

**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, Российская Федерация

E-mail: [t-rodina@yandex.ru](mailto:t-rodina@yandex.ru)**Rodina Tatyana Andreevna**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: [t-rodina@yandex.ru](mailto:t-rodina@yandex.ru)**РОЛЬ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМО-  
ОРГАНИЗАЦИИ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-ЦИНКА****THE ROLE OF NON-VALENT INTERACTIONS IN THE SUPRAMOLECULAR  
SELF-ORGANIZATION OF THE GOLD(III)-ZINC  
DITHIOCARBAMATO-CHLORIDO COMPLEXES**

*Аннотация. На основании данных рентгеноструктурных исследований проведен анализ молекулярных и кристаллических структур ряда дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III)-цинка. Структурными единицами соединений являются комплексные катионы бис(дитиокарбамато)золота(III) и комплексные анионы  $[ZnCl_4]^{2-}$  или  $[Zn_2Cl_6]^{2-}$ . Установлено, что супрамолекулярная самоорганизация комплексов обусловлена множественными невалентными взаимодействиями различных типов: вторичными межкатионными ( $Au \cdots S$ ) и катион-анионными ( $S \cdots Cl$ ) связями, а также водородными связями неклассического типа  $C-H \cdots Cl$ , совокупность которых приводит к формированию псевдополимерных катион-анионных цепей и 2D-слоев.*

*Abstract. Based on X-ray diffraction data, an analysis of the molecular and crystal structures of a number of gold(III)-zinc dithiocarbamato-chlorido complexes was carried out. The structural units of the compounds are bis(dithiocarbamato)gold(III) complex cations and  $[ZnCl_4]^{2-}$  or  $[Zn_2Cl_6]^{2-}$  complex anions. It has been established that the supramolecular self-organization of the complexes is due to multiple non-valent interactions of various types: intercationic ( $Au \cdots S$ ) and cation-anionic ( $S \cdots Cl$ ) secondary bonds, as well as hydrogen bonds of the non-classical type  $C-H \cdots Cl$ , a set which leads to the formation of pseudopolymeric cation-anionic chains and 2D layers.*

*Ключевые слова: гетероядерные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III)-цинка, супрамолекулярная самоорганизация, рентгеноструктурный анализ, вторичные ( $Au \cdots S$ ,  $S \cdots Cl$ ) связи, водородные связи.*

*Key words: heteronuclear gold(III)-zinc(II) dithiocarbamato-chlorido complexes, supramolecular self-organization, X-ray diffraction analysis, secondary ( $Au \cdots S$ ,  $S \cdots Cl$ ) bonds, hydrogen bonds.*

Структурная организация координационных соединений осуществляется посредством внутри- и межмолекулярных взаимодействий различного типа. Прочные внутримолекулярные ковалентные и координационные связи участвуют в формировании молекулярных структур, в то время как относительно слабые взаимодействия невалентного типа играют определяющую роль в построении надмолекулярных архитектур. Энергия невалентных связей редко превышает 10 ккал/моль, несмотря на это, они определяют многие физические свойства соединений – термодинамическую стабильность, оптические и электрические свойства, играют важную роль в процессах молекулярного распознавания, в протекании и регулировании биохимических процессов, связанных с жизнедеятельностью организмов. Эти обстоятельства делают актуальным изучение природы слабых невалентных взаимодействий (вторичных и водородных связей, донорно-акцепторных и электростатических взаимодействий и др.), их влияния на самоорганизацию соединений на супрамолекулярном уровне, особенно в связи с перспективами развития супрамолекулярной химии [1].

Важным критерием взаимодействия между атомами являются расстояния между ними, для определения которых используются рентгеноструктурные исследования. Для описания структур, в которых между ковалентно несвязанными атомами возникают аттрактивные взаимодействия, промежуточные по силе между ковалентными связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, был предложен термин «вторичные связи» [2]. Вторичные связи реализуются на расстояниях, меньших или сравнимых с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов.

Значения ван-дер-ваальсовых радиусов атомов были определены Л. Полингом на основе анализа межмолекулярных расстояний между атомами в кристаллах в рамках принципа плотной упаковки молекул [3]. В дальнейшем значения ван-дер-ваальсовых радиусов атомов неоднократно уточнялись и пересматривались [4-6] и в настоящее время широко используются как качественный критерий невалентных взаимодействий между атомами.

Важным признаком вторичного связывания является его возникновение между атомами с замкнутыми электронными оболочками, между которыми должно наблюдаться отталкивание. Действительно, следует ожидать, что два катиона металла с закрытой оболочкой отталкивают друг друга, однако в случае металлоорганических соединений в последнее время накоплены данные о целом семействе катион-катионных взаимодействий между системами  $d^8-d^{10}-s^2$  [7]. Они слабее, чем большинство ковалентных или ионных связей, но прочнее, чем другие связи Ван-дер-Ваальса, и примерно сопоставимы по прочности с типичными водородными связями. Еще одним существенным признаком аттрактивного невалентного взаимодействия между атомами является наличие не просто короткого контакта, а непрерывного спектра расстояний для межатомного контакта с участием аналогичных атомов в ряду родственных соединений [8].

В образовании вторичных связей с металлами могут принимать участие атомы кислорода, азота, серы, фосфора, хлора, способные к проявлению как донорных, так и акцепторных свойств. Особый интерес представляют атомы элементов третьего периода – фосфора, серы, хлора, имеющие не только неподеленные электронные пары, но и вакантные орбитали, проявляющие различную валентность и координацию и обладающие лабильными и легко поляризуемыми электронными оболочками. Кроме того, исследование невалентных взаимо-

действий с участием серы имеет особую актуальность в связи с распространенностью серо-содержащих соединений в биологических системах.

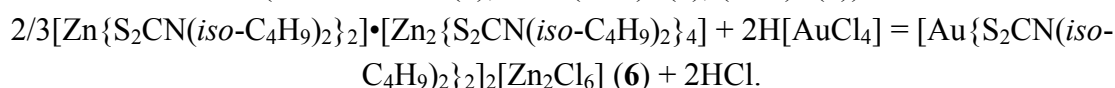
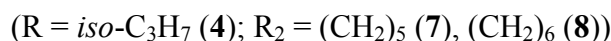
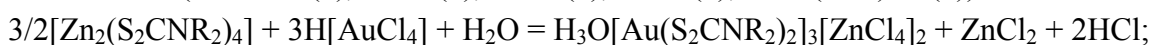
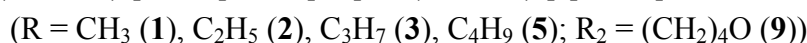
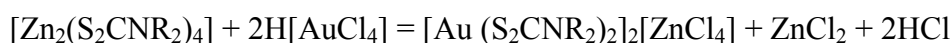
Дитиокарбаматные S,S'-координирующие лиганды благодаря наличию нескольких донорных атомов являются перспективными полидентатными лигандами, способными образовывать комплексы с переходными металлами разнообразного строения и разного типа координации.

В настоящей работе на основании данных рентгеноструктурных исследований проведен анализ молекулярных и кристаллических структур дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III)-цинка с установлением роли невалентных взаимодействий различных типов в структурной самоорганизации комплексов на супрамолекулярном уровне.

### Экспериментальная часть

Получение дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III)-цинка(II) состава  $[Au\{S_2CNR_2\}_2]_2X$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, iso-C_3H_7, C_4H_9, iso-C_4H_9; R_2 = (CH_2)_5, (CH_2)_6, (CH_2)_4O$ ;  $X = [ZnCl_4]^{2-}, [Zn_2Cl_6]^{2-}$ ) основывалось на связывании золота(III) из раствора в 2М HCl свежесажденными дитиокарбаматами цинка  $[Zn_2\{S_2CNR_2\}_4]$  преимущественно биядерного строения (исключение составляет только ди-*изо*-бутилдитиокарбаматный комплекс цинка, включающий наряду с димерными молекулами, и мономерные в соотношении 1:1). Исходные дитиокарбаматы цинка(II), представляющие собой белые объемные осадки с высокоразвитой поверхностью, были получены взаимодействием водных растворов  $ZnCl_2$  с соответствующими дитиокарбаматами натрия, взятыми в стехиометрическом избытке (~10 %).

Во всех случаях к 100 мг свежесажденного  $[Zn_2\{S_2CNR_2\}_4]$  приливали по 10 мл растворов  $AuCl_3$  (в 2М соляной кислоте), содержащих стехиометрические количества золота, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 часа при комнатной температуре. Полученные желтые осадки отфильтровывали, промывали водой и высушивали на фильтре при комнатной температуре. Гетерогенные реакции связывания золота(III) из раствора дитиокарбаматами цинка могут быть представлены следующими реакциями:



Связывание золота протекает по механизму хемосорбции и в первых двух случаях сопровождается полным перераспределением лигандов между координационными сферами Zn(II) и Au(III) с выходом половины ионов цинка в раствор. В последнем случае образуется гексахлородицинка(II) бис(ди-*изо*-бутилдитиокарбамато)золота(III), поэтому реакции формально сводится к связыванию молекулы  $AuCl_3$  каждым моноядерным фрагментом комплекса-хемосорбента и не сопровождается выходом никаких побочных продуктов в раствор.

Для дифрактометрических экспериментов прозрачные желтые кристаллы комплексов получали из среды органических растворителей. В результате кристаллизации соединения **2**, **4** и **9** были получены в сольватированных формах.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре «Bruker-NONIUS X8 APEX CCD» (Mo-K $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Сбор данных проведен по стандартной методике:  $\varphi$  и  $\omega$  сканирование узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием программы SADABS [9]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника». Сбор и редактирование данных проведены по программам APEX2 и SAINT [9]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXTL [10].

### Результаты и их обсуждение

Структурными единицами всех соединений, построенных по типу двойных комплексных солей, являются комплексные катионы  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$  и комплексные анионы  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  (либо  $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  в случае соединения **6**). В составе обсуждаемых соединений катионная часть представлена различным количеством молекулярных форм. Так, в комплексах **1** и **9** катионы золота(III) структурно унифицированы, в то время как в соединениях **4** и **7** присутствуют два, в соединениях **3**, **6** и **8** – три, в соединении **2** – четыре, а в соединении **5** – 13 неэквивалентных комплексных катионов. Характер структурных различий, обнаруживаемых в значениях соответственных длин связей и валентных углов в составе неэквивалентных катионов, позволяет рассматривать их как конформационные изомеры.

При этом на молекулярном уровне все комплексные катионы золота(III) характеризуются значительным структурным сходством. В каждом из них атом металла S,S'-бидентатно координирует два Dtc лиганда с образованием двух четырехчленных малоразмерных металлоциклов  $[\text{AuS}_2\text{C}]$  с золотом в роли спироатома. Значения межатомных расстояний Au...C 2,763–2,857 и S...S 2,836–2,877  $\text{\AA}$  значительно меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов 3.36 и 3.60  $\text{\AA}$  [4]. Кроме того, торсионные углы AuSSC и AuSCS, близкие к 180°, указывают на копланарное расположение атомов в группировках  $[\text{AuS}_2\text{C}]$ . Оба эти обстоятельства свидетельствуют о высокой концентрации  $\pi$ -электронной плотности и проявлении *транс*-аннулярного взаимодействия внутри циклов. Геометрия хромофоров  $[\text{AuS}_4]$  близка к плоско-тетрагональной с низкоспиновым  $dsp^2$ -гибридным состоянием золота(III).

В дитиокарбаматных группах длина связей N–C(S)S лежит в диапазоне 1.280–1.380  $\text{\AA}$ , что существенно короче связей N–CH<sub>2</sub> 1.457–1.544  $\text{\AA}$ , а торсионные углы CNCS, близкие к 0° или 180° (отклонения углов не превышают 7.5°), свидетельствуют о практически плоскостной геометрии структурного фрагмента C<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub> ввиду проявления мезомерного эффекта. Эти особенности отражают частично двойной характер формально одинарной N–C(S)S связи вследствие примешивания к  $sp^2$ – к  $sp^3$ –гибридному состоянию атомов азота и углерода.

Анионная часть большинства комплексов представлена моноядерными комплексными анионами  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ , исключение составляет биядерный  $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  в соединении **6**. Тетрахлороцинкат-ионы  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  в большинстве изученных комплексов золота(III)-цинка структурно унифицированы. Исключение – соединения **2** и **5**, в которых анионная часть представ-

лена двумя или шестью неэквивалентными  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  соответственно. В составе тетрахлороцинкат-ионов или нецентросимметричного гексахлородицинкат-иона атомы металла комплексообразователя находятся в гомогенном окружении атомов хлора, образуя искаженно-тетраэдрические хромофоры  $[\text{ZnCl}_4]$  ( $sp^3$ -гибридное состояние атома цинка). Длина неэквивалентных связей Zn–Cl лежит в диапазоне 2.164–2.368 Å, а валентные углы Cl–Zn–Cl (101.4–115.5°) несколько отклоняются от чисто тетраэдрического значения. Геометрия координационных полиэдров атомов цинка была количественно охарактеризована с использованием параметра  $\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$  ( $\alpha$  и  $\beta$  – два наибольших угла L–M–L) [11]. В комплексах с четверной координацией металлов предельные значения, принимаемые параметром  $\tau_4$ , 0 ( $\alpha = \beta = 180^\circ$ ) и 1 ( $\alpha = \beta = 109.5^\circ$ ), соответствуют плоско-тетрагональной и тетраэдрической конфигурации полиэдров соответственно. Полученные значения  $\tau_4$  указывают на преобладающий (93.1–98.7 %) вклад тетраэдрической составляющей в геометрию полиэдра цинка.

Несмотря на существенное структурное сходство комплексных катионов  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$  и комплексных анионов  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  в соединениях 1–9, супрамолекулярная организация всех исследованных дитиокарбаматов золота(III)–цинка существенно различна, что обусловлено проявлением разнообразных взаимодействий невалентного типа, участвующих в связывании всех структурных единиц комплексов. Рассмотрим эти взаимодействия более подробно.

Во всех соединениях реализуются межкатионные вторичные связи Au...S, длина которых меньше или сравнима с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и серы 3.90 Å [6] (табл. 1).

Таблица 1

Длина вторичных связей ( $d$ ) Au...S в соединениях 1-9

Соединение	Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
1	Au...S <sup>3a</sup>	3.3614(13)				
2	Au <sup>1</sup> ...S <sup>5</sup>	3.462(4)	Au <sup>3</sup> ...S <sup>2b</sup>	4.052(4)	Au <sup>4</sup> ...S <sup>6b</sup>	3.527(4)
	Au <sup>2</sup> ...S <sup>11</sup>	3.510(4)	Au <sup>3</sup> ...S <sup>7</sup>	4.107(4)	Au <sup>4</sup> ...S <sup>12</sup>	3.467(4)
	Au <sup>2</sup> ...S <sup>13a</sup>	3.572(4)				
3	Au <sup>1</sup> ...S <sup>8</sup>	3.6714(12)	Au <sup>3</sup> ...S <sup>4</sup>	3.7257(11)		
4	Au <sup>1</sup> ...S <sup>21</sup>	3.5863(9)	Au <sup>1</sup> ...S <sup>13a</sup>	3.8119(8)	Au <sup>2</sup> ...S <sup>12</sup>	3.6032(8)
5	Au <sup>1</sup> ...S <sup>23</sup>	3.656(3)	Au <sup>6</sup> ...S <sup>71</sup>	3.829(3)	Au <sup>9</sup> ...S <sup>82</sup>	3.552(4)
	Au <sup>2</sup> ...S <sup>11</sup>	3.462(4)	Au <sup>6</sup> ...S <sup>113c</sup>	3.531(4)	Au <sup>9</sup> ...S <sup>101</sup>	3.619(4)
	Au <sup>2</sup> ...S <sup>32</sup>	3.601(3)	Au <sup>7</sup> ...S <sup>63</sup>	3.576(4)	Au <sup>10</sup> ...S <sup>93</sup>	3.822(4)
	Au <sup>3</sup> ...S <sup>22</sup>	3.781(3)	Au <sup>7</sup> ...S <sup>84</sup>	3.590(4)	Au <sup>10</sup> ...S <sup>111</sup>	3.462(4)
	Au <sup>3</sup> ...S <sup>42</sup>	3.720(4)	Au <sup>8</sup> ...S <sup>74</sup>	3.808(4)	Au <sup>11</sup> ...S <sup>61d</sup>	3.576(5)
	Au <sup>4</sup> ...S <sup>34</sup>	3.946(4)	Au <sup>8</sup> ...S <sup>92</sup>	3.628(4)	Au <sup>11</sup> ...S <sup>103</sup>	3.713(4)
6	Au <sup>1</sup> ...S <sup>4</sup>	4.2113(11)	Au <sup>2</sup> ...S <sup>7</sup>	3.7907(11)	Au <sup>3</sup> ...S <sup>5</sup>	3.9979(11)
			Au <sup>2</sup> ...S <sup>8</sup>	3.9907(11)	Au <sup>3</sup> ...S <sup>6</sup>	4.1600(11)
7	Au <sup>1</sup> ...S <sup>2a</sup>	3.493(2)	Au <sup>1</sup> ...S <sup>5</sup>	3.640(2)	Au <sup>2</sup> ...S <sup>1</sup>	3.675(2)
8	Au <sup>1</sup> ...S <sup>31</sup>	3.446(4)	Au <sup>2</sup> ...S <sup>31</sup>	3.818(5)	Au <sup>3</sup> ...S <sup>22</sup>	3.763(5)
9	Au <sup>1</sup> ...S <sup>1b</sup>	3.663(2)				

Результатом таких взаимодействий является формирование биядерных  $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_4]^{2+}$  (**1**, **8**) и трехъядерных  $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_6]^{3+}$  (**2**, **3**, **4**) катионов, линейных и зигзагообразных 1D-полимерных цепей, по длине которых чередуются изомерные моноядерные катионы (**2**, **3**, **5**, **6**, **9**), моноядерные и биядерные катионы (**7**, **8**) или трехъядерные фрагменты (**3**, **4**), а также катион-анионных лент (**1**) и 2D-полимерных сеток (**7**).

В соединении **1** парные вторичные связи  $\text{Au}\cdots\text{S}$  между эквивалентными катионами приводят к образованию димера (рис. 1а). В остальных случаях обсуждаемый тип взаимодействий приводит к построению более сложных структур. Так, в комплексе **3** образуются линейные катионные тримеры  $[\text{Au}^1\cdots\text{Au}^3\cdots\text{Au}^1]$  (рис. 1в), а в соединениях **4** и **7** трехъядерные структурные фрагменты  $[\text{Au}^1\cdots\text{Au}^2\cdots\text{Au}^1]$  дополнительно объединяются друг с другом посредством пар коротких контактов, что приводит к формированию зигзагообразных псевдополимерных цепей типа  $(\cdots[\text{Au}^1\cdots\text{Au}^2\cdots\text{Au}^1]\cdots)_n$  (рис. 2а, 3а). Структуры комплексов **6** и **9** (рис. 2б, 3в) включают линейные катионные цепи, построенные из эквивалентных катионов (**9**) или из чередующихся четырехъядерных фрагментов  $[\text{Au}^1\cdots\text{Au}^2\cdots\text{Au}^3\cdots\text{Au}^2]$  (**6**).

Для соединения **2** характерен сложный способ взаимного структурного упорядочения изомерных катионов за счет вторичных связей  $\text{Au}\cdots\text{S}$ : комплексные катионы  $\text{Au}^2$ ,  $\text{Au}^3$  и  $\text{Au}^4$  участвуют в построении зигзагообразной полимерной цепи, тогда как  $\text{Au}^1$  выполняет роль бокового заместителя  $(\cdots\text{Au}^2[\cdots\text{Au}^1]\cdots\text{Au}^4\cdots\text{Au}^3\cdots)_n$  (рис. 1б).

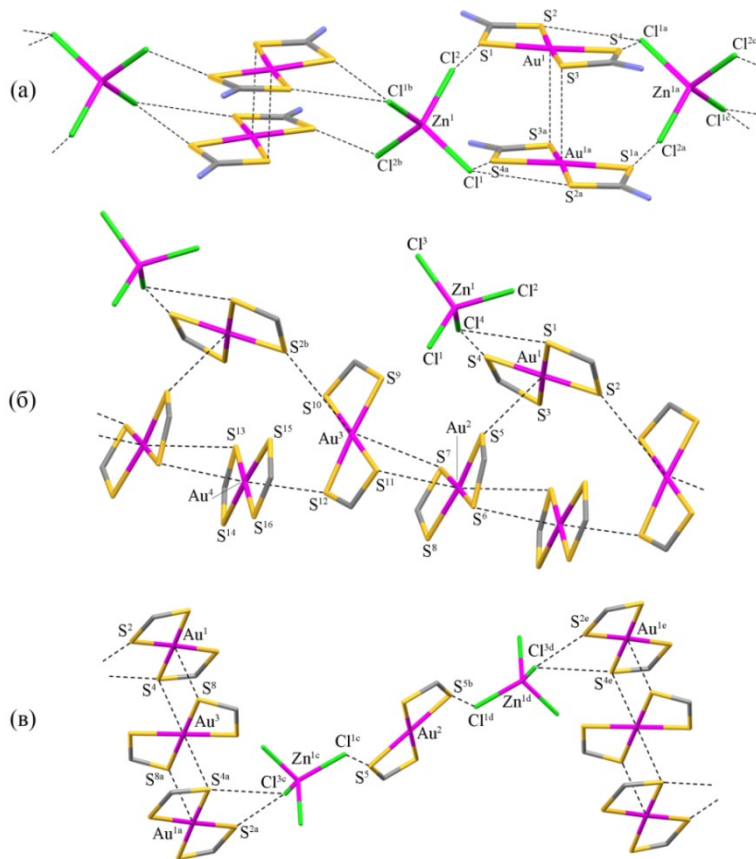


Рис. 1. Супрамолекулярные структуры комплексов **1-3**: катион-анионная псевдополимерная лента **1** (а) и **2** (б), катион-анионная зигзагообразная псевдополимерная цепь **3** (в). Вторичные связи  $\text{Au}\cdots\text{S}$  и  $\text{S}\cdots\text{Cl}$  показаны пунктиром. Алкильные заместители не приведены.





Необычный характер строения псевдополимерной цепи следует отметить в комплексе **8**: изомерные катионы  $\text{Au}^2$  и  $\text{Au}^3$  посредством парных контактов  $\text{Au}\cdots\text{S}$  образуют димеры, которые, в свою очередь, взаимодействуют с катионами  $\text{Au}^1$ . Таким образом, по длине цепи наблюдается чередование биядерных и моноядерных катионов золота ( $\cdots\text{Au}^1\cdots[\text{Au}^2\cdots\text{Au}^3]\cdots$ )<sub>n</sub> (рис. 3б).

Особенность соединения **5** – присутствие в его структуре 13 неэквивалентных комплексных катионов золота, которые принимают участие в формировании двух независимых зигзагообразных псевдополимерных катионных цепей. Цепи первого типа (рис. 4а) включают четыре изомерных катиона  $\text{Au}^1\text{–Au}^4$ , образующих шестизвенный фрагмент  $[\cdots\text{Au}^1\cdots\text{Au}^2\cdots\text{Au}^3\cdots\text{Au}^4\cdots\text{Au}^3\cdots\text{Au}^2\cdots]$ , повторяющийся по длине цепи. В построении цепей второго типа участвуют изомерные катионы  $\text{Au}^6\text{–Au}^{11}$ , также формирующие повторяющийся шестизвенный фрагмент  $[\cdots\text{Au}^6\cdots\text{Au}^7\cdots\text{Au}^8\cdots\text{Au}^9\cdots\text{Au}^{10}\cdots\text{Au}^{11}\cdots]$  (рис. 4б). Слева и справа от полимерных цепей локализованы дискретные катионы  $\text{Au}^5$ ,  $\text{Au}^{12}$  и  $\text{Au}^{13}$ .

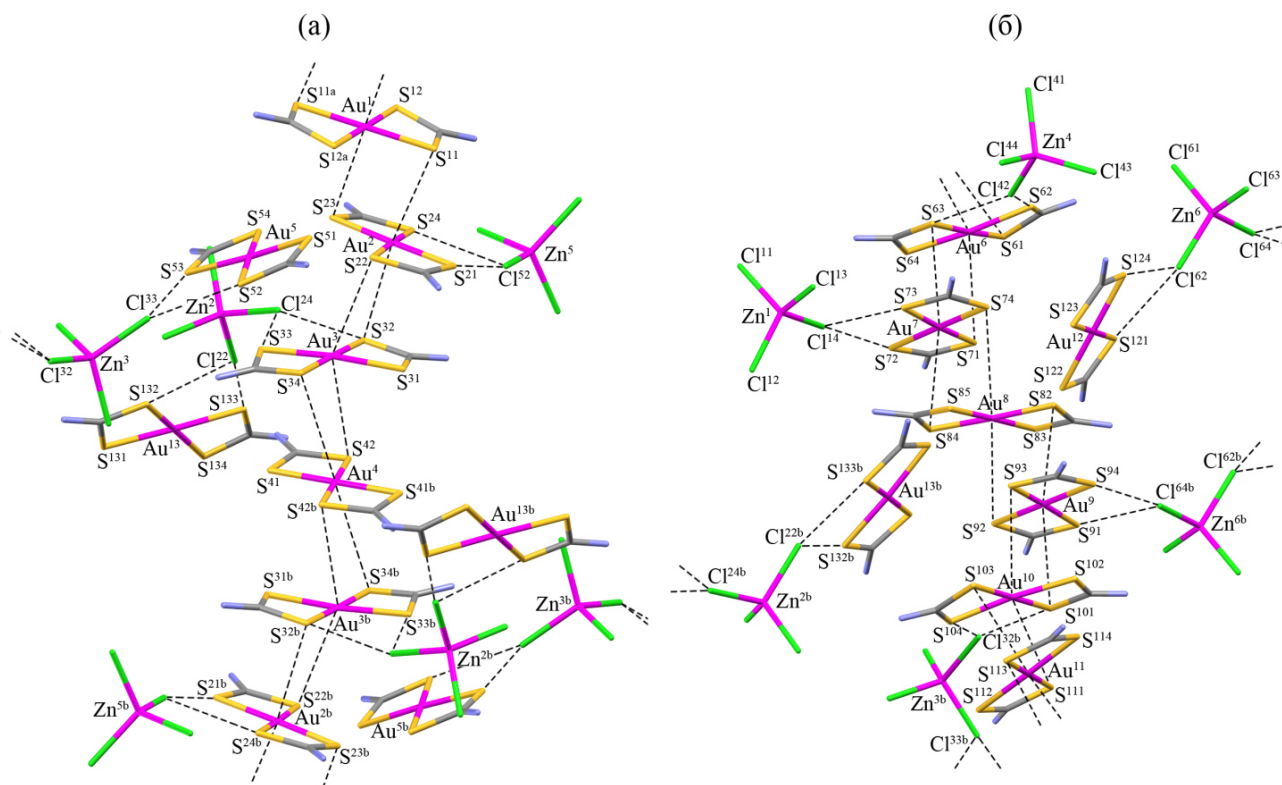


Рис. 4. Две независимые катион-катионные псевдополимерные цепи с дискретными катионами в супрамолекулярной структуре соединения **5** (а, б) и характер их взаимодействия с анионами. Вторичные связи  $\text{Au}\cdots\text{S}$  и  $\text{S}\cdots\text{Cl}$  показаны пунктиром. Алкильные заместители не приведены.

Результатом образования вторичных связей  $\text{Au}\cdots\text{S}$  между соседними комплексными катионами является дополнительная координация атомами золота атомов серы в аксиальные положения, что приводит к формальному повышению КЧ атомов Au до 5  $[\text{AuS}_{4+1}]$  или до 6  $[\text{AuS}_{4+2}]$  с достраиванием полигонов металла до искаженной тетрагональной пирамиды и ок-



таэдра соответственно.

Наряду с формированием системы межкатионных вторичных связей  $Au \cdots S$ , в структуре обсуждаемых соединений (за исключением комплекса **9**) наблюдаются также невалентные катион-анионные взаимодействия  $S \cdots Cl$  [12], возникающие при участии атомов хлора анионов, локализованных между супрамолекулярными катионными структурами. Расстояния между атомами серы и хлора, лежащие в диапазоне 3.056–3.5437 Å (табл. 2), значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов обсуждаемых атомов 3.60 Å [6], а значения углов  $\angle CSCl$  близки к  $180^\circ$  и находятся в интервале  $163.48$ – $179.80^\circ$ . Эти обстоятельства позволяют отнести обсуждаемые взаимодействия к типу халькогенных связей [13, 14].

Таблица 2

Длина вторичных связей ( $d$ )  $S \cdots Cl$  в соединениях 1-8

Соединение	Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
<b>1</b>	$S^1 \cdots Cl^2$	3.4322(18)	$S^2 \cdots Cl^{1a}$	3.5437(17)	$S^4 \cdots Cl^{1a}$	3.2589(17)
<b>2</b>	$S^1 \cdots Cl^4$	3.304(5)	$S^4 \cdots Cl^4$	3.314(5)		
<b>3</b>	$S^5 \cdots Cl^{1c}$	3.3349(15)	$S^{2a} \cdots Cl^{3c}$	3.3834(14)	$S^{4a} \cdots Cl^{3c}$	3.5045(16)
<b>4</b>	$S^{12} \cdots Cl^2$	3.4971(14)				
<b>5</b>	$S^{21} \cdots Cl^{52}$	3.121(6)	$S^{62} \cdots Cl^{42}$	3.297(7)	$S^{101} \cdots Cl^{32b}$	3.177(9)
	$S^{24} \cdots Cl^{52}$	3.285(6)	$S^{63} \cdots Cl^{42}$	3.352(5)	$S^{104} \cdots Cl^{32b}$	3.274(9)
	$S^{32} \cdots Cl^{24}$	3.209(6)	$S^{72} \cdots Cl^{14}$	3.088(4)	$S^{121} \cdots Cl^{62}$	3.315(6)
	$S^{33} \cdots Cl^{24}$	3.251(6)	$S^{73} \cdots Cl^{14}$	3.234(5)	$S^{124} \cdots Cl^{62}$	3.208(6)
	$S^{52} \cdots Cl^{33}$	3.234(8)	$S^{91} \cdots Cl^{64b}$	3.231(5)	$S^{132} \cdots Cl^{22}$	3.279(7)
	$S^{53} \cdots Cl^{33}$	3.252(9)	$S^{94} \cdots Cl^{64b}$	3.056(5)	$S^{133} \cdots Cl^{22}$	3.200(6)
<b>6</b>	$S^4 \cdots Cl^1$	3.2407(15)	$S^6 \cdots Cl^1$	3.2756(18)		
<b>7</b>	$S^2 \cdots Cl^2$	3.4111(23)	$S^4 \cdots Cl^2$	3.3717(24)		
<b>8</b>	$S^{11a} \cdots Cl^2$	3.296(4)	$S^{12} \cdots Cl^2$	3.380(8)	$S^{22} \cdots Cl^2$	3.548(8)

Совокупность различных типов вторичных связей приводит к объединению ионных структурных единиц комплексов и формированию сложно организованных супрамолекулярных архитектур – линейных и зигзагообразных 1D-полимерных цепей, катион-анионных лент и 2D-полимерных сеток (рис. 1-4). Формирование сетчатой структуры в случае соединения **7** осуществляется путем связывания двух параллельных псевдополимерных катионных цепей парами анионов  $[ZnCl_4]^{2-}$ , объединенных вторичными связями  $Cl \cdots Cl$ . Межатомные расстояния  $Cl^4 \cdots Cl^{4a}$  3.159(2) Å существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов хлора 3,60 Å [6]. Дополнительная стабилизация структурной организации соединений осуществляется также и за счет многочисленных водородных связей  $C-H \cdots Cl$  неклассического типа, в образовании которых принимают участие атомы водорода, входящие в состав алкильных (алкиленовых) заместителей дитиокарбаматных лигандов. Геометрические пара-

метры обсуждаемых водородных связей довольно типичны [15] и лежат в диапазоне:  $d(\text{C}-\text{H})$  0.98–1.00 Å,  $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$  2.60–2.93 Å,  $d(\text{C}\cdots\text{Cl})$  3.429–3.904 Å,  $\angle(\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl})$  128.7–174.6°.

Таким образом, проведенное рентгеноструктурное исследование дитиокарбаматно-хлоридных ионных координационных соединений золота(III)-цинка и анализ реализующихся в структурах контактов невалентного типа с участием атомов золота, серы и хлора указывают на их определяющую роль в процессах самоорганизации обсуждаемых комплексов на супрамолекулярном уровне. Многообразии сложноорганизованных структур соединений обусловлено совместным проявлением вторичных  $\text{Au}\cdots\text{S}$ ,  $\text{S}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  связей, а также неклассических водородных связей  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ . Анализ межатомных расстояний показывает, что в ряду гетерополиядерных дитиокарбаматов золота(III)-цинка увеличение количества атомов углерода в цепи линейных алкильных радикалов или циклических заместителей, а также увеличение объема радикалов разветвленного строения приводит к уменьшению прочности вторичных связей  $\text{Au}-\text{S}$  и к повышению прочности вторичных связей  $\text{S}\cdots\text{Cl}$ .

1. Зоркий, П.М., Лубина, И.Е. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие и перспективы // Вестник Московского университета. Серия 2 «Химия». – 1999. – Т. 40, №5. – С. 300-307.
2. Alcock, N.W. Secondary bonding to nonmetallic elements. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1972. – V. 15. – P. 1-58.
3. Pauling, L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. – London: Cornell Univ. Press, 1960. – 644 p.
4. Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, №3. – P. 441-451.
5. Bondi, A. Van der Waals volumes and radii of metals in covalent compounds // J. Phys. Chem. – 1966. – V. 70, №9. – P. 3006-3007.
6. Бацанов, С.С. Ван-дер-ваальсовы радиусы элементов // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37, №9. – С. 1031-1046.
7. Pyykko, P. Strong closed-shell interactions in inorganic chemistry // Chem. Rev. – 1997. – V. 97, №3. – P. 597-636.
8. Кузьмина, Л.Г. Вторичные связи и их роль в химии // Коорд. химия. – 1999. – Т. 25, №9. – С. 643-663.
9. Bruker, APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA (2004).
10. Sheldrick, G.M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr. A. – 2015. – V. 71, №1. – P. 3-8.
11. 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,  $\tau_4$  // Dalton Trans. – 2007. – №9. – P. 955-964.
12. Haiduc, I., Edelman, F.T. Supramolecular Organometallic Chemistry. – Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH, 1999. – 471 p.
13. Wang, W., Ji, B., Zhang, Y. Chalcogen Bond: A Sister Noncovalent Bond to Halogen Bond // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113, N28. – P. 8132-8135.
14. Scilabra, P., Terraneo, G., Resnati, G. The Chalcogen Bond in Crystalline Solids: A World Parallel to Halogen Bond // Acc. Chem. Res. – 2019. – V. 52, N5. – P. 1313-1324.
15. Бахтиярова, Ю.В., Аксунова, А.Ф., Галкина, И.В., Галкин, В.И., Лодочникова, О.А., Катаева, О.Н. Кристаллическая структура новых карбоксилатных фосфатаинов и сопряженных с ними фосфониевых солей // Изв. Акад. наук, Серия «Химия». – 2016. – Т. 65, №5. – С. 1313-1318.