

Химия. Геология. Природные ресурсы

УДК 54-386 + 546.593 + 543.442.3

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

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ НОВОГО ИОННО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА(III) СОСТАВА $[Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_2Cl_2]_2[Au_3\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_6][AuCl_2](ClO_4)_2$

Получен новый молекулярно-ионный комплекс, бис[тетраоксохлорат(VII)]-дихлороаурат(I) бис[дихлоро(N,N-ди-изо-пропилдитиокарбамато-S,S')золото(III)]-гексакис(N,N-ди-изо-пропилдитиокарбамато-S,S')три-золота(III), $[Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_2Cl_2]_2[Au_3\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_6][AuCl_2](ClO_4)_2$, супрамолекулярная организация которого установлена методом РСА. Структурными субъединицами выделенного кристаллического соединения являются изомерные комплексные катионы золота(III), $[Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_2]^+$ (A, B и C), изомерные комплексные молекулы состава $[Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_2Cl_2]$ (D и E), изолированные комплексные анионы золота(I) $[AuCl_2]^-$ и двойные ассоциаты неэквивалентных тетраоксохлорат(VII)-анионов, $[Cl_2O_8]^{2-}$. При участии вторичных связей $S \cdots Cl$ комплексные катионы и молекулы формируют зигзагообразные псевдополимерные цепи $[\cdots A \cdots D \cdots]_n$ и $[\cdots C \cdots E \cdots]_m$, которые относительно слабыми взаимодействиями $Au \cdots S$ объединяются в 2D-полимерные слои.

Ключевые слова: дитиокарбаматно-хлоридные гетеровалентные комплексы золота(III)-золота(I), кристаллическая структура, вторичные связи $S \cdots Cl$ и $Au \cdots S$, супрамолекулярная самоорганизация, рентгеноструктурный анализ.

SUPRAMOLECULAR SELF-ORGANISATION OF A NOVEL ION-POLYMERIC GOLD(III) COMPLEX OF $[Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_2Cl_2]_2[Au_3\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_6][AuCl_2](ClO_4)_2$

A novel ion-molecular complex, bis[dichloro(N,N-di-iso-propyldithiocarbamato-S,S')gold(III)]-hexakis(N,N-di-iso-propyldithiocarbamato-S,S')trigold(III) bis [tetraoxochlorate(VII)]-dichloroaurate(I), $[Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_2Cl_2]_2[Au_3\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_6][AuCl_2](ClO_4)_2$, has been obtained and structurally characterised using single-crystal X-ray diffraction. The main structural units of the crystalline compound are isomeric gold(III) cations of $[Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_2]^+$ (A, B and C), isomeric molecules of $[Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}_2Cl_2]$ (D and E), discrete gold(I) complex anions $[AuCl_2]^-$ and double associates $[Cl_2O_8]^{2-}$ of inequivalent tetraoxochlorate(VII)-anions. Due to secondary $S \cdots Cl$ bonds complex cations and molecules form zigzag pseudo-polymeric chains $[\cdots A \cdots D \cdots]_n$ and $[\cdots C \cdots E \cdots]_m$, which, in

turn, are combined into 2D-polymeric layers by relatively weak non-valence Au...S interactions.

Key words: *dithiocarbamato-chlorido heterovalent gold(III)-gold(I) complexes, crystal structure, secondary bonds S...Cl and Au...S, supramolecular self-organization, X-ray diffraction analysis.*

DOI: 10/22250/jasu.24

Координационные соединения золота с органическими лигандами находят применение в различных областях практической деятельности, что определяет возрастающий интерес к изучению их строения и физико-химических свойств. Разнолигандные дитиокарбаматно-галогенидные комплексы Au(III) благодаря термической и химической стабильности, проявляющейся наряду с лабильностью связей Au–Hal и Au–S, обладают высокой каталитической активностью в реакциях гидратации ацетиленовых углеводородов [1, 2]. Они обнаруживают высокие цитотоксические и антибактериальные свойства и перспективны при создании эффективных противоопухолевых и противораковых препаратов [3–5]. Кроме того, дитиокарбаматы золота(III) являются прекурсорами для получения коррозионно-устойчивых наночастиц и тонких пленок, обладающих высокой электро- и теплопроводностью и используемых в электронных устройствах, химических и биологических датчиках, оптических детекторах и др. [6, 7]. Ранее нами были получены дитиокарбаматно-галогенидные комплексы золота(III) методом хемосорбционного связывания Au³⁺ из кислых растворов свежесаженными дитиокарбаматами цинка и кадмия. При исследовании хемосорбционных систем состава [M₂(S₂CNR₂)₄]–H[AuCl₄]/2M HCl (M = Zn, Cd; R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *iso*-C₃H₇, C₄H₉, *iso*-C₄H₉; R₂ = (CH₂)₅, (CH₂)₆, (CH₂)₄O) в качестве индивидуальных форм связывания золота были препаративно выделены и изучены соединения золота(III) и золота(III)-золота(I), включающие комплексные катионы [Au(S₂CNR₂)₂]⁺ и анионы [AuCl₄][–] и [AuCl₂][–], а также комплексные молекулы [Au(S₂CNR₂)Cl₂] [8–14].

В настоящей работе получен и структурно охарактеризован новый молекулярно-ионный гетеровалентный комплекс золота(III)-золота(I), в состав которого, наряду с комплексными катионами и комплексными молекулами золота(III), входят комплексные анионы золота(I) и перхлорат-ионы. Молекулярная и супрамолекулярная структура кристаллического псевдополимерного ([Au{S₂CN(*iso*-C₃H₇)₂}Cl₂]₂[Au₃{S₂CN(*iso*-C₃H₇)₂}₆][AuCl₂](ClO₄)₂)_n установлена методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Синтез. Псевдополимерный бис[тетраоксохлорат(VII)]-дихлороаурат(I) бис[дихлоро(*N,N*-ди-*изо*-пропилдитиокарбамато-*S,S'*)золото(III)]-гексакис(*N,N*-ди-*изо*-пропилдитиокарбамато-*S,S'*)тризолота(III), ([Au{S₂CN(*iso*-C₃H₇)₂}Cl₂]₂[Au₃{S₂CN(*iso*-C₃H₇)₂}₆][AuCl₂](ClO₄)₂)_n (I) был выделен из хемосорбционной системы [Cu{S₂CN(*iso*-C₃H₇)₂}₂]–H[AuCl₄] / 2M HCl. К 100 мг свежесаженного [Cu{S₂CN(*iso*-C₃H₇)₂}₂] (по данным PCA кристаллический ди-*изо*-пропилдитиокарбамат меди(II) представлен молекулами моноядерного строения [15, 16]) приливали 10 мл раствора H[AuCl₄] в 2M HCl, содержащего 37.2 мг золота, и перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. В процессе взаимодействия наблюдалось постепенное растворение темно-коричневого осадка комплекса меди, которое полностью завершается через 60 минут. Для выделения продуктов реакции использовали дробную экстракцию хлороформом с образованием желтого экстракта и рафината светло-голубого цвета. Остаточное содержание золота в водном растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса фирмы «Hitachi», модель 180-50. Степень связывания золота составила 99.7%. Полученный экстракт сконцентрировали путем испарения хло-

роформа и растворили в кипящем ацетоне. Для дифрактометрического эксперимента были выращены желтые прозрачные пластинчатые кристаллы I.

Хемосорбционное связывание золота(III) из раствора ди-изо-пропилдитиокарбаматом меди(II) включает ионный обмен с выходом ионов Cu^{2+} в водную фазу и полным перераспределением лигандов из координационной сферы меди(II) в координационную сферу золота(III), а также окислительно-восстановительный процесс. Ионы золота(III), выступая в качестве окислителя ($E^\circ = 1.401$ В [17]), способны окислять СГ ионы до ClO_4^- ионов ($E^\circ = 1.38$ В [17]), восстанавливаясь до одновалентного золота. Кроме того, при растворении продуктов экстракции в кипящем ацетоне создаются условия для проявления восстановительных свойств последнего в отношении Au^{3+} (с переходом в Au^+), что показано работами [18, 19].

РСА монокристаллов I выполнен на дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) при 150(2) К. Сбор данных проведен по стандартной методике: φ и ω сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически, с использованием программы SADABS [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]. Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1977816; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры I приведены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{56}\text{H}_{112}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_{16}\text{Cl}_8\text{Au}_6$
M	3003.90
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$
a , Å	20.5863(8)
b , Å	15.5408(7)
c , Å	30.9976(15)
α , град	90.00
β , град	104.2470(10)
γ , град	90.00
V , Å ³	9612.0(7)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	2.076
μ , мм ⁻¹	9.741
$F(000)$	5736
Размер кристалла, мм	$0.35 \times 0.25 \times 0.05$
Область сбора данных по θ , град	1.48 – 26.37
Интервалы индексов отражений	$-25 \leq h \leq 18$; $-19 \leq k \leq 19$; $-38 \leq l \leq 38$
Измерено отражений	75856
Независимых отражений	19652 ($R_{\text{int}} = 0.0529$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	14957
Переменных уточнения	951
GOOF	1.042
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0575$; $wR_2 = 0.1426$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0831$; $wR_2 = 0.1522$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-5.057/4.708

Таблица 2

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

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Au(1)–S(1)	2.329(3)	S(4)–C(8)	1.736(11)
Au(1)–S(2)	2.337(3)	N(1)–C(1)	1.319(17)
Au(1)–S(3)	2.328(3)	N(1)–C(2)	1.531(9)
Au(1)–S(4)	2.341(3)	N(1)–C(5)	1.502(9)
Au(1)···S(7)	3.909(3)	N(2)–C(8)	1.318(15)
S(1)–C(1)	1.730(14)	N(2)–C(9)	1.496(15)
S(2)–C(1)	1.715(15)	N(2)–C(12)	1.486(14)
S(3)–C(8)	1.737(11)		
Au(2)–S(5)	2.336(3)	S(7)–C(22)	1.744(12)
Au(2)–S(6)	2.331(3)	S(8)–C(22)	1.747(11)
Au(2)–S(7)	2.325(3)	N(3)–C(15)	1.311(14)
Au(2)–S(8)	2.336(3)	N(3)–C(16)	1.512(15)
Au(2)···S(3)	3.932(3)	N(3)–C(19)	1.513(15)
Au(2)···S(10)	4.015(3)	N(4)–C(22)	1.309(14)
S(5)–C(15)	1.746(12)	N(4)–C(23)	1.504(15)
S(6)–C(15)	1.723(12)	N(4)–C(26)	1.510(15)
Au(3)–S(9)	2.343(3)	S(12)–C(36)	1.742(12)
Au(3)–S(10)	2.338(3)	N(5)–C(29)	1.339(14)
Au(3)–S(11)	2.337(3)	N(5)–C(30)	1.499(14)
Au(3)–S(12)	2.333(3)	N(5)–C(33)	1.505(14)
Au(3)···S(6)	3.999(3)	N(6)–C(36)	1.321(14)
S(9)–C(29)	1.729(11)	N(6)–C(37)	1.527(15)
S(10)–C(29)	1.723(11)	N(6)–C(40)	1.500(15)
S(11)–C(36)	1.740(12)		
Au(4)–S(13)	2.295(3)	S(13)–C(43)	1.733(11)
Au(4)–S(14)	2.295(3)	S(14)–C(43)	1.741(11)
Au(4)–Cl(1)	2.333(3)	N(7)–C(43)	1.297(15)
Au(4)–Cl(2)	2.312(3)	N(7)–C(44)	1.496(14)
Au(4)···S(3)	3.724(3)	N(7)–C(47)	1.497(14)
Au(4)···S(16)	3.801(3)		
Au(5)–S(15)	2.296(3)	S(15)–C(50)	1.742(12)
Au(5)–S(16)	2.299(3)	S(16)–C(50)	1.723(12)
Au(5)–Cl(3)	2.316(3)	N(8)–C(50)	1.305(15)
Au(5)–Cl(4)	2.326(3)	N(8)–C(51)	1.495(15)
Au(5)···S(10) ^a	3.795(3)	N(8)–C(54)	1.499(15)
Au(5)···S(13)	3.783(3)		
Au(6)–Cl(5)	2.241(5)	Au(6)–Cl(6)	2.237(4)
Cl(7)–O(1)	1.455(9)	Cl(8)–O(5)	1.522(7)
Cl(7)–O(2)	1.508(14)	Cl(8)–O(6)	1.456(11)
Cl(7)–O(3)	1.462(14)	Cl(8)–O(7)	1.470(10)
Cl(7)–O(4)	1.522(12)	Cl(8)–O(8)	1.444(10)

Продолжение табл. 2

Угол	ω, град	Угол	ω, град
S(1)Au(1)S(2)	75.16(12)	Au(1)S(1)C(1)	86.5(5)
S(1)Au(1)S(3)	103.83(11)	Au(1)S(2)C(1)	86.6(5)
S(1)Au(1)S(4)	178.51(11)	Au(1)S(3)C(8)	87.4(4)
S(2)Au(1)S(3)	177.99(11)	Au(1)S(4)C(8)	87.0(4)
S(2)Au(1)S(4)	105.74(12)	S(1)C(1)S(2)	111.4(8)
S(3)Au(1)S(4)	75.22(10)	S(3)C(8)S(4)	110.3(6)
S(5)Au(2)S(6)	74.93(11)	Au(2)S(5)C(15)	87.2(4)
S(5)Au(2)S(7)	104.91(11)	Au(2)S(6)C(15)	87.9(4)
S(5)Au(2)S(8)	179.65(11)	Au(2)S(7)C(22)	88.1(4)
S(6)Au(2)S(7)	179.46(12)	Au(2)S(8)C(22)	87.7(4)
S(6)Au(2)S(8)	105.01(11)	S(5)C(15)S(6)	109.9(6)
S(7)Au(2)S(8)	75.15(11)	S(7)C(22)S(8)	109.1(6)
S(9)Au(3)S(10)	74.93(9)	Au(3)S(9)C(29)	86.6(4)
S(9)Au(3)S(11)	106.12(10)	Au(3)S(10)C(29)	86.9(4)
S(9)Au(3)S(12)	175.74(10)	Au(3)S(11)C(36)	87.2(4)
S(10)Au(3)S(11)	177.89(10)	Au(3)S(12)C(36)	87.3(4)
S(10)Au(3)S(12)	103.89(10)	S(9)C(29)S(10)	111.1(6)
S(11)Au(3)S(12)	74.94(10)	S(11)C(36)S(12)	109.4(6)
S(13)Au(4)S(14)	75.00(10)	Cl(1)Au(4)Cl(2)	94.23(12)
S(13)Au(4)Cl(1)	97.05(11)	Au(4)S(13)C(43)	89.0(4)
S(13)Au(4)Cl(2)	168.71(12)	Au(4)S(14)C(43)	88.8(4)
S(14)Au(4)Cl(1)	172.05(11)	S(13)C(43)S(14)	107.1(6)
S(14)Au(4)Cl(2)	93.72(11)		
S(15)Au(5)S(16)	75.17(11)	Cl(3)Au(5)Cl(4)	93.99(12)
S(15)Au(5)Cl(3)	94.27(12)	Au(5)S(15)C(50)	88.2(4)
S(15)Au(5)Cl(4)	171.69(11)	Au(5)S(16)C(50)	88.6(4)
S(16)Au(5)Cl(3)	169.36(12)	S(15)C(50)S(16)	108.0(6)
S(16)Au(5)Cl(4)	96.59(11)	Cl(5)Au(6)Cl(6)	178.10(18)
O(1)Cl(7)O(2)	117.2(11)	O(5)Cl(8)O(6)	107.3(7)
O(1)Cl(7)O(3)	108.9(11)	O(5)Cl(8)O(7)	105.7(6)
O(1)Cl(7)O(4)	110.0(8)	O(5)Cl(8)O(8)	107.0(6)
O(2)Cl(7)O(3)	108.1(9)	O(6)Cl(8)O(7)	112.7(7)
O(2)Cl(7)O(4)	104.7(8)	O(6)Cl(8)O(8)	111.9(7)
O(3)Cl(7)O(4)	107.5(8)	O(7)Cl(8)O(8)	111.8(7)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	-173.0(8)	S(2)C(1)N(1)C(2)	172.0(12)
Au(1)S(3)S(4)C(8)	175.7(7)	S(2)C(1)N(1)C(5)	-6(2)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	-173.8(8)	S(3)C(8)N(2)C(9)	2.0(16)
S(3)Au(1)C(8)S(4)	176.1(6)	S(3)C(8)N(2)C(12)	180.0(8)
S(1)C(1)N(1)C(2)	-9(2)	S(4)C(8)N(2)C(9)	-177.5(9)
S(1)C(1)N(1)C(5)	173.1(12)	S(4)C(8)N(2)C(12)	0.4(15)
Au(2)S(5)S(6)C(15)	178.3(7)	S(6)C(15)N(3)C(16)	178.1(9)

Продолжение табл. 2

Au(2)S(7)S(8)C(22)	-178.1(7)	S(6)C(15)N(3)C(19)	-9.2(17)
S(5)Au(2)C(15)S(6)	178.4(6)	S(7)C(22)N(4)C(23)	6.6(16)
S(7)Au(2)C(22)S(8)	-178.3(6)	S(7)C(22)N(4)C(26)	-179.8(8)
S(5)C(15)N(3)C(16)	-3.5(15)	S(8)C(22)N(4)C(23)	-173.8(8)
S(5)C(15)N(3)C(19)	169.2(9)	S(8)C(22)N(4)C(26)	-0.3(15)
Au(3)S(9)S(10)C(29)	173.1(7)	S(10)C(29)N(5)C(30)	177.2(9)
Au(3)S(11)S(12)C(36)	-167.7(7)	S(10)C(29)N(5)C(33)	-2.9(16)
S(9)Au(3)C(29)S(10)	173.8(6)	S(11)C(36)N(6)C(37)	0.5(17)
S(11)Au(3)C(36)S(12)	-168.8(6)	S(11)C(36)N(6)C(40)	178.4(9)
S(9)C(29)N(5)C(30)	-2.6(15)	S(12)C(36)N(6)C(37)	-178.7(9)
S(9)C(29)N(5)C(33)	177.3(8)	S(12)C(36)N(6)C(40)	-0.8(16)
Au(4)S(13)S(14)C(43)	-177.9(6)	S(13)C(43)N(7)C(47)	176.3(9)
S(13)Au(4)C(43)S(14)	-178.0(6)	S(14)C(43)N(7)C(44)	177.3(8)
S(13)C(43)N(7)C(44)	-1.9(17)	S(14)C(43)N(7)C(47)	-4.5(16)
Au(5)S(15)S(16)C(50)	-177.4(7)	S(15)C(50)N(8)C(54)	179.9(9)
S(15)Au(5)C(50)S(16)	-177.6(6)	S(16)C(50)N(8)C(51)	-178.5(9)
S(15)C(50)N(8)C(51)	3.8(16)	S(16)C(50)N(8)C(54)	-2.4(17)

*Симметрическое преобразование: $^a x, 1 + y, z$.

Результаты и их обсуждение

Для кристаллического гетеровалентного соединения золота(III)-золота(I) методом PCA установлена супрамолекулярная архитектура, включающая в качестве структурных субъединиц изомерные комплексные молекулы состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}\text{Cl}_2]$, изомерные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$, дискретные анионы $[\text{AuCl}_2]^-$ и анионные ассоциаты $\{[\text{ClO}_4]^-\}_2$. В состав элементарной ячейки входят четыре формульные единицы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}\text{Cl}_2]_2[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6][\text{AuCl}_2](\text{ClO}_4)_2$ (табл. 1, рис. 1).

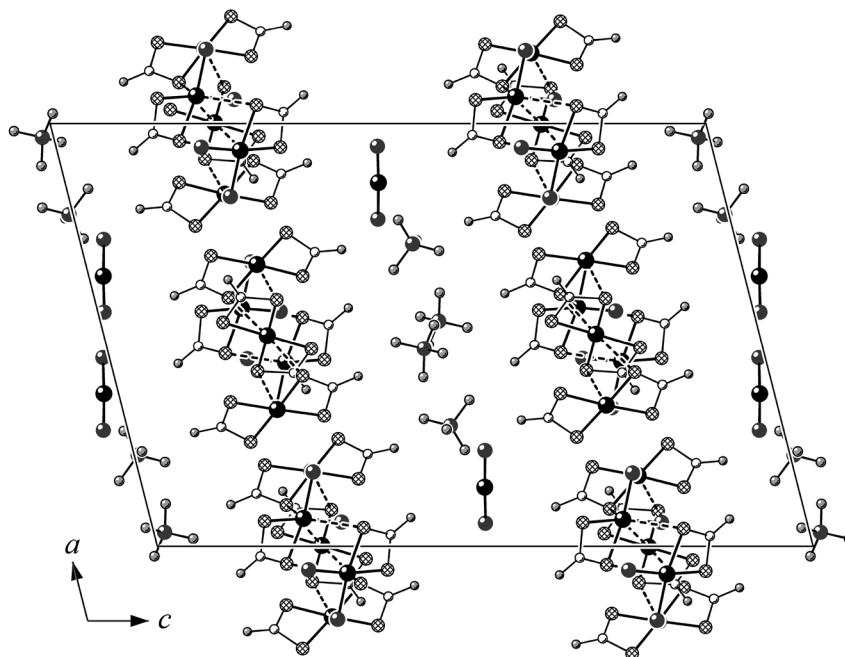


Рис. 1. Упаковка структурных единиц в комплексе I вдоль направления [010].

Алкильные заместители дитиокарбаматных лигандов не приведены.

5. Wai-Yin Sun, R., Zhang, M., Li, D., Li, M., Sze-Tsai Wong, A. Enhanced anti-cancer activities of a gold(III) pyrrolidinedithiocarbamate complex incorporated in a biodegradable metal-organic framework // *J. Inorg. Biochem.* – 2016. – V. 163. – P. 1-7.
6. Mäkelä, M., Hatanpää, T., Mizohata, K., Räisänen, J., Ritala, M., Leskelä, M. Thermal Atomic Layer Deposition of Continuous and Highly Conducting Gold Thin Films // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – P. 6130-6136.
7. Liu, T., Yang, F., Wang, X., Liang, J.F. Adhesive Gold Nanoparticles for Easy and Controlled Surface Coating // *Langmuir.* – 2019. – V. 35. – P. 2728-2737.
8. 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-dialkyldithiocarbamate-S,S)gold(III) polychlorometallates, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_n\text{X}$ ($n = 1$: $\text{X} = [\text{AuCl}_4]^-$; $n = 2$: $\text{X} = [\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$) // *Polyhedron.* – 2012. – V. 40, № 1. – P. 53-64.
9. Родина, Т.А., Иванов, А.В., Лосева, О.В., Заева, А.С., Герасименко, А.В. Хемосорбционное взаимодействие цикло-пентаметилентидиокарбамата кадмия с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ и индивидуальные формы связывания золота (III): супрамолекулярная структура и термическое поведение полиядерных комплексов состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{CdCl}_4])_n$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2\text{Cl}_2])_n$ // *Журн. неорган. химии.* – 2013. – Т. 58, № 3. – С. 390-402.
10. Родина, Т.А., Лосева, О.В., Иванов, А.В., Заева, А.С., Корнеева, Е.В., Герасименко, А.В., Сергиенко, В.И. Формирование ионного комплекса золота(III) состава $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_6][\text{Au}_2\text{Cl}_8][\text{AuCl}_4]$ в хемосорбционных системах $[\text{Me}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n - [\text{AuCl}_4]^- / 2\text{M HCl}$ ($\text{Me} = \text{Cd}, \text{Zn}$): супрамолекулярная структура и термическое поведение // *Коорд. химия.* – 2013. – Т. 39, № 10. – С. 584-593.
11. Родина, Т.А., Иванов, А.В., Герасименко, А.В. Формы связывания золота(III) из растворов диэтилдидиокарбаматом кадмия: термическое поведение и роль вторичных взаимодействий в супрамолекулярной самоорганизации полимерных комплексов $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]_n$ // *Коорд. химия.* – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 99-107.
12. Иванов, А.В., Лосева, О.В., Родина, Т.А. и др. Структурная организация и термическое поведение гетерополиядерного $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4][\text{ZnCl}_4]$ и гетеровалентного $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{AuCl}_2])_n$ комплексов, полученных на основе хемосорбционной системы $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4] - [\text{AuCl}_4]^- / 2\text{M HCl}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2014. – Т. 59, № 8. – С. 1028-1037.
13. Родина, Т.А., Лосева, О.В., Иванов, А.В. Индивидуальные формы связывания золота(III) из растворов цикло-гексаметилентидиокарбаматом цинка: структурная самоорганизация и термическое поведение комплексов золота состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{AuCl}_4]$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]_2)_n$ // *Журн. неорган. химии.* – 2015. – Т. 60, № 3. – С. 356-366.
14. Лосева, О.В., Родина, Т.А., Иванов, А.В., Луценко, И.А., Корнеева, Е.В., Герасименко, А.В., Смоленцев, А.И. Разнолигандные дидиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, *изо*- C_3H_7 ; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$): получение, супрамолекулярная структура и термическое поведение // *Коорд. химия.* – 2018. – Т. 44, № 5. – С. 303-311.
15. Iwasaki, H., Kobayashi, K. Structure of Bis(N,N-diisopropyldithiocarbamate)copper(II) // *Acta Crystallogr. B.* – 1980. – V. 36, № 7. – P. 1655-1657.
16. Hatfield, W.E., Singh, P., Nepveu, F. Structure and Magnetic Properties of Bis(N,N-diisopropyldithiocarbamate)copper(II) // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29, № 21. – P. 4214-4217.
17. Рабинович, В.А., Хавин, З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
18. Braunstein, P., Clark, R.J.H. The Preparation, Properties, and Vibrational Spectra of Complexes containing the AuCl_2^- , AuBr_2^- , and AuI_2^- Ions // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1973. – № 17. – P. 1845-1848.
19. Афанасьева, В.А., Глинская, Л.А., Клевцова, Р.В., Миронов, И.В. Вторичные взаимодействия в кристаллической структуре смешановалентного 5,7,12,14-тетраметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,6,11,13-тетраэназолото(III) дибромоаурита(I) // *Коорд. химия.* – 2011. – Т. 37, № 5. – С. 323-330.
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. Langaro, A.P., Souza, A.K.R., Morassuti, C.Y., Lima, S.M., Casagrande, G.A., Deflon, V.M., Nunes, L.A.O., Andrade, L.H.C. Uncommon and Emissive $\{[\text{Au}_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2][\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_2(\text{PF}_6)_2]\}$ Mixed Au^+ and Au^{3+} Pseudotetranuclear Crystalline Compound: Synthesis, Structural Characterization, and Optical Properties // *J. Phys. Chem. A.* – 2016. – V. 120, № 46. – P. 9249-9256.
22. Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68, № 3. – P. 441-451.
23. Нелюбина, Ю.В., Антипин, М.Ю., Лысенко, К.А. Анион-анионные взаимодействия: природа, энергия, роль в формировании кристаллов // *Успехи химии.* – 2010. – Т. 79, № 3. – С. 195-217.

углы между плоскостями, в которых лежат хромофоры $[\text{AuS}_4]$ катионов A / C и металлоциклы $[\text{AuS}_2\text{C}]$ молекул D / E , составляют 34.49° и 74.29° (в цепи $[\dots A \dots D \dots]_n$) и 32.72° и 71.28° (в цепи $[\dots C \dots E \dots]_n$). Катионы B локализованы между обсуждаемыми псевдополимерными цепями.

Показанная на рис. 5 взаимная ориентация псевдополимерных цепей создает возможности для их последующего объединения в супрамолекулярный слой за счет относительно слабых вторичных взаимодействий $\text{Au} \dots \text{S}$. Парные взаимодействия такого рода осуществляются между разнолигандными молекулами (D и E) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}\text{Cl}_2]$ и между комплексными катионами (A , B и C) $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$. В первом случае неэквивалентные молекулы D и E , принадлежащие соседним цепям и ориентированные антипараллельно, за счет вторичных взаимодействий $\text{Au}(4) \dots \text{S}(16)$ 3.801 \AA и $\text{Au}(5) \dots \text{S}(13)$ 3.783 \AA (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и серы 3.46 \AA [22]) формируют молекулярный псевдодимер $[D \dots E]$, $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2\text{Cl}_4]$ (рис. 6а), межатомное расстояние $\text{Au}(4) \dots \text{Au}(5)$ в котором составляет $3.9496(7) \text{ \AA}$. Комплексные катионы A и C , в свою очередь, также вносят свой вклад в связывание соседних псевдополимерных цепей, но при участии локализованного между цепями катиона B . Две пары несимметричных вторичных взаимодействий $\text{Au} \dots \text{S}$ ($\text{Au}(1) \dots \text{S}(7)$ 3.909 \AA , $\text{Au}(2) \dots \text{S}(3)$ 3.932 \AA и $\text{Au}(2) \dots \text{S}(10)$ 4.015 \AA , $\text{Au}(3) \dots \text{S}(6)$ 3.999 \AA) объединяют катионы A , B и C в катионную триаду $[A \dots B \dots C]$, $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]^{3+}$ (рис. 6б), в которой межатомные расстояния $\text{Au}(1) \dots \text{Au}(2)$ $3.9582(6) \text{ \AA}$ и $\text{Au}(2) \dots \text{Au}(3)$ $3.9393(6) \text{ \AA}$.

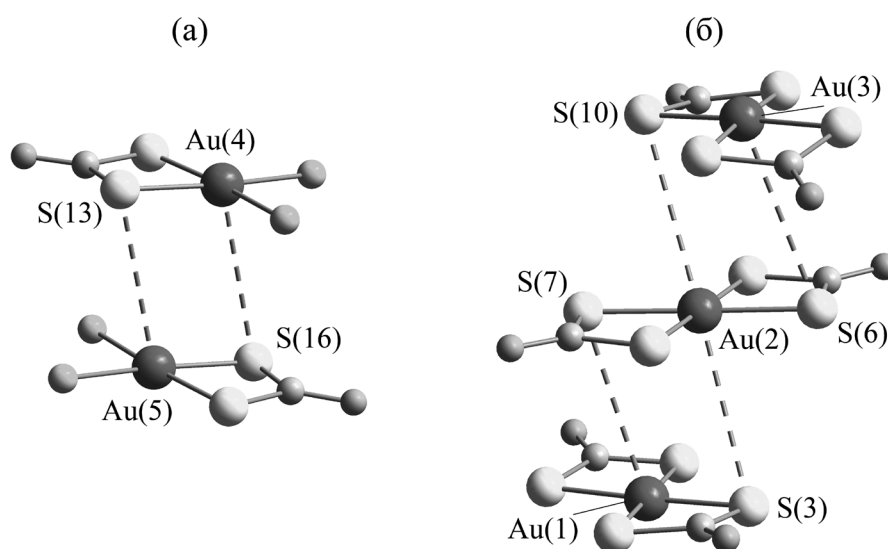


Рис. 6. Псевдодимерная молекула $[D \dots E]$ (а) и катионная триада $[A \dots B \dots C]^{3+}$ (б).

Невалентные взаимодействия $\text{Au} \dots \text{S}$ показаны пунктиром. Алкильные заместители не приведены.

Таким образом, множественные вторичные взаимодействия $\text{S} \dots \text{Cl}$ и $\text{Au} \dots \text{S}$ лежат в основе 2D супрамолекулярной архитектуры соединения I с локализацией дискретных дихлороаурат(I)-ионов и двойных ассоциатов тетраоксохлорат(VII)-ионов между псевдополимерными слоями.

1. Cordon, J., Jimenez-Oses, G., Lopez-de-Luzuriaga, J.M., Monge, M., Olmos, M.E., Pascual, D. Experimental and Theoretical Study of Gold(III)-Catalyzed Hydration of Alkynes // *Organometallics*. – 2014. – V. 33. – P. 3823-3830.

2. Loni, M., Yazdani, H., Bazgir, A. Gold Nanoparticles-Decorated Dithiocarbamate Nanocomposite: An Efficient Heterogeneous Catalyst for the Green A^3 -Coupling Synthesis of Propargylamines // *Catalysis Lett.* – 2018. – V. 148, № 11. – P. 3467-3476.

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. Altaf, M., Isab, A.A., Vančo, J., Dvořák, Z., Trávníček, Z., Stoeckli-Evans, H. // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 81599-81607.

ние sp -гибридизации, угол ClAuCl составляет 178.10°). В каждом из тетраоксохлорат(VII)-ионов атомы хлора находятся в четверном окружении неэквивалентных атомов кислорода (sp^3 -гибридизация), значения валентных углов OClO 104.7 – 117.2° и длин связей Cl-O 1.444 – 1.522 Å (табл. 2). Пары неэквивалентных вторичных связей $\text{O}(2)\cdots\text{O}(7)$ $2.6605(2)$ Å и $\text{O}(4)\cdots\text{O}(5)$ $2.5645(2)$ Å объединяют обсуждаемые анионы хлора(VII) в двойные ассоциаты состава $[\text{Cl}_2\text{O}_8]^{2-}$ (для сравнения, удвоенное значение ван-дер-ваальсова радиуса атома кислорода – 3.04 Å [22]). Характерная склонность кислородсодержащих анионов к участию в межанионных взаимодействиях за счет вторичных связей $\text{O}\cdots\text{O}$ подробно обсуждается в работе [23].

В формировании сложной супрамолекулярной структуры соединения I наиболее значимую роль играют вторичные связи $\text{S}\cdots\text{Cl}$ между комплексными катионами золота(III) *A* и *C*, с одной стороны, и молекулами *D* и *E*, – с другой (рис. 5).

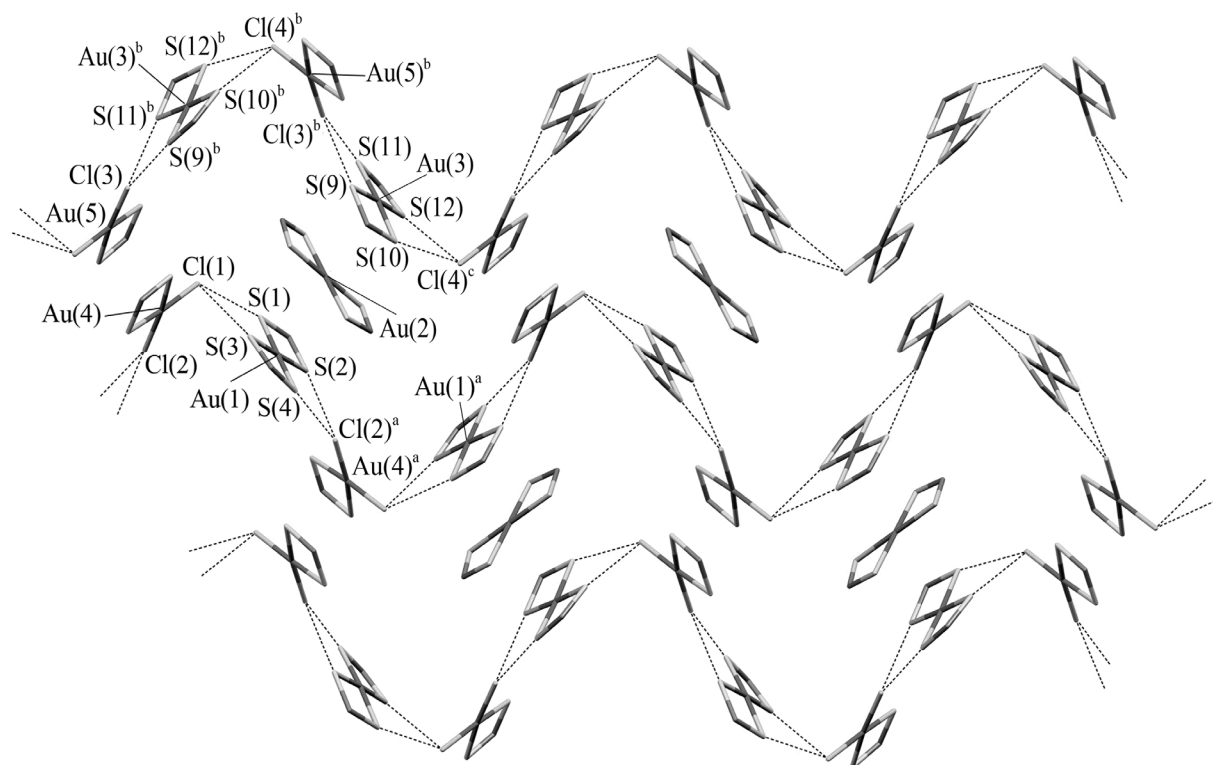


Рис. 5. Построение зигзагообразных молекулярно-катионных псевдополимерных цепей $[\cdots A\cdots D\cdots]_n$ и $[\cdots C\cdots E\cdots]_n$ в соединении I. Вторичные $\text{S}\cdots\text{Cl}$ связи показаны пунктиром.

Симметрические преобразования: ^a $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ^b $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ^c $x, -1 + y, z$.

При этом каждый из комплексных катионов *A* образует две пары несимметричных вторичных связей $\text{S}\cdots\text{Cl}$ с ближайшими комплексными молекулами *D*: $\text{S}(1)\cdots\text{Cl}(1)$ $3.436(4)$ Å, $\text{S}(3)\cdots\text{Cl}(1)$ $3.447(5)$ Å, $\text{S}(2)\cdots\text{Cl}(2)^a$ $3.479(5)$ Å, $\text{S}(4)\cdots\text{Cl}(2)^a$ $3.218(4)$ Å (для сравнения: сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы и хлора 3.55 Å [22]). Тогда как катионы *C* аналогичным образом взаимодействуют с соседними комплексными молекулами *E*: $\text{S}(9)\cdots\text{Cl}(3)^b$ $3.325(4)$ Å, $\text{S}(11)\cdots\text{Cl}(3)^b$ $3.361(5)$ Å, $\text{S}(10)\cdots\text{Cl}(4)^c$ $3.416(4)$ Å, $\text{S}(12)\cdots\text{Cl}(4)^c$ $3.342(4)$ Å. Обсуждаемые вторичные взаимодействия $\text{S}\cdots\text{Cl}$ приводят к образованию двух видов зигзагообразных молекулярно-катионных псевдополимерных цепей $[\cdots A\cdots D\cdots]_n$ и $[\cdots C\cdots E\cdots]_n$, направленных вдоль кристаллографической оси *b*. В цепи $[\cdots A\cdots D\cdots]_n$ расстояния $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(4)$ $5.2869(7)$ Å, $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(4)^a$ $6.0760(6)$ Å, углы $\text{Au}(4)\text{Au}(1)\text{Au}(4)^a$ $141.75(1)^\circ$ и $\text{Au}(1)\text{Au}(4)^a\text{Au}(1)^a$ $96.00(1)^\circ$; в цепи $[\cdots C\cdots E\cdots]_n$ расстояния $\text{Au}(3)\cdots\text{Au}(5)^b$ $6.1940(6)$ Å, $\text{Au}(3)\cdots\text{Au}(5)^c$ $5.2787(7)$ Å, углы $\text{Au}(5)\text{Au}(3)^b\text{Au}(5)^b$ $139.26(1)^\circ$ и $\text{Au}(3)\text{Au}(5)^b\text{Au}(3)^b$ $96.54(9)^\circ$. По длине обсуждаемых супрамолекулярных цепей чередующиеся катионы и молекулы ориентированы таким образом, что

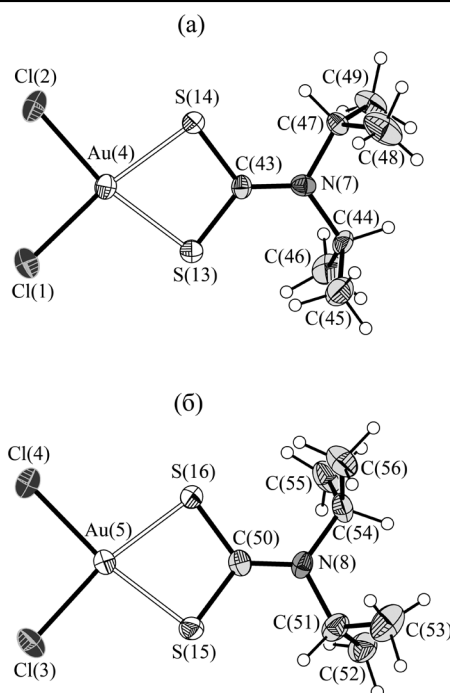


Рис. 3. Изомерные разнолигандные комплексные молекулы *D* (а) и *E* (б) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}\text{Cl}_2]$ в структуре I. Эллипсоиды 50% вероятности.

Следствием *S,S'*-бидентатной координации *iso-PrDtc* лигандов является формирование мало-размерных хелатных металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ с существенно сближенными позициями атомов золота и углерода. Межатомные расстояния $\text{Au}-\text{C}$ 2.816–2.860 Å заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов – 3.36 Å [22], что отражает *транс*-аннулярное взаимодействие между ними и высокую концентрацию делокализованной π -электронной плотности внутри циклов. Для хелатных металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ в катионе *B* и молекулах *D*, *E* характерно практически плоское строение: значения торсионных углов AuSSC и AuSCS близки к 180°. Тогда как в катионах *A* и *C* атомы обсуждаемых четырехчленных металлоциклов обнаруживают некоторое тетраэдрическое отклонение от копланарного расположения, которое можно представить небольшим перегибом их плоскостей вдоль оси $\text{S}-\text{S}$ (см. значения соответствующих торсионных углов в табл. 2). Результатом такого искажения является выход атомов $\text{C}(1)$, $\text{C}(8)$ в катионе *A* и $\text{C}(29)$, $\text{C}(36)$ в катионе *C* (рис. 2) из среднеквадратичных плоскостей, образуемых четырьмя атомами серы, на 0.134 Å, 0.090 Å и 0.148 Å, 0.246 Å соответственно.

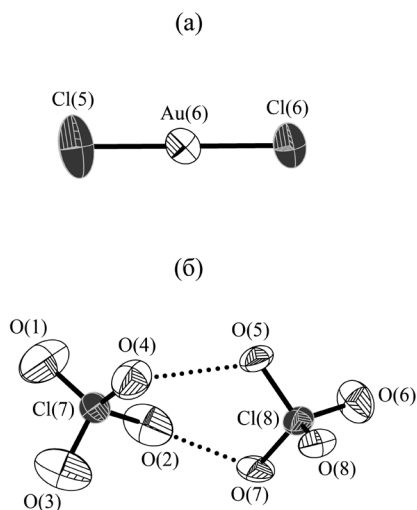


Рис. 4. Дихлороаурат(I)-ион (а) и двойной анионный ассоциат состава $[\text{Cl}_2\text{O}_8]^{2-}$ (б). Вторичные $\text{O}\cdots\text{O}$ взаимодействия показаны пунктиром. Эллипсоиды 50% вероятности.

Во всех дитиокарбаматных лигандах длина связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ 1.297–1.339 Å занимает промежуточное положение между значениями, характерными для одинарной $\text{N}-\text{C}$ (1.47 Å) и двойной $\text{N}=\text{C}$ (1.27 Å) связей, что отражает преимущественно sp^2 -гибридное состояние атомов азота и углерода за счет проявления мезомерного эффекта дитиокарбаматных групп (табл. 2).

Анионная часть комплекса I представлена дихлороаурат(I)-ионом, $[\text{AuCl}_2]^-$ и двумя структурно-неэквивалентными тетраоксохлорат(VII)-ионами, $[\text{ClO}_4]^-$ (рис. 4).

В первом случае золото(I), связанное с двумя неэквивалентными атомами хлора, формирует практически линейную конфигурацию аниона $[\text{AuCl}_2]^-$ (состоя-

Кристаллическая структура соединения **I** формируется при участии трех структурно-неэквивалентных нецентросимметричных комплексных катионов состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$: далее *A*, с атомом Au(1), *B* – Au(2), *C* – Au(3) (рис. 2) и двух структурно-неэквивалентных разнолигандных комплексных молекул $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2\text{Cl}_2]$: *D* и *E* с атомами Au(4) и Au(5) соответственно (рис. 3). Следует отметить, что сочетание молекулярных и катионных форм дитиокарбаматов золота(III) и золота(I) в составе одного супрамолекулярного соединения ранее было описано в работе [21].

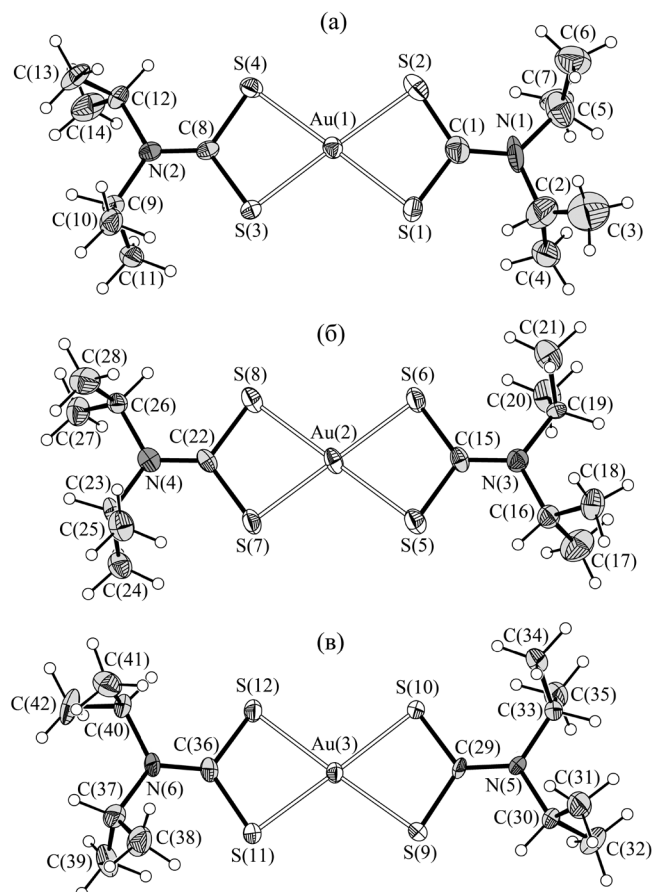


Рис. 2. Изомерные комплексные катионы *A* (а), *B* (б) и *C* (в) в структуре комплекса **I**.
Эллипсоиды 50% вероятности.

В каждом из катионов (*A*, *B*, *C*) атом золота практически изобидентатно координирует два неэквивалентных *iso*-PrDtc лиганда: длина связей Au–S лежит в узком диапазоне 2.325–2.343 Å (табл. 2). Таким образом, комплексообразователь, находящийся в окружении четырех атомов серы, образует тетрагональный хромофор $[\text{AuS}_4]$ с низкоспиновым внутривалентным dsp^2 -гибридным состоянием центрального атома золота. При этом значения диагональных углов SAuS (179.65–175.74°) указывают на геометрию координационного узла, близкую к плоской. Тогда как внутривалентные (2.839–2.849 Å) и межлигандные (3.666–3.740 Å) расстояния S...S, определяющие короткие и длинные стороны обсуждаемых хромофоров, а также значения внутренних углов SSS, близкие к 90° (89.28–90.68°), отражают их прямоугольное строение.

В разнолигандных комплексных молекулах *D* и *E* атом золота, находящийся в состоянии dsp^2 -гибридизации, *S,S'*-изобидентатно координирует один *iso*-PrDtc лиганд и два атома хлора, образуя *цис*- $[\text{AuS}_2\text{Cl}_2]$ хромофоры плоско-тетрагонального строения (рис. 3, табл. 2). В каждой из обсуждаемых молекул связи Au–Cl неэквивалентны, поскольку одна из них достоверно короче другой: на 0.021 Å – в молекуле *D* и на 0.010 Å – в *E* (табл. 2).