
Область сбора данных по θ , град.	2.00–27.51
Интервалы индексов отражений	$-18 \leq h \leq 18; -36 \leq k \leq 25; -29 \leq l \leq 11$
Измерено отражений	20210
Независимых отражений	10977 ($R_{int} = 0.0229$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	9752
Переменных уточнения	585
GOOF	1.029
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0302; wR_2 = 0.0652$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0391; wR_2 = 0.0677$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.730/1.001

Таблица 2

Координаты неводородных атомов и их изотропные эквивалентные температурные параметры **$U_{экр}$ (Å²) для соединения I**

Атом	x	y	z	$U_{экр}$
1	2	3	4	5
Au(1)	0.585613(15)	0.460304(9)	0.220714(16)	0.04099(7)
Au(2)	0.599877(16)	0.495371(11)	0.470206(18)	0.04058(7)
S(1)	0.48519(12)	0.39884(7)	0.25676(14)	0.0489(4)
S(2)	0.66772(11)	0.39063(7)	0.19188(12)	0.0436(4)
S(3)	0.50365(13)	0.53020(7)	0.24974(14)	0.0472(5)
S(4)	0.69143(13)	0.52196(7)	0.19475(12)	0.0466(4)
S(5)	0.67746(12)	0.42421(7)	0.44520(14)	0.0458(5)
S(6)	0.76056(12)	0.51617(7)	0.46371(12)	0.0449(4)
S(7)	0.44094(12)	0.47289(7)	0.47129(13)	0.0478(4)
S(8)	0.51803(12)	0.56599(7)	0.49430(13)	0.0433(4)
N(1)	0.5681(4)	0.3141(2)	0.2372(4)	0.0482(14)
N(2)	0.6203(4)	0.6059(2)	0.2394(4)	0.0497(14)

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5
N(3)	0.8593(3)	0.4398(2)	0.4141(4)	0.0454(14)
N(4)	0.3315(4)	0.5481(2)	0.5018(4)	0.0448(13)
C(1)	0.5739(4)	0.3602(2)	0.2294(5)	0.0396(15)
C(2)	0.4884(5)	0.2931(3)	0.2775(5)	0.0576(19)
C(3)	0.5125(7)	0.2721(4)	0.3752(6)	0.113(4)
C(4)	0.5910(9)	0.2961(5)	0.4305(9)	0.136(5)
C(5)	0.4250(8)	0.2613(4)	0.4200(8)	0.121(4)
C(6)	0.6393(5)	0.2825(3)	0.2043(5)	0.0548(19)
C(7)	0.6068(6)	0.2581(3)	0.1154(7)	0.075(2)
C(8)	0.5819(9)	0.2914(4)	0.0396(7)	0.112(4)
C(9)	0.6801(8)	0.2229(4)	0.0955(9)	0.117(4)
C(10)	0.6070(6)	0.5597(3)	0.2272(6)	0.0521(19)
C(11)	0.5453(6)	0.6375(3)	0.2665(5)	0.060(2)
C(12)	0.4978(7)	0.6672(3)	0.1868(7)	0.079(3)
C(13)	0.4335(8)	0.7032(4)	0.2246(8)	0.111(4)
C(14)	0.4427(8)	0.6366(4)	0.1180(8)	0.113(4)
C(15)	0.7135(5)	0.6270(3)	0.2256(5)	0.0566(19)
C(16)	0.7889(5)	0.6227(3)	0.3062(5)	0.0599(19)
C(17)	0.7585(6)	0.6444(3)	0.3917(6)	0.078(3)
C(18)	0.8801(7)	0.6431(4)	0.2804(7)	0.097(3)
C(19)	0.7800(4)	0.4573(3)	0.4370(4)	0.0448(17)
C(20)	0.8674(5)	0.3883(3)	0.3921(5)	0.0553(19)
C(21)	0.8848(7)	0.3576(3)	0.4789(9)	0.091(3)
C(22)	0.9691(8)	0.3706(4)	0.5392(7)	0.100(3)
C(23)	0.8921(9)	0.3063(4)	0.4429(8)	0.108(4)
C(24)	0.9417(4)	0.4713(3)	0.4032(5)	0.0520(18)
C(25)	0.9348(5)	0.4980(2)	0.3132(5)	0.0515(19)
C(26)	1.0245(6)	0.5283(4)	0.3126(6)	0.077(3)
C(27)	0.9187(6)	0.4661(3)	0.2321(6)	0.071(2)
C(28)	0.4153(4)	0.5318(3)	0.4898(4)	0.0413(16)
C(29)	0.2508(4)	0.5152(3)	0.5069(5)	0.0460(16)
C(30)	0.2534(6)	0.4896(3)	0.5998(6)	0.063(2)
C(31)	0.2556(7)	0.5221(4)	0.6783(6)	0.087(3)
C(32)	0.1665(8)	0.4566(4)	0.5966(7)	0.102(3)
C(33)	0.3132(5)	0.5992(3)	0.5115(5)	0.0501(18)
C(34)	0.3090(6)	0.6269(3)	0.4208(7)	0.074(2)
C(35)	0.2818(9)	0.6780(3)	0.4412(7)	0.098(3)
C(36)	0.2434(9)	0.6052(4)	0.3511(7)	0.109(4)
Zn(1)	0.03011(5)	0.34769(3)	0.14035(6)	0.0534(2)
Cl(1)	0.04400(19)	0.39752(12)	0.0286(2)	0.1041(9)
Cl(2)	-0.11540(14)	0.32718(9)	0.1631(2)	0.0875(8)
Cl(3)	0.20157(14)	0.27221(8)	0.16797(15)	0.0684(5)
Cl(4)	0.16098(16)	0.37413(10)	0.32598(17)	0.0844(7)
O(1)	0.1127(4)	0.2904(2)	0.1254(4)	0.0754(17)
O(2)	0.2353(5)	0.2324(2)	0.1226(5)	0.101(2)
O(3)	0.1872(6)	0.2569(3)	0.2636(5)	0.109(2)
O(4)	0.2743(4)	0.3106(2)	0.1739(4)	0.0802(18)
O(5)	0.0927(4)	0.3791(2)	0.2543(4)	0.093(2)
O(6)	0.1499(7)	0.3249(3)	0.3665(6)	0.131(3)
O(7)	0.2588(5)	0.3747(3)	0.2946(6)	0.126(3)
O(8)	0.1542(6)	0.4109(3)	0.3921(6)	0.120(3)

Таблица 3

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

1	2	3	4
Катион A		Катион B	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Au(1)–S(1)	2.328(2)	Au(2)–S(5)	2.328(2)
Au(1)–S(2)	2.336(2)	Au(2)–S(6)	2.347(2)
Au(1)–S(3)	2.341(2)	Au(2)–S(7)	2.327(2)
Au(1)–S(4)	2.342(2)	Au(2)–S(8)	2.342(2)
Au(1)⋯S(5)	3.614(2)	Au(2)⋯S(3)	3.569(2)
Au(1)⋯S(8) ^a	3.495(2)	Au(2)⋯S(4) ^b	3.502(2)
S(1)–C(1)	1.732(6)	S(5)–C(19)	1.732(7)
S(2)–C(1)	1.710(7)	S(6)–C(19)	1.731(8)
S(3)–C(10)	1.734(8)	S(7)–C(28)	1.726(7)
S(4)–C(10)	1.697(9)	S(8)–C(28)	1.733(7)
N(1)–C(1)	1.308(8)	N(3)–C(19)	1.295(8)
N(1)–C(2)	1.447(8)	N(3)–C(20)	1.491(9)
N(1)–C(6)	1.458(8)	N(3)–C(24)	1.481(8)
N(2)–C(10)	1.324(10)	N(4)–C(28)	1.293(8)
N(2)–C(11)	1.466(9)	N(4)–C(29)	1.473(8)
N(2)–C(15)	1.472(9)	N(4)–C(33)	1.472(9)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
S(1)Au(1)S(2)	74.93(6)	S(5)Au(2)S(6)	74.91(6)
S(1)Au(1)S(3)	105.16(7)	S(5)Au(2)S(7)	103.47(7)
S(1)Au(1)S(4)	176.04(7)	S(5)Au(2)S(8)	178.51(7)
S(2)Au(1)S(3)	179.88(8)	S(6)Au(2)S(7)	177.63(7)
S(2)Au(1)S(4)	104.97(6)	S(6)Au(2)S(8)	106.53(6)
S(3)Au(1)S(4)	74.92(6)	S(7)Au(2)S(8)	75.08(6)
Au(1)S(1)C(1)	86.9(2)	Au(2)S(5)C(19)	87.4(2)
Au(1)S(2)C(1)	87.1(2)	Au(2)S(6)C(19)	86.8(2)
Au(1)S(3)C(10)	85.9(3)	Au(2)S(7)C(28)	87.4(2)
Au(1)S(4)C(10)	86.7(3)	Au(2)S(8)C(28)	86.8(2)
S(1)C(1)S(2)	111.0(4)	S(5)C(19)S(6)	110.4(3)
S(3)C(10)S(4)	112.2(5)	S(7)C(28)S(8)	110.7(4)
C(1)N(1)C(2)	119.9(6)	C(19)N(3)C(24)	120.3(6)
C(1)N(1)C(6)	121.7(6)	C(19)N(3)C(20)	120.9(6)
C(2)N(1)C(6)	118.3(6)	C(24)N(3)C(20)	118.7(5)
C(10)N(2)C(11)	122.6(7)	C(28)N(4)C(33)	122.0(6)
C(10)N(2)C(15)	119.6(7)	C(28)N(4)C(29)	120.2(6)
C(11)N(2)C(15)	117.8(6)	C(33)N(4)C(29)	117.9(5)
Угол	$\varphi, \text{град}$	Угол	$\varphi, \text{град}$
Au(1)S(1)S(2)C(1)	176.8(4)	Au(2)S(5)S(6)C(19)	–172.1(4)
Au(1)S(3)S(4)C(10)	–175.7(5)	Au(2)S(7)S(8)C(28)	–179.6(4)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	177.2(3)	S(5)Au(2)C(19)S(6)	–172.8(4)
S(3)Au(1)C(10)S(4)	–176.2(5)	S(7)Au(2)C(28)S(8)	–179.7(4)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–5.4(9)	S(5)C(19)N(3)C(20)	0(1)
S(1)C(1)N(1)C(6)	173.2(5)	S(5)C(19)N(3)C(24)	176.1(5)
S(2)C(1)N(1)C(2)	174.5(5)	S(6)C(19)N(3)C(20)	–179.7(5)
S(2)C(1)N(1)C(6)	–7.0(9)	S(6)C(19)N(3)C(24)	–4.0(9)
S(3)C(10)N(2)C(11)	–5(1)	S(7)C(28)N(4)C(29)	4.5(9)
S(3)C(10)N(2)C(15)	174.9(6)	S(7)C(28)N(4)C(33)	–176.0(5)
S(4)C(10)N(2)C(11)	179.3(6)	S(8)C(28)N(4)C(29)	–173.0(5)
S(4)C(10)N(2)C(15)	–1(1)	S(8)C(28)N(4)C(33)	6(1)
Анион			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Zn(1)–Cl(1)	2.198(3)	Cl(3)–O(3)	1.519(7)
Zn(1)–Cl(2)	2.185(2)	Cl(3)–O(4)	1.486(6)
Zn(1)–O(1)	2.013(5)	Cl(4)–O(5)	1.376(5)
Zn(1)–O(5)	2.038(5)	Cl(4)–O(6)	1.524(9)

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
Cl(3)–O(1)	1.442(5)	Cl(4)–O(7)	1.494(7)
Cl(3)–O(2)	1.413(6)	Cl(4)–O(8)	1.437(7)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
Cl(1)Zn(1)Cl(2)	115.87(11)	Cl(2)Zn(1)O(1)	111.4(2)
Cl(1)Zn(1)O(1)	109.6(2)	Cl(2)Zn(1)O(5)	108.9(2)
Cl(1)Zn(1)O(5)	106.9(2)	O(1)Zn(1)O(5)	103.3(2)
O(1)Cl(3)O(2)	112.8(4)	O(5)Cl(4)O(6)	108.0(5)
O(1)Cl(3)O(3)	109.1(4)	O(5)Cl(4)O(7)	110.7(5)
O(1)Cl(3)O(4)	109.5(4)	O(5)Cl(4)O(8)	111.9(5)
O(2)Cl(3)O(3)	107.6(4)	O(6)Cl(4)O(7)	105.4(5)
O(2)Cl(3)O(4)	110.2(4)	O(6)Cl(4)O(8)	111.5(6)
O(3)Cl(3)O(4)	107.6(4)	O(7)Cl(4)O(8)	109.2(5)

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

Результаты и их обсуждение

По данным PCA, в состав элементарной ячейки полученного соединения входят четыре формульные единицы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{ZnCl}_2(\text{ClO}_4)_2]$ (рис. 1).

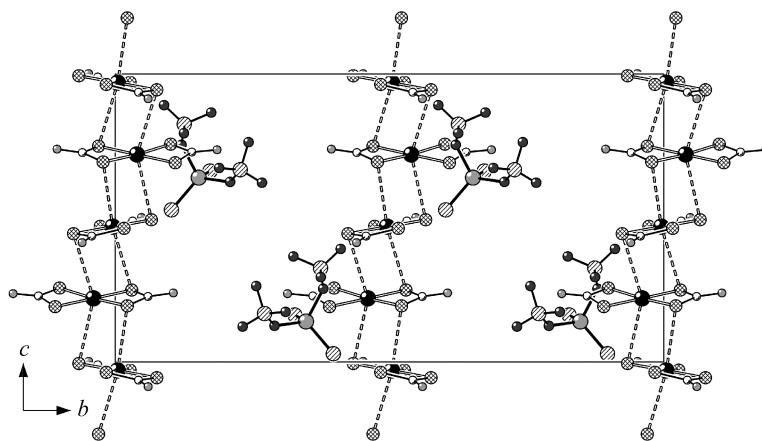


Рис. 1. Упаковка структурных единиц в комплексе I, проекция вдоль направления [100].

Алкильные заместители дитиокарбаматных лигандов не приведены.

Комплекс I включает два структурно-неэквивалентных катиона *бис*-(*N,N*-ди-*изо*-бутилдитиокарбамато-*S,S'*)золота(III) и разнолигандный диперхлоратодихлороцинкат(II)-анион (рис. 2).

В каждом из нецентросимметричных катионов состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ (катионы *A* и *B* с атомами Au(1) и Au(2) соответственно) комплексообразователь *S,S'*-бидентатно координирует два неэквивалентных *iso*-BuDtc лиганда (рис. 2*a, б*). Однако в катионе *A* значения длины связей Au–S отражают практически избидентатный характер координации лигандов, тогда как в катионе *B* связи, образуемые каждым из лигандов с атомом золота, достоверно неэквивалентны. В целом совокупность наблюдаемых между катионами *A* и *B* различий в части длины соответствующих связей и значений валентных и торсионных углов (табл. 3) позволяет классифицировать их как конформационные изомеры. В изомерных катионах комплексообразователь находится в четверном окружении атомов серы, образуя тетрагональные хромофоры $[\text{AuS}_4]$, чему соответствует низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние золота. В катионах *A/B* значения внутрелигандных (S(1)⋯S(2) 2.837 Å, S(3)⋯S(4) 2.849 Å / S(5)⋯S(6) 2.843 Å, S(7)⋯S(8) 2.844 Å) и межлигандных расстояний (S(1)⋯S(3) 3.708 Å, S(2)⋯S(4) 3.711 Å / S(5)⋯S(7) 3.654 Å, S(6)⋯S(8) 3.758 Å) попарно довольно близки. Поэтому внутренние углы при атомах серы лежат в узком диапазоне 88.92–91.10°, лишь незначительно отклоняясь от 90°. Оба эти обстоятельства, наряду со значениями диагональных углов SAuS, близких к 180° (табл. 3), определяют плоско-тетрагональную конфигурацию хромофоров $[\text{AuS}_4]$.

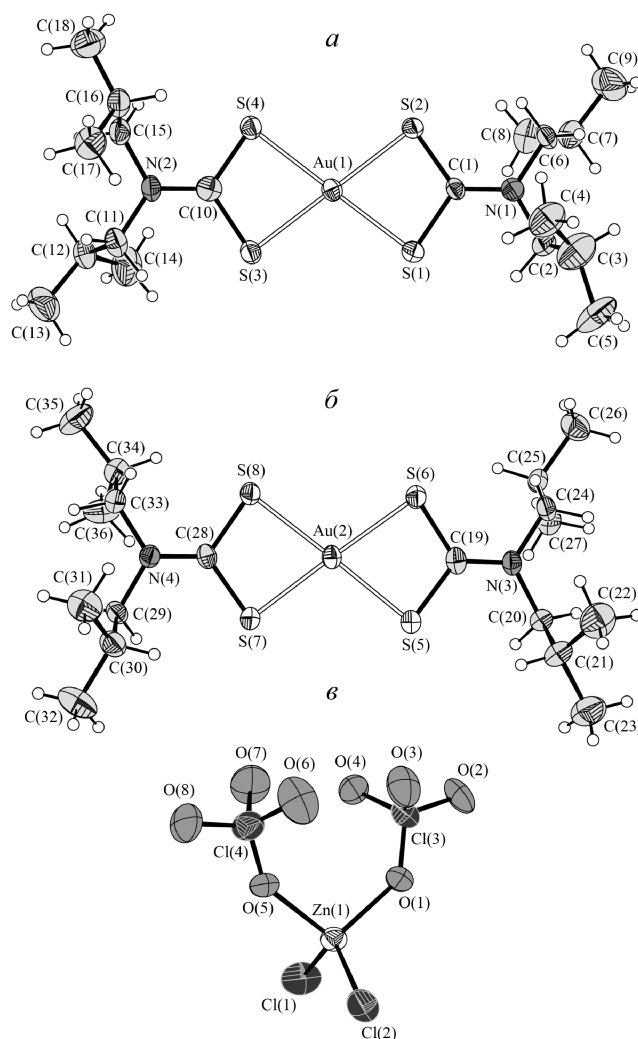


Рис. 2. Структура изомерных комплексных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ (а, б) и комплексного аниона $[\text{ZnCl}_2(\text{ClO}_4)_2]^{2-}$ (в). Эллипсоиды 30% вероятности.

Результатом бидентатно-хелатной координации *iso*-BuDtc лигандов является формирование в каждом из катионов золота(III) двух четырехчленных металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$, объединяемых общим атомом металла. Атомы золота и углерода в обсуждаемых малоразмерных циклах существенно сближены, о чем свидетельствуют межатомные расстояния $\text{Au}-\text{C}$ 2.814–2.838 Å, значения которых намного меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов – 3.36 Å [14, 15]. Последнее указывает на прямое *транс*-аннулярное взаимодействие между атомами углерода и золота, а также высокую концентрацию π -электронной плотности, делокализованной внутри циклов. Геометрия металлоциклов близка к плоской, что иллюстрируют торсионные углы AuSSC и SAuCS 172.1–179.7° (табл. 3), значения которых не сильно отклоняются от 180°.

В *iso*-BuDtc лигандах длина связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ (1.293–1.324 Å) в большей степени соответствует типичному значению для двойной $\text{N}=\text{C}$ (1.27 Å), нежели для одинарной $\text{N}-\text{C}$ связи (1.47 Å), а валентные углы при атомах азота близки к 120° (табл. 3). Оба эти обстоятельства отражают проявление мезомерного эффекта $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп, указывая на преимущественно sp^2 -гибридное состояние атомов азота и углерода, с преобладающим вкладом двоевязанности в формально одинарные связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$.

Анионная часть комплекса представлена разнолигандным ионом $[\text{ZnCl}_2(\text{ClO}_4)_2]^{2-}$ со смешанной координационной сферой комплексообразователя $[\text{Cl}_2\text{O}_2]$, в котором атом цинка монодентатно координирует по два структурно-неэквивалентных Cl и ClO_4^- иона. Полиэдр цинка может быть аппроксими-

рован искаженным тетраэдром (sp^3 -гибридизация), о чем свидетельствуют значения валентных углов: $103.3\text{--}115.87^\circ$ (рис. 2в, табл. 3). Для количественного описания полиэдров металла в комплексах с четверным окружением комплексообразователя предложено [16] использовать параметр $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha + \beta)]/141^\circ$ (где α и β – два наибольших угла L–M–L). В идеальном тетраэдре $\tau_4 = 1$ ($\alpha = \beta = 109.5^\circ$), тогда как для правильной плоско-тетрагональной структуры $\tau_4 = 0$ ($\alpha = \beta = 180^\circ$). В обсуждаемом анионе два наибольших угла при атоме цинка составляют 115.87° и 111.4° (табл. 3), определяя значение $\tau_4 = 0.941$, что отражает преимущественный вклад (94.1%) тетраэдрической составляющей в геометрию полиэдра цинка.

Супрамолекулярная структура комплекса I формируется за счет несимметричных парных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ невалентного типа между изомерными катионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ с образованием зигзагообразной псевдополимерной цепи $[\cdots A\cdots B\cdots A\cdots B\cdots]_n$ (рис. 3), межатомные расстояния $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)$ и $\text{Au}(2)\cdots\text{Au}(1)^b$ в которой составляют 3.830 \AA и 3.955 \AA , а углы $\text{Au}(1)\text{Au}(2)\text{Au}(1)^b$ и $\text{Au}(2)\text{Au}(1)^b\text{Au}(2)^b$ – 173.17° и 146.81° , соответственно. Для образования двух пар вторичных связей изомерный катион A предоставляет атом Au(1) и атомы S(3), S(4) одного из *iso*-BuDtc лигандов, тогда как катион B – атом Au(2) и диагонально ориентированные атомы S(5), S(8) – от двух различных лигандов.

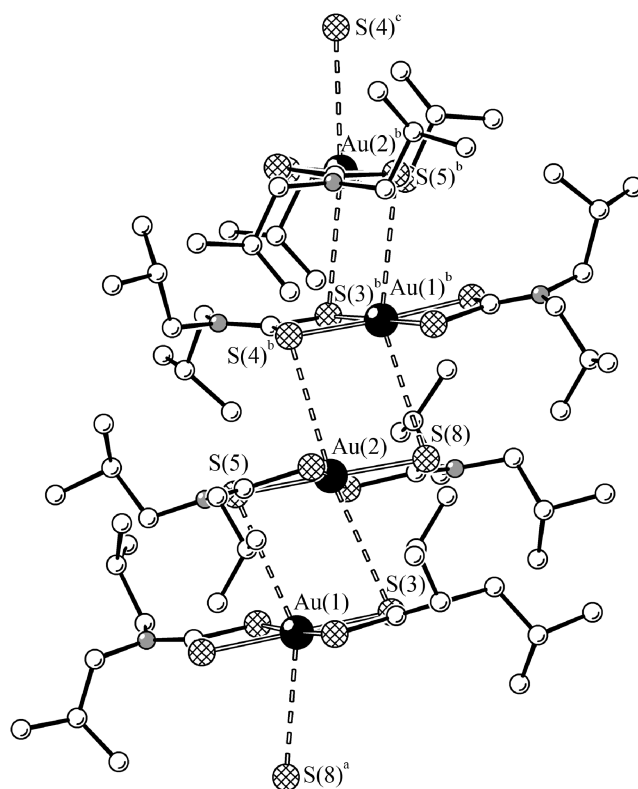


Рис. 3. Четырехзвенный фрагмент катионной псевдополимерной цепи $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+)_n$ вдоль направления [001]. Пунктиром показаны вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$. Симметрические преобразования: ^a $x, 1 - y, z - 1/2$; ^b $x, 1 - y, 1/2 + z$; ^c $x, y, 1 + z$.

В рассматриваемой псевдополимерной цепи отмечены две особенности:

ближайшие соседи каждого из катионов в триадах $[B\cdots A\cdots B]$ и $[A\cdots B\cdots A]$ характеризуются различной пространственной ориентацией (рис. 3);

каждый из катионов асимметрично взаимодействует с двумя ближайшими соседями, образуя две пары неэквивалентных вторичных связей (рис. 3): $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(5)$ $3.614(2) \text{ \AA}$, $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(3)$ $3.569(2) \text{ \AA}$ и $\text{Au}(1)^b\cdots\text{S}(8)$ $3.495(2) \text{ \AA}$, $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(4)^b$ $3.502(2) \text{ \AA}$, длина которых сопоставима с суммой ван-дер-

ваальсовых радиусов атомов золота и серы 3.46 Å [14, 15] (очевидно, что последняя пара связей обеспечивает более высокую прочность связывания между изомерными катионами).

За счет вторичных связей Au...S золото(III) достраивает свой полиэдр до сильно искаженного октаэдра [AuS₄₊₂]. По этой причине атомы золота Au(1)/Au(2) выходят из экваториальной плоскости в направлении аксиальных атомов серы S(8)/S(4), образующих наиболее прочные вторичные связи, на 0.041/0.021 Å. Степень искажения октаэдров иллюстрируют значения аксиальных углов, заметно отклоняющихся от 180°: S(5)···Au(1)···S(8) 150.90° и S(3)···Au(2)···S(4) 171.94°, а также отклоняющихся от 90° углов S···Au(1)–S, образуемых при участии аксиальных и экваториальных атомов серы: S(5)···Au(1)–S(1) 75.57°, S(8)^a···Au(1)–S(2) 74.93° и S(3)···Au(2)–S(8) 75.97°, S(4)^b···Au(2)–S(6) 78.67° (значения последних характеризуют отклонение аксиальных атомов серы от идеальной осевой позиции в направлении соответствующего экваториального атома).

1. Yadav, R., Trivedi, M., Kociok-Köhn, G., Chauhan, R., Kumar, A., Gosavi, S.W. Ferrocenyl Dithiocarbamate Based d¹⁰ Transition-Metal Complexes as Potential Co-Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – № 7. – P. 1013–1021.

2. Cicotti, M. // *Compound class: Alkylenebis(dithiocarbamates): Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemical* / ed. P.W. Lee: Wiley. Chichester. – 2003. – V. 2. – P. 1089–1090.

3. Nieuwenhuizen, P.J. Zinc accelerator complexes. Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization // *Appl. Catal. A.* – 2001. – V. 207, № 1-2. – P. 55-68.

4. 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.

5. Hrubaru, M., Onwudiwe, D.C., Hosten, E. Synthesis and properties of ZnS nanoparticles by solvothermal and pyrolysis routes using the Zn dithiocarbamate complex as novel single source precursor // *J. Sulfur Chem.* – 2016. – V. 37, № 1. – P. 37-48.

6. Chesman, A.S.R., van Embden, J., Duffy, N.W., Webster, N.A.S., Jasieniak, J.J. In Situ Formation of Reactive Sulfide Precursors in the One-Pot, Multigram Synthesis of CuZnSnS Nanocrystals // *Cryst. Growth Design.* – 2013. – V. 13 – P. 1712-1720.

7. Лосева, О.В., Родина, Т.А., Смоленцев, А.И., Иванов, А.В. Получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетерополиядерного комплекса ([H₃O][Au{S₂CN(CH₂)₆}₂][Au₂{S₂CN(CH₂)₆}₄][ZnCl₄])_n // *Журнал структурной химии.* – 2014. – Т. 55, № 5. – С. 941-949.

8. Лосева, О.В., Иванов, А.В. Взаимодействие биядерного диэтилдитиокарбамата цинка с H[AuCl₄] / 2M HCl: получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетерополиядерного комплекса состава ([Au{S₂CN(C₂H₅)₂}₂][ZnCl₄] • ½CO(CH₃)₂ • ½CHCl₃)_n // *Журн. неорган. химии.* – 2014. – Т. 59, № 12. – С. 1737-1746.

9. Иванов, А.В., Родина, Т.А., Лосева, О.В. Полимерные комплексы состава ([Au{S₂CN(CH₂)₄O}][ZnCl₄] • 2H₂O)_n и ([Au{S₂CN(CH₂)₄O}][Cl • 2H₂O])_n как индивидуальные формы связывания золота(III) в хемосорбционной системе [Zn₂{S₂CN(CH₂)₄O}][AuCl₄] / 2M HCl: супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение // *Коорд. химия.* – 2014. – Т. 40, № 12. – С. 707-716.

10. 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{S₂CN(C₄H₉)₂}][ZnCl₄])_n: хемосорбционный синтез, супрамолекулярная структура (самоорганизация длиннопериодных катион-катионных полимерных цепочек) и термическое поведение // *Коорд. химия.* – 2017. – Т. 43, № 8. – С. 482-495.

11. Иванов, А.В., Ивахненко, Е.В., Герасименко, А.В., Форшлинг, В. Сравнительное исследование структурной организации дитиокарбаматных комплексов цинка с лигандами диалкиламещенного и циклического строения: получение, рентгеноструктурный анализ и ЯМР (¹³C, ¹⁵N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // *Журн. неорган. химии.* – 2003. – Т. 48, № 1. – С. 52-61.

12. Иванов, А.В., Ивахненко, Е.В., Форшлинг, В., Герасименко, А.В. Структурное и ЯМР (¹³C, ¹⁵N) спектральное исследование кристаллического N,N-ди-изо-бутилдитиокарбаматного комплекса цинка: пример необычной структурной организации // *Докл. Акад. наук.* – 2003. – Т. 390, № 6. – С. 777-782.

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

14. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals.* – L.: Cornell Univ. Press. – 1960. – 644 p.

15. Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68, № 3. – P. 441-451.

16. Yang, L., Powel, D.R., Houser, R.P. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ₄ // *Dalton Trans.* – 2007. – № 9. – P. 955-964.