

Х и м и я . Б Ж Д

УДК 54-386 + 546.47 + 546.593 + 543.442.3

Родина Татьяна Андреевна

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: t-rodina@yandex.ru**Лосева Ольга Викторовна**

Институт геологии и природопользования ДВО РАН

г. Благовещенск, Россия

E-mail: losevao@rambler.ru**Иванов Максим Александрович**

Институт геологии и природопользования ДВО РАН

г. Благовещенск, Россия

E-mail: maks@chemist.com**Герасименко Андрей Владимирович**

Институт химии ДВО РАН

г. Владивосток, Россия

E-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru**Иванов Александр Васильевич**

Институт геологии и природопользования ДВО РАН

г. Благовещенск, Россия

E-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com**Rodina Tatyana Andreevna**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: t-rodina@yandex.ru**Loseva Olga Viktorovna**

Institute of Geology and Nature Management, FEB RAS

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: losevao@rambler.ru**Ivanov Maxim Alexandrovich**

Institute of Geology and Nature Management, FEB RAS

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: maks@chemist.com**Gerasimenko Andrey Vladimirovich**

Institute of Chemistry, FEB RAS

Vladivostok, Russia

E-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru**Ivanov Alexander Vasilievich**

Institute of Geology and Nature Management, FEB RAS

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО
КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА(III)-ЦИНКА(II) СОСТАВА [(CH₂)₅NH₂][Au{S₂CN(CH₂)₅}₂][ZnCl₄]**

STRUCTURAL ORGANIZATION AND FT-IR SPECTROSCOPY OF THE GOLD(III)-ZINC(II) SUPRAMOLECULAR COMPLEX OF $[(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{ZnCl}_4]$

Аннотация. Новый ионный комплекс, тетрахлоороцинкат(II) бис(*N,N*-цикло-пентаметилендитиокарбамато-*S,S'*)золота(III)-пиперидиния состава $[(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{ZnCl}_4]$, был получен, химически идентифицирован методом ИК-спектроскопии и структурно охарактеризован по данным РСА. Структурными единицами этого кристаллического соединения являются комплексные катионы золота(III), пиперидиний-катионы и комплексные анионы $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Установлено, что супрамолекулярная самоорганизация изученного комплекса обусловлена прямыми ауروفильными $\text{Au}\cdots\text{Au}$ взаимодействиями, попарно связывающими ближайшие комплексные катионы золота(III), и водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ между комплексными анионами цинка и катионами пиперидиния, что приводит к формированию катион-анионных полимерных цепей.

Abstract. A novel ionic complex, tetrachlorozincate(II) bis(*N,N*-cyclopentamethylenedithiocarbamate-*S,S'*)gold(III)-piperidinium of $[(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{ZnCl}_4]$, has been prepared, chemically identified by FT-IR spectroscopy and structurally characterized using single-crystal X-ray diffraction. The structural units of the isolated crystalline compound are gold(III) complex cations, piperidinium cations and $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ anions. It has been established that the supramolecular self-assembly of the studied compound arose due to direct $\text{Au}\cdots\text{Au}$ aurophilic interactions pairwise combining the neighbouring gold(III) cations and hydrogen $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ bonds between piperidinium cations and zinc(II) anions, which lead to the formation of cation-anionic polymeric chains.

Ключевые слова: гетероядерные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III)-цинка, кристаллическая структура, ауروفильные взаимодействия, водородные связи, супрамолекулярная самоорганизация, рентгеноструктурный анализ.

Key words: heteronuclear gold(III)-zinc(II) dithiocarbamate-chlorido complexes, crystal structure, aurophilic interactions, hydrogen bonds, supramolecular self-organization, X-ray diffraction analysis.

DOI: 10.22250/20730268_2022_97_172

Дитиокарбаматные комплексы цинка применяют в химической технологии как ускорители процессов вулканизации каучука [1], в сельском хозяйстве – как пестициды [2], в медицинской практике – в качестве лекарственных средств для лечения сахарного диабета [3] и туберкулеза [4], а также препаратов с фунгицидной [5], антимикробной и противоопухолевой активностью [6, 7]. Кроме того, дитиокарбаматные комплексы используются в качестве прекурсоров при получении нанокристаллических и пленочных сульфидов цинка, применяемых в полупроводниковой промышленности для производства люминесцентных материалов, оптико-электронных приборов, солнечных батарей [8–10].

Дитиокарбаматы цинка формируют преимущественно биядерные молекулы $[\text{Zn}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$, включающие пары лигандов с мостиковой и бидентатно-терминальной структурной функцией. Для цикло-пентаметилендитиокарбаматного комплекса цинка по данным РСА также было установлено биядерное строение $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$ с искаженно-тетраэдрической геометрией полиэдров металла [11, 12]. Показано, что это соединение является перспективным прекурсором наночастиц ZnS [12], а его аддукты с диаминами проявляют антимикробные и цитотоксические свойства [13].

Ранее нами было установлено, что комплексы цинка с дитиокарбаматными лигандами способны к эффективному связыванию золота(III) из растворов с образованием двойных Au(III)–Zn дитиокарбаматно-хлоридных комплексов ионного типа [14–16]. В настоящей работе, при исследовании взаимодействия цикло-пентаметилендитиокарбамата цинка $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$ с раствором

H[AuCl₄]/HCl (2M), получен комплекс цинка-золота(III)-пиперидиния состава [(CH₂)₅NH₂][Au{S₂CN(CH₂)₅}₂][ZnCl₄] (**I**), кристаллическая структура и супрамолекулярная организация которого установлены методом РСА.

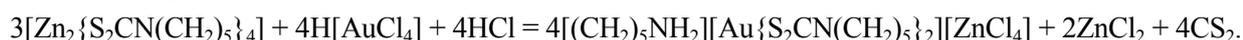
Экспериментальная часть

Цикло-пентаметилендитиокарбамат (PmDtc) натрия получен взаимодействием сероуглерода ('Merck') и пиперидина ('Aldrich') в щелочной среде [17], а исходный комплекс цинка – осаждением ионов Zn²⁺ из водной фазы NaPmDtc, взятым в стехиометрическом соотношении [18]. СР-MAS ЯМР ¹³C, ¹⁵N спектральные характеристики исходной соли и биядерного цикло-пентаметилендитиокарбамата цинка полностью соответствуют данным, опубликованным нами ранее:

Na{S₂CN(CH₂)₅}·2H₂O (δ, м.д.): 205.2 (–S₂CN<), 54.6, 53.3 (1 : 1, >NCH₂–), 27.4, 27.1 (2 : 1, –CH₂–); 135.1 (>N–) [18].

[Zn₂{S₂CN(CH₂)₅}₄] (δ, м.д.): 201.8, 200.3 (1 : 1, –S₂CN<), 55.7, 55.3, 54.4, 52.0 (1 : 1 : 1 : 1, >NCH₂–), 28.4, 27.1, 26.0, 25.2 (3 : 1 : 1 : 1, –CH₂–); 142.2, 142.0, 128.0 (1 : 1 : 2, >N–) [18].

Получение целевого комплекса основывалось на связывании золота(III) из раствора в 2M HCl цикло-пентаметилендитиокарбаматом цинка. К 100 мг свежесозданного [Zn₂{S₂CN(CH₂)₅}₄] приливали 10 мл раствора AuCl₃ (в 2M соляной кислоте), содержащего 44.88 мг золота, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. (Остаточное содержание золота в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса фирмы «Hitachi», модель 180–50). Полученный желтый осадок отфильтровали, промыли водой, высушили на фильтре и при умеренном нагревании растворили в 96% этаноле. Для дифрактометрического эксперимента прозрачные желтые кристаллы игольчатой формы тетрахлоороцинката(II) бис(N,N-цикло-пентаметилендитиокарбамато-S,S')золота(III)-пиперидиния состава [(CH₂)₅NH₂][Au{S₂CN(CH₂)₅}₂][ZnCl₄] были получены медленным испарением растворителя. Гетерогенная реакция связывания золота(III) из раствора свежесозданным цикло-пентаметилендитиокарбаматом цинка сопровождается полным перераспределением лигандов между координационными сферами Zn(II) и Au(III) с частичным распадом PmDtc лиганда:



ИК спектр **I** (ν, см^{–1}): 3458, 3105, 3026, 2943, 2929, 2852, 1733, 1560, 1440, 1355, 1310, 1282, 1263, 1251, 1231, 1179, 1136, 1103, 1080, 1019, 1005, 945, 914, 886, 854, 809, 624, 541, 510, 464.

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

Рентгеноструктурное исследование выполнено на дифрактометре «Bruker Каппа Apex II» (Mo-Kα-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) при 200(2) К. Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по эквивалентным отражениям. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника». Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам APEX2 [19]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL [20, 21]. Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2164518; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk). Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры **I** приведены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2, водородные связи – в табл. 3.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{17}H_{32}N_3S_4Cl_4ZnAu$
M	810.83
Сингония	Орторомбическая
Пр. гр.	$Pccn$
a , Å	38.977(2)
b , Å	11.0905(7)
c , Å	12.6122(7)
α , град	90.000
β , град	90.000
γ , град	90.000
V , Å ³	5452.0(6)
Z	8
ρ (выч.), г/см ³	1.976
μ , мм ⁻¹	6.966
$F(000)$	3168
Размер кристалла, мм	0.50 × 0.04 × 0.03
Область сбора данных по θ , град	1.91–27.17
Интервалы индексов отражений	$-45 \leq h \leq 49; -14 \leq k \leq 12; -16 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	32675
Независимых отражений	6046 ($R_{int} = 0.0970$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4102
Переменных уточнения	271
GOOF	1.060
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0566; wR_2 = 0.1218$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0930; wR_2 = 0.1357$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-1.999/6.599

Таблица 2

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

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au(1)–S(1)	2.340(3)	N(1)–C(2)	1.499(13)
Au(1)–S(2)	2.344(3)	N(1)–C(6)	1.499(14)
Au(1)–S(3)	2.325(3)	N(2)–C(7)	1.312(14)
Au(1)–S(4)	2.341(3)	N(2)–C(8)	1.477(13)
Au(1)···Au(1) ^a	3.4512(8)	N(2)–C(12)	1.458(13)
S(1)–C(1)	1.730(11)		
S(2)–C(1)	1.748(11)	Zn(1)–Cl(1)	2.314(3)
S(3)–C(7)	1.703(11)	Zn(1)–Cl(2)	2.219(3)
S(4)–C(7)	1.740(11)	Zn(1)–Cl(3)	2.289(3)
N(1)–C(1)	1.267(14)	Zn(1)–Cl(4)	2.261(3)

Продолжение табл. 2

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S(1)Au(1)S(2)	75.11(10)	S(3)C(7)N(2)	124.0(8)
S(1)Au(1)S(3)	103.55(10)	S(4)C(7)N(2)	124.4(8)
S(1)Au(1)S(4)	178.15(10)	Cl(1)Zn(1)Cl(2)	108.09(13)
S(2)Au(1)S(3)	178.65(10)	Cl(1)Zn(1)Cl(3)	104.93(13)
S(3)Au(1)S(4)	75.18(10)	Cl(1)Zn(1)Cl(4)	109.77(13)
S(1)C(1)S(2)	110.4(6)	Cl(2)Zn(1)Cl(3)	114.69(15)
S(1)C(1)N(1)	125.1(9)	Cl(2)Zn(1)Cl(4)	113.65(15)
S(2)C(1)N(1)	124.5(9)	Cl(3)Zn(1)Cl(4)	105.31(14)
S(3)C(7)S(4)	111.5(7)		
Угол	φ , град.	Угол	φ , град.
Au(1)S(1)S(2)C(1)	176.7(7)	Au(1)S(3)S(4)C(7)	171.6(7)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	177.0(6)	S(3)Au(1)C(7)S(4)	172.5(6)
S(1)C(1)N(1)C(2)	4.62(16)	S(3)C(7)N(2)C(8)	-179.4(9)
S(1)C(1)N(1)C(6)	-177.6(8)	S(3)C(7)N(2)C(12)	-3.13(15)
S(2)C(1)N(1)C(2)	-178.3(9)	S(4)C(7)N(2)C(8)	2.25(16)
S(2)C(1)N(1)C(6)	-0.51(16)	S(4)C(7)N(2)C(12)	178.5(8)

*Симметрическое преобразование: $^a -x + 1/2, -y + 1/2, z$.

Таблица 3

Геометрические параметры водородных связей в комплексе I*

Контакт N–H...Cl	Расстояние, Å			Угол, град.
	N–H	H...Cl	N...Cl	N–H...Cl
N(3)–H(3A)...Cl(1)	0.92	2.30	3.207(12)	167.2
N(3)–H(3B)...Cl(3) ^b	0.92	2.45	3.221(12)	141.9

*Симметрическое преобразование: $^b x, -y + 1/2, z + 1/2$.

Результаты и их обсуждение

В ИК-спектре исследуемого кристаллического комплекса регистрируется высокоинтенсивная одиночная полоса поглощения при 1560 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связей C–N в дитиокарбаматных группах $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ [17, 22]. В сравнении с диапазонами валентных колебаний одинарных C–N ($1250\text{--}1360 \text{ см}^{-1}$) и двойных связей C=N ($1640\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$) обсуждаемое значение $\nu(\text{C}-\text{N})$ занимает промежуточное положение и существенно смещено в высокочастотную область, что указывает на частично двойной характер формально одинарной связи N–C(S)S [22, 23]. Наличие одиночной полосы при 1105 см^{-1} является свидетельством бидентатной координации дитиокарбаматных лигандов [23, 24] в исследуемом комплексе. Валентные колебания групп $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$ (асимметричные ν_{as} и симметричные ν_{s}) отражают полосы поглощения средней интенсивности при 1136 см^{-1} и 945 см^{-1} соответственно [22, 25]. Сильная полоса с экстремумом при 1251 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям C=S [13], а слабые полосы в области $541\text{--}624 \text{ см}^{-1}$ связаны с колебаниями $\nu(\text{C}-\text{S})$ [24]. В области $2852\text{--}2943 \text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения, обусловленные симметричными и асимметричными валентными колебаниями связей C–H в метиленовых группах PmDtc лигандов. Кроме того, слабая полоса поглощения при 809 см^{-1} и сильная при 1440 см^{-1} характеризуют маятниковые и ножничные деформационные колебания CH_2 -групп в составе циклических фрагментов $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$. Полоса средней интенсивности при 1103 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям связей C–C [26], а при 1355 см^{-1} – к валентным колебаниям C–N [13]. Присутствие уширенной полосы поглощения при 3458 см^{-1} соответствует валентным колебаниям NH-групп в составе катиона пиперидиния [26]. Слабые пики при 3105 и 3026 см^{-1} характерны для ассоциированных NH-групп и свидетельствуют об их участии в формировании водородных связей [27].

Элементарная ячейка ионного комплекса **I** содержит восемь формульных единиц $[(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{ZnCl}_4]$ (рис. 1, табл. 1). Структурными единицами соединения являются комплексные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$, $[(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2]^+$ и анионы $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Внутренняя сфера катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$ включает два неэквивалентных PmDtc лиганда, координация которых близка к S,S' -изобидентатной, длины связей Au–S лежат в узком диапазоне 2.325–2.344 Å (табл. 2). Диагональные углы SAuS хромофора $[\text{AuS}_4]$ несколько отличаются от 180° (178.15 , 178.65°), что указывает на небольшое отклонение их геометрии от плоской (низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние комплексообразователя). Полигон хромофора представляет собой прямоугольник (отклонения внутренних углов SSS от прямого не превышают 1°), короткие стороны которых определяют внутримолекулярные расстояния S...S (2.846, 2.856 Å), а длинные – межмолекулярные (3.665, 3.745 Å).

В комплексном катионе золота(III) бидентатная координация PmDtc лигандов комплексообразователем приводит к образованию двух малоразмерных металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$, объединяемых общим атомом золота в бициклическую систему $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$. Расстояния между атомами золота и углерода 2.811 и 2.847 Å, значительно меньшие суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов – 3.36 Å [28] иллюстрируют малоразмерность циклов, указывая на существование *транс*-аннулярного взаимодействия между обсуждаемыми атомами. Торсионные углы AuSSC (171.6 , 176.7°) и SAuCS (172.5 , 177.0°) заметно меньше 180° (табл. 2). Таким образом, взаимное расположение атомов в обсуждаемых металлоциклах отклоняется от копланарного, что можно представить перегибом циклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ вдоль оси S–S.

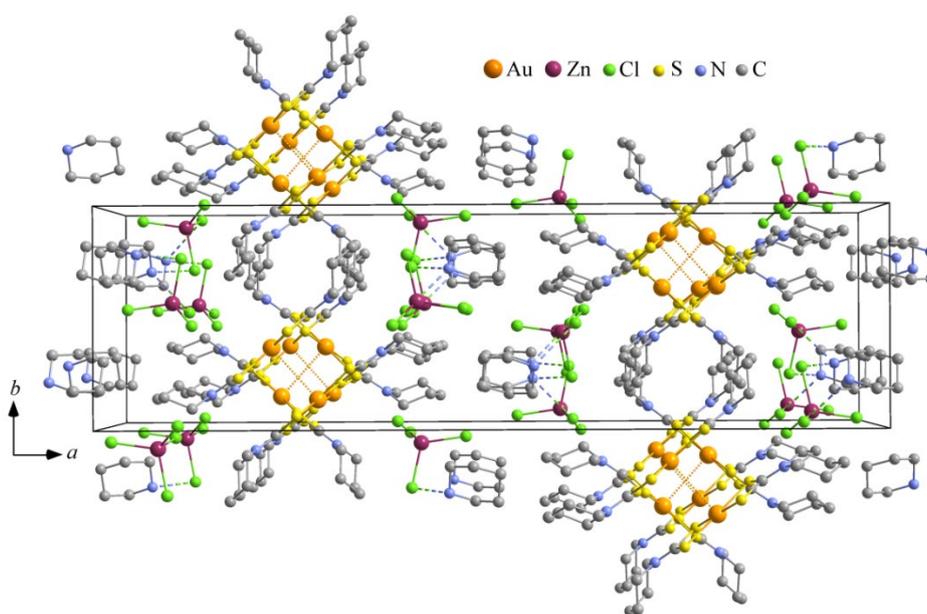


Рис. 1. Упаковка структурных единиц в комплексе **I**.

В дитиокарбаматных лигандах длина связей N–C в $>\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - группах 1.267 и 1.312 Å существенно короче связей N–C в циклических фрагментах $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$ (1.458–1.499 Å), что является прямым указанием на значительный вклад двосвязности в формально одинарную связь в результате примешивания sp^2 - к sp^3 -гибридному состоянию атомов углерода и азота. Конфигурация структурных фрагментов C_2NCS_2 близка к копланарной: отклонение торсионных углов SCNC от 0° или 180° не превышает 4.6° (табл. 2). Шестичленные гетероциклы $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$ стабилизированы в конформации «кресло» и находятся в *цис*-положении относительно плоскости центральной бициклической системы $[\text{C}_2\text{NCS}_2\text{AuS}_2\text{CNC}_2]$ (рис. 2а).

Для катиона пиперидиния $[(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2]^+$ также характерна конформация «кресло». Значения длин связей C–N 1.486 Å, C–C 1.490–1.548 Å и валентных углов 109.1 – 111.7° в гетероцикле близки к

соответствующим величинам в индивидуальном пиперидине [29], что обусловлено sp^3 -гибридным состоянием атомов углерода и азота.

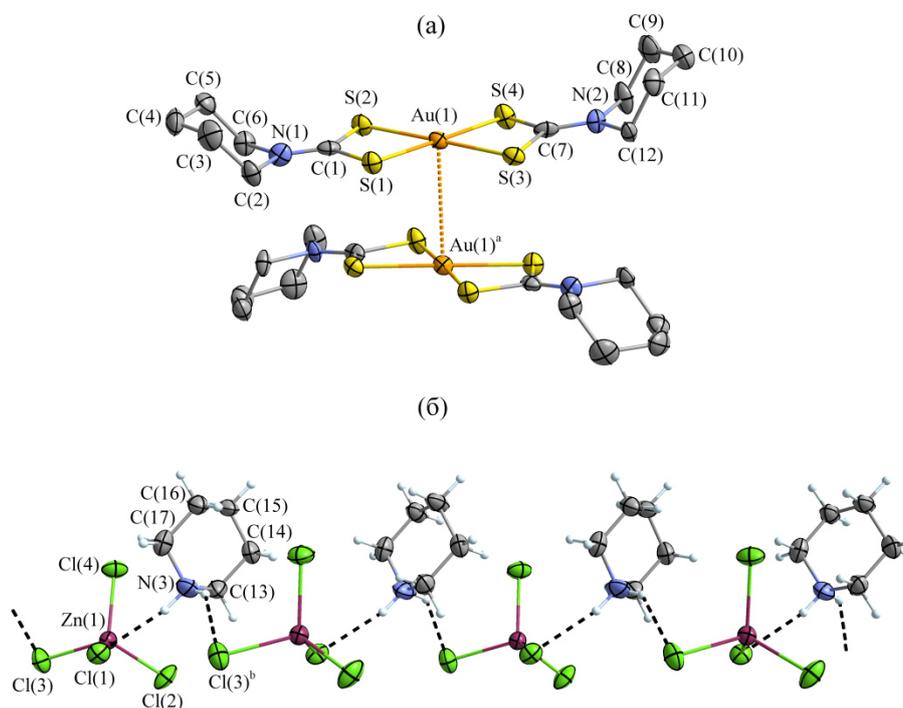


Рис. 2. Строение псевдобиядерного катиона $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]^{2+}$, ауروفильное взаимодействие $\text{Au}\cdots\text{Au}$ показано точечным пунктиром (а). Фрагмент полимерной цепи, формируемой катионами $[(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2]^+$ и анионами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ за счет водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, изображенных штриховыми линиями (б). Эллипсоиды 50 % вероятности.

Анионная часть комплекса представлена структурно-унифицированными $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, в которых комплексообразователь находится в искаженно-тетраэдрическом окружении четырех неэквивалентных атомов хлора (sp^3 -гибридное состояние атомов цинка): длина связей $\text{Zn}-\text{Cl}$ лежит в диапазоне 2.219–2.314 Å, а валентные углы $\text{Cl}-\text{Zn}-\text{Cl}$ (104.93–114.69°) отклоняются от чисто тетраэдрического значения (табл. 2). Для количественной характеристики геометрии координационного полиэдра цинка был использован параметр $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$ (α и β – два наибольших угла $\text{L}-\text{M}-\text{L}$) [30]. Для идеальной тетраэдрической или плоско-тетрагональной структуры соответствующие значения τ_4 равны 1 ($\alpha = \beta = 109.5^\circ$) или 0 ($\alpha = \beta = 180^\circ$). Из данных табл. 2 следует, что для аниона $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ параметр $\tau_4 = 0.934$ отражает преобладающий (93.4%) вклад тетраэдрической составляющей в геометрию полиэдра цинка.

Супрамолекулярная самоорганизация комплекса I обусловлена участием ауروفильных взаимодействий и водородных связей. Так, прямое ауروفильное взаимодействие $\text{Au}\cdots\text{Au}$ попарно связывает ближайшие комплексные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$ с формированием псевдобиядерных катионов $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]^{2+}$ (рис. 2а), межатомное расстояние $\text{Au}\cdots\text{Au}$ 3.451 Å в которых несколько превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов золота 3.32 Å [28]. Хотя проявление ауروفильных взаимодействий в большей степени характерно для соединений золота(I) [31], ранее сходная структурная ситуация была описана нами для двойного комплекса Au(III)-Cd состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{CdCl}_4]$ [32]. Интересно отметить, что в обсуждаемом псевдодимере моноядерные фрагменты $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$ ориентированы относительно друг друга таким образом, что бисекторальные плоскости, проходящие через фрагменты $[\text{NCS}_2\text{AuS}_2\text{CN}]$, образуют угол (82.48°), близкий к прямому. Хотя взаимная ориентация такого рода ослабляет проявление сил межлигандного оттал-

квивания в псевдобиядерном катионе $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]^{2+}$, тем не менее, пары пентаметилениминовых гетероциклов $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$, принадлежащие различным моноядерным катионам, пространственно ориентированы в противоположных направлениях (рис. 2а). В обсуждаемой кристаллической структуре псевдодимеры $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]^{2+}$ формируют стопки, ориентированные вдоль кристаллографической оси c (рис. 1).

Катионы пиперидиния и тетрахлоороцинкат-ионы, в свою очередь, объединяются межкатионными водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (табл. 3). В их образовании участвуют пары атомов водорода, принадлежащие атомам азота катионов пиперидиния, и атомы хлора, $\text{Cl}(1)$ и $\text{Cl}(3)$, анионов цинка. В результате образуются зигзагообразные катион-анионные полимерные цепи $\{\cdots[(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2]^+\cdots[\text{ZnCl}_4]^{2-}\cdots\}_n$ (рис. 2б), пролегающие между стопками псевдобиядерных катионов золота(III) в направлении кристаллографической оси c (рис. 1).

1. Nieuwenhuizen, P.J. Zinc accelerator complexes. Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization // Appl. Catal. A. – 2001. – V. 207. – P. 55–68.

2. Cicotti, M. Compound class: Alkylenebis(dithiocarbamates), Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemical. – England, Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003. – P. 1089–1098.

3. Zia-ur-Rehman, Ibrahim, S., Khan, A., Imran, M., Naseer, M.M., Khan, I., Shah, A., Tahir, M.N., Muneeb-ur-Rahman, Awan, Z. I. Homobimetallic zinc(II) dithiocarbamates: synthesis, characterization and in vivo antihyperglycemic activity // J. Coord. Chem. – 2016. – V. 69. – P. 551–561.

4. Kartina, D., Wahab, A.W., Ahmad, A., Raya, I., Yamin, B.M. Synthesis and anti-tuberculosis of Zn(II)Phenylalanine dithiocarbamate // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – V. 1341. – ID 032033.

5. Vullo, D., Del Prete, S., Nocentini, A., Osman, S.M., AlOthman, Z., Capasso, C., Bozdog, M., Carta, F., Gratteri, P., Supuran, C.T. Dithiocarbamates effectively inhibit the b-carbonic anhydrase from the dandruff-producing fungus *Malassezia globosa* // Bioorg. Med. Chem. – 2017. – V. 25. – P. 1260–1265.

6. Ekennia, A.C., Onwudiwe, D.C., Olasunkanmi, L.O., Osowole, A.A., Ebenso, E.E. Synthesis, DFT Calculation, and Antimicrobial Studies of Novel Zn(II), Co(II), Cu(II), and Mn(II) Heteroleptic Complexes Containing Benzoylacetone and Dithiocarbamate // Bioinorg. Chem. Appl. – 2015. – ID 789063.

7. Kartina, D., Wahab, A.W., Ahmad, A., Irfandi, R., Raya, I. In vitro antibacterial and anticancer activity of Zn(II)Valinedithiocarbamate complexes // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – V. 1341. – ID 032042.

8. Bharti, A., Bharati, P., Chaudhari, U.K., Singh, A., Kushawaha, S.K., Singh, N.K., Bharty, M.K. Syntheses, crystal structures and photoluminescent properties of new homoleptic and heteroleptic zinc(II) dithiocarbamate complexes // Polyhedron. – 2015. – V. 85. – P. 712–719.

9. 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. 144. – P. 19–21.

10. 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. – P. 1013–1021.

11. Shaheen, F., Gieck, C., Badshah, A., Khosa, M. K. Bis(μ -piperidine-1-dithiocarboxylato- κ^2 S:S')[bis(piperidine-1-dithiocarboxylato- κ^2 S,S')zinc(II)] // Acta Crystallogr. E. – 2006. – V. 62. – m1186–m1187.

12. Nyamen, L.D., Nejo, A.A., Pullabhotla, V.S.R., Ndifon, P.T., Malik, M.A., Akhtare, J., O'Brien, P., Revaprasadu, N. The syntheses and structures of Zn(II) heterocyclic piperidine and tetrahydroquinoline dithiocarbamates and their use as single source precursors for ZnS nanoparticles // Polyhedron. – 2014. – V. 67. – P. 129–135.

13. Malathy, D., Vijayanthimala, R. Synthesis, characterization, antimicrobial and cytotoxic studies on transition metal complexes of pentamethylene dithiocarbamate and diamines // J. Appl. Chem. – 2015. – V. 8. – P. 52–59.

14. Иванов, А.В., Лосева, О.В., Родина, Т.А., Смоленцев, А.И. Множественная изомеризация структурных единиц в ионно-полимерном гетероядерном комплексе золота(III)-цинка ($[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{ZnCl}_4]_n$): хемосорбционный синтез, супрамолекулярная структура (самоорганизация длиннопериодных катион-катионных полимерных цепочек) и термическое поведение // Коорд. химия. – 2017. – Т. 43, № 8. – С. 482–495.

15. Родина, Т.А., Лосева, О.В., Смоленцев, А.И., Иванов, А.В. Получение, структурная организация и термическое поведение ионно-полимерного комплекса золота(III)-цинка-дибутиламмония состава $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{ZnCl}_4]_n$ // Журн. структур. химии. – 2016. – Т. 57, № 1. – С. 151–159.

16. Родина, Т.А., Лосева, О.В., Иванов, А.В. Двойные ди-*изо*-бутилдитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III)-цинка состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}_2]$: получение, структурная организация, CP-MAS ЯМР ^{13}C и термическое поведение // Журн. структур. химии. – 2021. – Т. 62, № 1. – С. 126–140.

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

18. Иванов, А.В., Ивахненко, Е.В., Герасименко, А.В., Форшлинг, В. Сравнительное исследование структурной организации дитиокарбаматных комплексов цинка с лигандами диалкилзамещенного и циклического строения:

- получение, рентгеноструктурный анализ и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48. – С. 52–61.
19. Bruker, *APEX2*. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc. – 2012.
 20. Sheldrick, G.M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr. A. – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
 21. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // Acta Crystallogr. C. – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
 22. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.
 23. Casas, J.S., Sánchez, A., Bravo, J., García-Fontán, S., Castellano, E.E., Jones, M.M. Cadmium Coordination Chemistry Related to Chelate Therapy // Inorg. Chim. Acta. – 1989. – V. 158, № 1. – P. 119–126.
 24. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
 25. Yin, H.D., 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.
 26. Казицына, Л.А., Куплетская, Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.
 27. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.
 28. Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, № 3. – P. 441–451.
 29. Parkin, A., Oswald, I.D.H., Parsons, S. Structures of piperazine, piperidine and morpholine // Acta Crystallogr. B. – 2004. – V. 60. – P. 219–227.
 30. 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, τ_4 // Dalton Trans. – 2007. – V. 9. – P. 955–964.
 31. Schmidbaur, H. The Auophilicity Phenomenon: A Decade of Experimental Findings, Theoretical Concepts and Emerging Applications // Gold Bull. – 2000. – V. 33. – P. 3–10.
 32. Родина, Т.А., Иванов, А.В., Лосева, О.В., Заева, А.С., Герасименко, А.В. Хемосорбционное взаимодействие цикло-пентаметилендитиокарбамата кадмия с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ и индивидуальные формы связывания золота(III): супрамолекулярная структура и термическое поведение полиядерных комплексов состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}\text{Cl}_2])_n$ // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58. – С. 390–401.