

На правах рукописи



ЛОСЕВА ОЛЬГА ВИКТОРОВНА

ДИАЛКИЛ(АЛКИЛЕН)ДИТИОКАРБАМАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
И ПОЛИХЛОРОМЕТАЛЛАТЫ ДИТИОКАРБАМАТОВ ЗОЛОТА(III):
ПОЛУЧЕНИЕ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА,
СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институт геологии и природопользования
Дальневосточного отделения Российской академии наук

Научный консультант:

Иванов Александр Васильевич

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией
ФГБУН Институт геологии и природопользования
Дальневосточного отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Долгушин Фёдор Михайлович

доктор химических наук,
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва

Мартынов Александр Германович

доктор химических наук,
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, г. Москва

Шестопалов Михаил Александрович

доктор химических наук,
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отде-
ления Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация:

Защита состоится «___» _____ 2024 г. в __ часов
на заседании диссертационного совета Д 01.4.004.93
в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН
(г. Москва, Ленинский проспект, 31) и на сайте ИОНХ РАН:
<http://www.igic.ras.ru>

Скан-копии отзывов на автореферат просьба высылать по электронной почте
ryumin@igic.ras.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Михаил Александрович Рюмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Диалкил(алкелен)дитиокарбаматные комплексы переходных металлов представляют практический интерес, как потенциальные прекурсоры наноразмерных порошков и пленочных сульфидов металлов, проявляющих полупроводниковые и люминесцентные свойства. Кроме того, координационные соединения металлов с дитиокарбаматными лигандами используются в аналитической химии и химической технологии для разделения и очистки веществ; в сельском хозяйстве – в качестве пестицидов и стимуляторов роста растений. Одно из направлений практического использования дитиокарбаматов металлов относится к медицине – для целого ряда координационных соединений установлена высокая цитотоксическая и антимикробная активность по отношению к патогенным микроорганизмам, благодаря чему они рассматриваются в качестве перспективных антибактериальных и противоопухолевых агентов. Еще одним важным свойством комплексов данного типа является химическая избирательность, проявляемая при связывании из растворов ионов металлов, имеющих высокое химическое сродство к сере. Для дитиокарбаматов *d*- и *p*-металлов характерны высокоразвитая поверхность, низкая растворимость, устойчивость в кислых средах и высокая концентрация дитиогрупп, что указывает на потенциальную перспективность их использования для связывания из растворов таких благородных металлов, как золото и серебро.

Для координационных соединений металлов с дитиокарбаматными лигандами характерно широкое многообразие формирующихся структур: от моноядерных комплексов относительно простого строения до координационных полимеров со сложной супрамолекулярной структурой. В составе комплексов дитиокарбаматные лиганды выполняют различные структурные функции, обеспечивая стабилизацию металлов в широком диапазоне состояний окисления, что делает их удобными и универсальными синтонами для направленного синтеза гомо- и гетеролигандных комплексов металлов и формирования супрамолекулярных архитектур. Поэтому синтез новых соединений этого класса, включая гетерометаллические и гетеролигандные комплексы *d*- и *p*- металлов, исследование их структурной организации и физико-химических свойств является одним из актуальных направлений развития современной координационной химии.

Цель работы заключалась в получении новых дитиокарбаматных комплексов переходных металлов, разработке методических приемов направленного синтеза полихлорометаллатов бис(*S,S'*-дитиокарбамато)золота(III) со сложной

супрамолекулярной архитектурой; в установлении структурной организации, изучении спектральных свойств и термического поведения полученных соединений, а также в изыскании областей их практического применения.

Цель исследования предопределила **постановку следующих задач:**

- получение новых дитиокарбаматных комплексов Ag(I), Hg(II) и Tl(I) моно-, би-, и полиядерного строения, а также разнолигандных комплексов Hg(II); исследование их структуры, спектральных и термических свойств по данным РСА, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N), ИК-спектроскопии и СТА;
- разработка методических приемов направленного синтеза полихлорометаллатов *бис*(S,S' -дитиокарбамато)золота(III) при гетерогенном взаимодействии диалкил(алкилен)дитиокарбаматов металлов с растворами Au^{3+} в кислых или соленых средах; установление их структурной организации, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) и ИК-спектральных характеристик и термического поведения;
- выявление роли вторичных ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, $\text{Hg}\cdots\text{S}$, $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$) и металлофильных (аурофильных, $\text{Au}\cdots\text{Au}$ и аргентофильных, $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$) взаимодействий, водородных связей классического ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$) и неклассического ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$) типа в структурной самоорганизации и стабилизации супрамолекулярных архитектур;
- исследование биологической активности полученных соединений *in vitro* в отношении штаммов *Mycolicibacterium smegmatis* и *Mycobacterium tuberculosis* (H₃₇RV, CN-40) и опухолевых клеток человека различного генезиса.

При выполнении работы использовался широкий набор физико-химических методов исследования: ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе (CP-MAS ЯМР) на ядрах ^{13}C , ^{15}N , рентгеноструктурный анализ (РСА), синхронный термический анализ (СТА), ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Чистота полученных соединений подтверждена данными элементного CHNS-анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

- в гетерогенных системах типа $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_n]_m - \text{H}[\text{AuCl}_4]/2\text{M HCl} // \text{Na}[\text{AuCl}_4]/5\text{M NaCl}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{iso-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2)_4\text{O}$); $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Tl}^+$) обнаружена высокая степень связывания золота из растворов в твердую фазу с образованием соответствующих двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)-M ($\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Tl}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Au}^{3+}$). Невалентные вторичные взаимодействия ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$) и металлофильные связи (аурофильные, $\text{Au}\cdots\text{Au}$) опреде-

ляют структурное многообразие и сложное построение супрамолекулярных архитектур двойных комплексов, относящихся к новому классу полихлорометаллатов *bis*(*S,S'*-дитиокарбамато)золота(III);

- получен и по данным CP-MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) спектроскопии, PCA и СТА детально охарактеризован ряд новых структурно различающихся комплексов ртути: а) две полиморфные модификации *N,N*-дипропилдитиокарбамата ртути(II), представленные centrosymmetric биядерными, [Hg₂{S₂CN(C₃H₇)₂}₄] и псевдобиядерными молекулами [Hg{S₂CN(C₃H₇)₂}₂]₂; б) β-модификация *ди-изо*-бутилдитиокарбамата ртути(II), кристаллическая структура которой включает чередование моноядерной, [Hg{S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}₂] и биядерной, [Hg₂{S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}₄] молекулярных форм комплекса; в) γ-модификация *ди-изо*-пропилдитиокарбамата ртути(II), построенная centrosymmetric биядерными молекулами состава [Hg₂{S₂CN(*iso*-C₃H₇)₂}₄]; г) биядерный *циклопентаметилен*дитиокарбамат ртути(II), [Hg₂{S₂CN(CH₂)₅}₄]; д) псевдо-1D-полимерная *bis*(морфолиндитиокарбамато-*S,S'*)ртуть(II), [Hg{S₂CN(CH₂)₄O}]₂_n;

- препаративно выделены и методами PCA, CP-MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) и СТА охарактеризованы полиядерные дитиокарбаматно-хлоридные(-нитратные) комплексы ртути(II) нового типа, характеризующиеся структурным многообразием: а) полимерный комплекс ([Hg₄{S₂CN(C₃H₇)₂}₆(NO₃)₂]_n, включающий тетрамерные катионы [Hg₄{S₂CN(C₃H₇)₂}₆]²⁺, объединяемые парами μ(O)-NO₃ групп; б) циклический тетраядерный комплекс [Hg₄{S₂CN(C₃H₇)₂}₄Cl₄], формирующий супрамолекулярную цепь за счет межмолекулярных вторичных связей Hg...Cl; в) биядерный комплекс [Hg₂{S₂CN(C₄H₉)₂}₂Cl₂], включающий две изомерные молекулярные формы, объединяемые парными вторичными взаимодействиями Hg...S в псевдополимерную цепь; г) двойной супрамолекулярный комплекс состава [Hg₄{S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}₆][Hg₂Cl₆], в котором биядерные анионы, выполняющие роль двойного линкера (за счет четырех терминальных атомов хлора), связывают тетраядерные катионы в псевдополимерные цепи;

- получены, препаративно выделены и детально охарактеризованы новые кристаллические дитиокарбаматы серебра(I) и таллия(I). В сольватированном шестиядерном кластере [Ag₆{S₂CN(CH₂)₆}₆]·2CH₂Cl₂ каждый из HmDtc лигандов участвует в асимметричном связывании трех атомов серебра; дополнительная стабилизация структуры осуществляется посредством аргентофильных (Ag...Ag) связей. Уникальной структурной особенностью соединения [Tl₂{S₂CN(CH₂)₄O}]₂ является самоорганизация 3D-супрамолекулярного каркаса

са (за счет межмолекулярных вторичных взаимодействий $\text{P}\cdots\text{O}$ и $\text{P}\cdots\text{S}$);

- для целого ряда полученных комплексов обнаружен высокий уровень биоактивности *in vitro* в отношении *Mycolicibacterium smegmatis* и *Mycobacterium tuberculosis* H₃₇Rv и CN-40; кроме того, по данным МТТ-теста для них вычислена доза полумаксимального ингибирования, показавшая высокую избирательность исследуемых соединений по отношению к опухолевым клеткам человека различного генезиса, что открывает перспективы для их дальнейшего исследования в качестве антибластомных агентов.

Практическая значимость результатов работы заключается в том, что:

- для исследованных дитиокарбаматов металлов выявлена способность к эффективному связыванию золота(III) из кислых и соленых растворов в твердую фазу, что позволяет реализовать одностадийный синтез нового класса соединений – полихлорометаллатов бис(*S,S'*-дитиокарбамато)золота(III);

- разработаны методические приемы синтеза разнолигандных (дитиокарбаматно-хлоридных и дитиокарбаматно-нитратных) полиядерных комплексов ртути(II), характеризующихся структурным многообразием;

- получено и детально охарактеризовано более 50 новых дитиокарбаматных моно-, гетеро- и полиядерных комплексов; данные РСА для 52 новых соединений включены в структурную базу данных Кембриджского университета;

- в экспериментальных СР-МАС ЯМР спектрах изученных комплексов выполнено отнесение резонансных сигналов ¹³C и ¹⁵N дитиокарбаматных групп к структурным положениям соответствующих атомов в разрешенных методом РСА структурах; систематизированные данные по хим. сдвигам ¹³C, ¹⁵N, полученных соединений могут быть использованы при идентификации координационных соединений;

- изучена биологическая активность полученных комплексов *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* (модельного для палочки Коха) и патогенных *M. tuberculosis* (H₃₇RV, CN-40), а также опухолевых клеток человека различного генезиса.

На защиту выносятся:

- синтез и структурная организация полихлорометаллатов бис(*S,S'*-диалкил(алкилен)дитиокарбамато)золота(III), относящихся к новому классу координационных соединений, а также новых дитиокарбаматов Hg(II), Tl(I), Ag(I) и полиядерных разнолигандных комплексов ртути(II);

- принципы самоорганизации супрамолекулярных архитектур поли-

хлорометаллатов *bis*(*S,S'*-дитиокарбамато)золота(III), а также псевдополимерных и гетеровалентных соединений Au(III) и Au(III)-Au(I), основанных на проявлении вторичных (Au...S, Au...Cl, S...Cl, Cl...Cl, Ag...S) и металлофильных (Au...Au и Ag...Ag) взаимодействий между структурными субъединицами (комплексными катионами, анионами и молекулами);

- закономерности взаимодействия дитиокарбаматных комплексов $[M_n(S_2CNR_2)_m]$ ($M = Zn^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Ag^+, Tl^+$; $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, iso-C_3H_7, C_4H_9, iso-C_4H_9$; $R_2 = (CH_2)_5, (CH_2)_6, (CH_2)_4O$) с растворами $H[AuCl_4]$ (2M HCl) / $Na[AuCl_4]$ (5.15M NaCl);

- совокупность систематизированных данных ИК-, MAS ЯМР ($^{13}C, ^{15}N$) спектральных и термических исследований полученных соединений.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, выборе экспериментальных подходов и методов исследования, синтезе координационных соединений; разработке методических приемов гетерогенного связывания золота(III) из растворов; очистке и подготовке образцов к физико-химическим методам исследования, выращивании монокристаллов для РСА; проведении термического анализа на термоанализаторе STA 449C Jupiter и обработке экспериментальных результатов; интерпретация ИК-, ЯМР-спектров проводилась автором как самостоятельно, так и в контакте с профильными специалистами; обобщение результатов исследования, выводы и подготовка статей, включая подготовку иллюстративного материала, выполнены соискателем. Экспериментальная часть исследования выполнена при участии к.х.н. А.В. Герасименко, к.х.н. А.И. Смоленцева, д.х.н. Ю.В. Нелюбиной (РСА), проф. О.Н. Анцуткина (MAS ЯМР спектроскопия), к.ф.-м.н. Рождествовиной В.И. (электронная микроскопия), к.б.н. О.Б. Беккер, к.б.н. В.О. Шендер, к.б.н. К.Б. Майорова (биологическая активность), Д.Е. Баравикова (квантово-химические расчеты).

Совокупность полученных автором результатов является значительным вкладом в перспективные научные направления развития методов синтеза координационных соединений и полифункциональных материалов.

Апробация работы. Материалы диссертационного исследования представлены на XXVI–XXVIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Казань, 2014; Нижний Новгород, 2017; Туапсе, 2021); III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2014); III Международной научно-практической конференции «Химия и химическое образование» (Благовещенск, 2015); VIII Международном симпозиуме «Дизайн и синтез супрамолекулярных

архитектур» (Казань, 2016); Кластере конференций по органической химии «ОргХим–2016» (Санкт-Петербург, 2016); XIII–XVII и XIX Международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2016–2020, 2022); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Всероссийском кластере конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (Астрахань, 2018); XIV Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2021).

Работа выполнена в соответствии с тематическими планами НИР Института геологии и природопользования ДВО РАН (№ гос. регистрации 01201457453, АААА–А16–116051810113–8, 121122500023-3, 122041400324-5); при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов» (проект № 12–I–П8–01) и Президиума Дальневосточного отделения РАН (проект № 12–III–А–04–040; № 13–III–В–04–040; № 15–I–3–001).

Публикации. Основное содержание работы отражено в 57 публикациях, в том числе в 36 статьях (из них 33 – в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах из списка ВАК РФ), 21 тезисах докладов в сборниках материалов международных конференций и симпозиумов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 356 источников, и приложения; изложена на 315 страницах, содержит 141 рисунок, 22 таблицы в тексте и 70 таблиц в приложении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит обоснование актуальности темы и выбора объектов исследования, включая формулировку цели и задач работы, научную новизну и практическую значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор отечественной и зарубежной научной литературы, посвященный синтезу и строению дитиокарбаматных лигандов, молекулярному строению координационных соединений *d*- и *p*-металлов с серосодержащими лигандами по данным рентгеноструктурного анализа и СР-МАС ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии, рассмотрены вопросы их практического применения.

Во второй главе приведены используемые реагенты, методики синтеза координационных соединений, условия проведения ИК-, МАС ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральных измерений, дифрактометрических экспериментов, элементного анализа, растровой электронной микроскопии, синхронного термического анализа и

биологической активности новых препаративно выделенных соединений.

В третьей главе исследованы дитиокарбаматные комплексы ртути(II), таллия(I) и серебра(I), включающие лиганды с различными структурными функциями. Кристаллические, молекулярные и супрамолекулярные структуры соединений установлены методом РСА, спектральные свойства изучены по данным ИК-, СР-МАС ЯМР (^{13}C , ^{15}N)- и ЯМР (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) спектроскопии, а термическое поведение – методом СТА.

Впервые синтезированы и охарактеризованы комплексы моноядерного $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ (**2**), биядерного $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ (**1**), $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$ (**5**) и полимерного $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$ (**6**), $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$ (**11**) строения. Получены новые кристаллические модификации: γ - $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ (**3**) биядерного строения и β - $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2] \cdot [\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ (**4**), одновременно содержащая моноядерную и биядерную формы в соотношении 1:1. Установлена молекулярная и супрамолекулярная структурная организация полиядерных разнолигандных соединений ртути(II) нового типа, включающих наряду с дитиокарбаматными лигандами анионы неорганических кислот: $([\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_6(\text{NO}_3)_2]_n)$ (**7**), $([\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4\text{Cl}_4]_n)$ (**8**), $([\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2\text{Cl}_2]_n)$ (**9**) и $([\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_6][\text{Hg}_2\text{Cl}_6]_n)$ (**10**). Кроме того, препаративно выделен и охарактеризован методами ИК спектроскопии, РСА и СТА новый *цикло*-гексаметилендитиокарбамат серебра(I) в форме сольватированного шестиядерного кластера состава $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**12**).

В СР-МАС ЯМР ^{13}C спектрах диалкилдитиокарбаматных комплексов ртути(II) **1–6** наблюдаются резонансные сигналы, обусловленные $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ -группами и алкильными заместителями в составе Dtc лигандов. Наиболее информативная в структурном отношении область $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - групп представлена одним (для **6**), двумя (1:1, для **1–3**, **5**) или тремя (1:1:1, для **4**) резонансными сигналами (рис. 1).

В спектре соединения **6** единственный асимметричный сигнал ^{13}C (вследствие диполь-дипольного взаимодействия ядра ^{13}C с квадрупольным ядром ^{14}N , $I = 1$) от $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - групп свидетельствует о структурной эквивалентности терминальных Dtc лигандов. Наличие пары резонансных сигналов $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - групп может отражать присутствие в моноядерном комплексе **2** двух структурно-неэквивалентных бидентатно-терминальных лигандов в составе нецентросимметричных молекул или двух типов центросимметричных молекул. В молекулах биядерного строения (**1**, **3**, **5**) обсуждаемая ситуация свидетельствует о наличии Dtc лигандов с различными структурными функциями – мостиковой и

терминальной. Структура сигналов =NC(S)S– групп в ^{13}C ЯМР спектре соединения **4** отражает присутствие трех групп магнитно-неэквивалентных дитиокарбаматных лигандов.

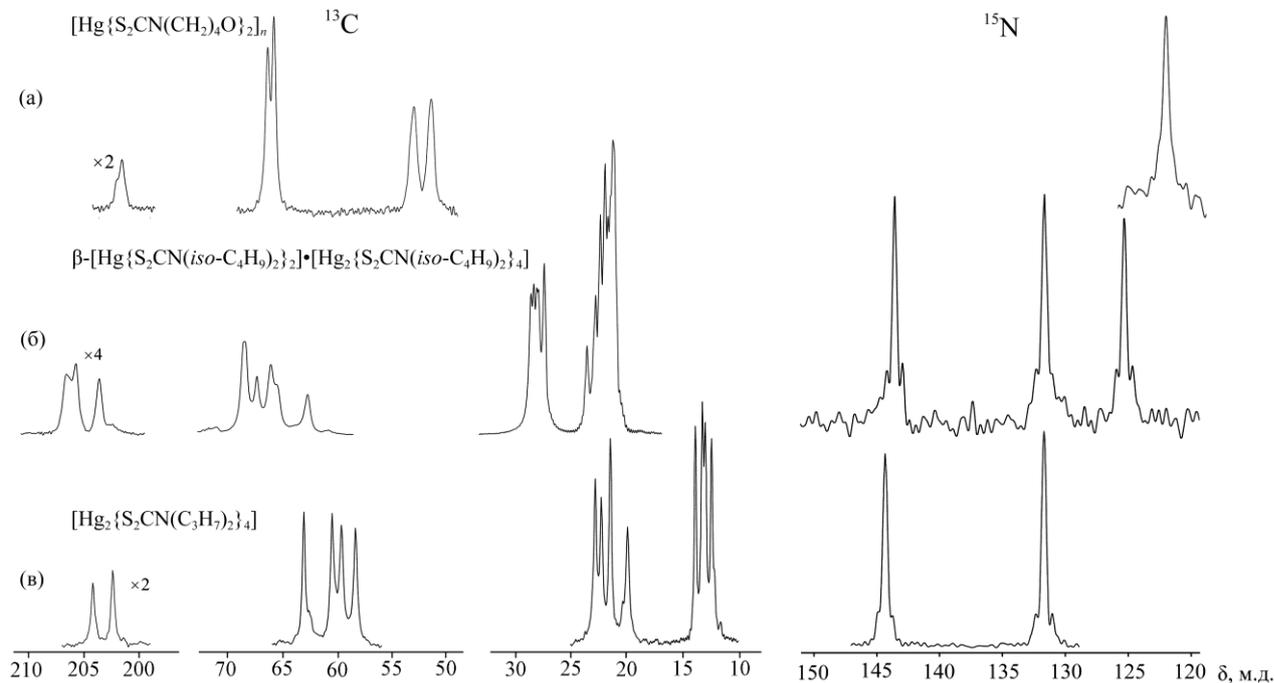


Рисунок 1 – Спектры MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) комплексов **6** (а), **4** (б) и **1** (в).

В CP-MAS ЯМР спектрах ^{15}N (рис. 1) прослеживается соответствие спектрам ^{13}C ЯМР в области =NC(S)S– групп. Биядерные молекулы **1** представлены двумя 131.6, 144.4 м.д. (1:1) резонансными сигналами ^{15}N от лигандов с терминальной и мостиковой структурной функцией, соответственно. Моноядерные молекулы **6** представлены синглетом 121.9 м.д. от терминальных лигандов. В случае комплекса **2** два равноинтенсивных, близко расположенных резонансных сигнала ^{15}N при 136.4 и 135.6 м.д. указывают на одинаковую терминально-хелатную структурную функцию обсуждаемых PrDtc лигандов. В спектре ^{15}N ЯМР комплекса **4** наблюдается присутствие трех равноинтенсивных сигналов ^{15}N , два из которых (143.5 и 131.6 м.д.) следует отнести к мостиковым и терминальным лигандам, соответственно, в составе биядерной молекулы. Сигнал ^{15}N при 125.3 м.д. – к терминально-хелатным лигандам моноядерной молекулы. Обсуждаемые сигналы характеризуются уширением с двух сторон за счет перекрытия с двумя сателлитными линиями, симметрично расположенными относительно основного сигнала ^{15}N , с соотношением интенсивностей, близким к 1:10:1. Это довольно типично для дитиокарбаматов ртути(II), поскольку природная ртуть включает нуклид ^{199}Hg ($\mu = 0.5058852$ Я.М., $I = 1/2$). Поэтому мультиплетная структура резонансного сигнала ^{15}N проявляется за счет спин-спинового

взаимодействия между ядрами ^{15}N и ^{199}Hg с константой $^3J(^{15}\text{N}-^{199}\text{Hg}) = 50.2-51.2$ Гц. Природное содержание нуклида ^{199}Hg (16.87 ат.%) определяет вклад эквидистантных сателлитных сигналов в общую интенсивность сигнала ^{15}N .

Для проверки выводов, сделанных по данным CP-MAS ЯМР спектроскопии, структуры комплексов **1–6** были решены прямым методом PCA. Кристаллическая структура **1**, **3** и **5** построена из centrosymmetric биядерных молекул, в то время как структура комплекса **2** сформирована неcentrosymmetric молекулами, а комплекса **6** – centrosymmetric моноядерными молекулами, что согласуется с данными MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии. Особенностью структурной организации **4** является чередование в кристаллической решетке слоев моноядерных, $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ и биядерных, $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ молекул в соотношении 1:1. При этом структурными субъединицами всех соединений формально являются мономерные фрагменты $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, $\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7$, $\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_4\text{O}$), в которых дитиокарбаматные лиганды характеризуются S, S' -анизобидентатной координацией: одна из связей Hg–S (2.382–2.509 Å) значительно короче другой (2.612–3.163 Å).

В каждом моноядерном фрагменте соединений **1–6** ртуть(II) S, S' -бидентатно координирует пару дитиокарбаматных лигандов с образованием двух малоразмерных хелатных циклов $[\text{HgS}_2\text{C}]$, межатомные расстояния Hg...C (2.959–3.228 Å) и S...S (2.949–3.003 Å) в которых существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.25 Å и 3.60 Å. Взаимное расположение атомов во всех металлоциклах несколько отклоняется от копланарного в сторону тетраэдра, о чем свидетельствуют значения торсионных углов HgSSC и SHgCS, отличающиеся от 0° или 180° . В дитиокарбаматных группах прочность связей N–C(S)S заметно выше, чем N–CH₂, а валентные углы при атоме азота близки 120° , что отражает вклад двоевязанности в формально одинарную связь N–C за счет примешивания sp^2 - к sp^3 -гибридному состоянию атомов азота и углерода (проявление мезомерного эффекта).

Последующая структурная организация комплексов **1–6** осуществляется различным образом. В соединении **1**, **3**, **4** и **5** моноядерные структурные фрагменты дополнительными связями Hg–S объединяются в биядерные молекулы $[\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, $\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7$, $\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$), в которых Dtc лиганды выполняют различные структурные функции. Два из них являются бидентатно-терминальными, а два других, со смешанной терминально-мостиковой структурной функцией, объединяют мономерные фрагменты в димер (рис. 2), с образованием протяженного трициклического фрагмента $[\text{Hg}_2\text{S}_4\text{C}_2]$, ста-

билизерованого в конформации «кресло». Расстояние Hg...Hg в димере **1** / **3** / **4** / **5** составляет 4.118 / 3.714 / 3.676 / 4.227 Å. В биядерной молекуле каждый атом

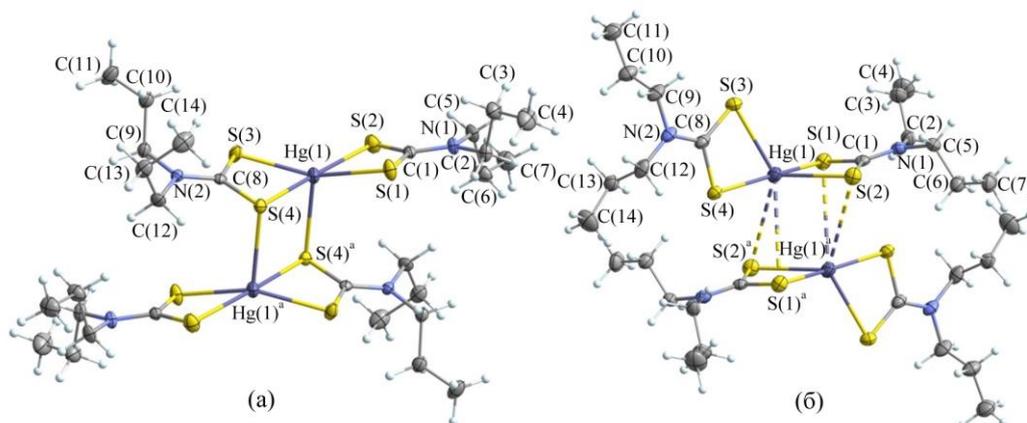


Рисунок 2 – Строение биядерной $[Hg_2(PrDtc)_4]$ (а) и псевдобиядерной $[Hg(PrDtc)_2]_2$ (б) молекул; вторичные связи Hg...S показаны пунктиром (эллипсоиды 50% вероятности).

ртути находится в окружении пяти атомов серы, четыре из которых образуют основание пирамиды, а пятый занимает положение в ее

вершине. Для количественного описания координационного полиэдра ртути с КЧ 5 был использован параметр $\tau_5 = (\alpha - \beta)/60^\circ$, где α и β – значения двух наибольших углов SHgS и $\alpha > \beta$. В комплексах **1** / **3** / **4** / **5** значения $\tau_5 = 0.315 / 0.161 / 0.123 / 0.455$ свидетельствуют о преимущественно тетрагонально-пирамидальной геометрии полиэдра ртути с вкладом 12.3–45.5% тригонально-бипирамидальной составляющей. Атомы серы в основании тетрагональной пирамиды образуют искаженный прямоугольник, в котором межлигандные расстояния S...S (4.104–4.546 Å) существенно больше внутрелигандных (2.949–3.003 Å). Значения внутренних углов при диагонально расположенных атомах серы S(1) 105.5°–101.9°, S(3) 97.2°–102.3° и S(2) 78.2°–74.2°, S(4) 81.6°–74.5° отражают ромбический характер искажения основания пирамиды. Атом ртути выходит из среднеквадратичной плоскости, образованной четырьмя атомами серы S(1)–S(4), в направлении апикального атома серы S(4)^a на 0.35–0.65 Å.

В нецентросимметричных $[Hg\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]$ (**2**) и центросимметричных $[Hg\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]$ (**4**) моноядерных молекулах Dtc лиганды координированы атомом Hg анизобидентатно. Особенностью обсуждаемых структур является формирование комплексообразователем искаженно-тетраэдрического окружения атомов серы $[HgS_4]$, когда плоскости двух металлоциклов $[HgS_2C]$ расположены относительно друг друга во взаимно перпендикулярных плоскостях (межплоскостной угол 85.65° (**2**) и 88.06° (**4**)). Для количественного описания координационного полиэдра ртути (КЧ 4) в комплексах **2** и **4** был использован параметр $\tau_4 = [360 - (\alpha + \beta)]/141$ (где α и β – два наибольших SHgS угла). В идеальном тетраэдре (T_d) $\tau = 1$, поскольку $\alpha = \beta = 109.5^\circ$; в то время как плоско-тетрагональной геомет-

рии (D_{4h}) соответствует $\tau_4 = 0$, поскольку $\alpha = \beta = 180^\circ$. Значения τ_4 в диапазоне от 0 до 1 характеризуют все возможные промежуточные геометрические ситуации, включая тригонально-пирамидальную (C_{3v}) и дисфеноидальную (C_{2v}) – геометрия «качелей». В обсуждаемых моноядерных молекулах **2** / **4** два наибольших угла SHgS определяют значение $\tau_4 = 0.506 / 0.608$, что свидетельствует об искаженно-тетраэдрической геометрии координационного полиэдра атома ртути.

В кристаллической решетке комплекса **2** попарная локализация разнонаправленных моноядерных молекул $[\text{Hg}(\text{PrDtc})_2]$, объединяемых двумя парами симметричных вторичных связей $\text{Hg}(1)\cdots\text{S}(1)^a$ 3.698 Å и $\text{Hg}(1)\cdots\text{S}(2)^a$ 3.739 Å приводит к формированию centrosymmetric псевдобиядерного образования $[\text{Hg}(\text{PrDtc})_2]_2$ (рис. 2б), с расстоянием $\text{Hg}(1)\cdots\text{Hg}(1)^a$ 3.724 Å меньше, чем в биядерной молекуле **1**, $[\text{Hg}_2(\text{PrDtc})_4]$ 4.118 Å. Полиэдр ртути можно аппроксимировать искаженной тригональной призмой, основания которой образованы атомами S(1), S(2), S(3) и S(1)^a, S(2)^a, S(4).

Специфика структурной организации комплекса **4** заключается в совместном существовании моноядерной, $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ и биядерной, $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ форм, которые в кристаллической решетке образуют чередующиеся слои в соотношении 1:1, что соответствует проявлению координационной полимерии.

Особенностью соединения **6** является псевдополимерный характер: каждая молекула $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$ образует две пары вторичных связей с ближайшими соседями, с формированием линейной псевдополимерной цепи $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$

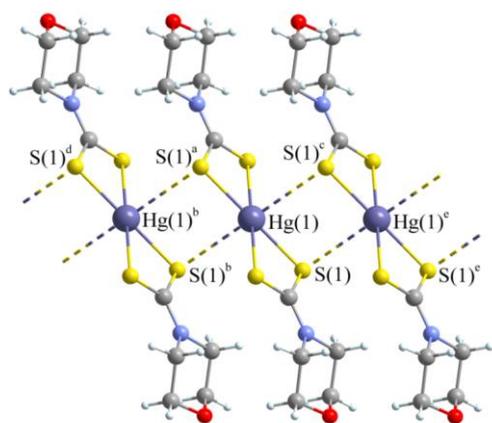


Рисунок 3 – Фрагмент псевдополимерной цепи комплекса **6**; вторичные взаимодействия $\text{Hg}\cdots\text{S}$ показаны пунктиром.

с формированием линейной псевдополимерной цепи $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$ (рис. 3). Длина парных вторичных связей $\text{Hg}(1)\cdots\text{S}(1)$ 3.40 Å близка сумме ван-дерваальсовых радиусов атомов Hg и S: 3.35 Å. За счет вторичных связей $\text{Hg}\cdots\text{S}$ в аксиальных положениях атом ртути достраивает свой полиэдр до искаженного октаэдра $[\text{HgS}_6]$.

Соединения **1** / **2** / **3** / **4** / **5** / **6** обнаруживают сходный характер термической деструкции. Рассмотрим термолиз на примере соединения **1** (рис. 4), начальный этап которого связан с плавной потерей массы в диапазоне $\sim 115\text{--}265^\circ\text{C}$. С повышением температуры возрастает скорость потери массы на крутопадающем участке кривой ТГ в интервале $\sim 225\text{--}330^\circ\text{C}$. Обсуждаемая ступень обусловлена термической

деструкцией комплексов и образованием HgS как финального продукта термолиза. При достижении температуры $\sim 300^\circ\text{C}$ вещество в тигле, представляет собой

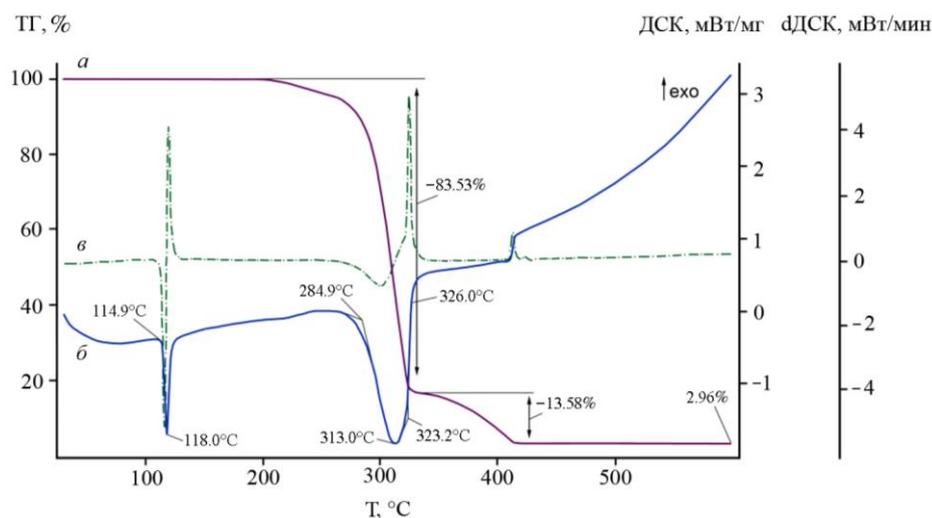


Рисунок 4 – Кривые ТГ (а), ДСК (б) и dДСК (в) комплекса 1.

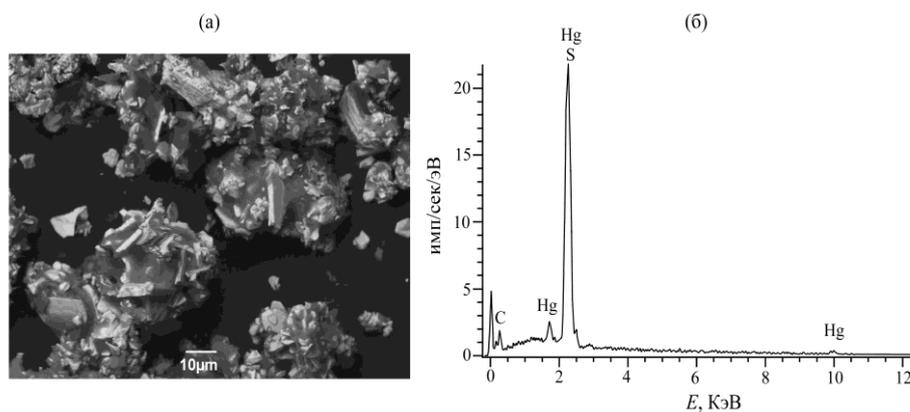


Рисунок 5 – Размер и форма частиц (а) и энергодисперсионный спектр промежуточного (б) вещества, полученного при термолизе соединения 4, нагрев до 300°C .

мелкокристаллический порошок черного цвета (рис. 5а). В энергодисперсионном спектре образца присутствуют спектральные линии Hg и S (рис. 5б). Заключительный пологий этап потери массы при $300\text{--}420^\circ\text{C}$ связан с термической диссоциацией образующегося HgS. Экспериментальная потеря массы в 83.53 / 85.00 / 67.29 / 81.15 / 74.74 / 74.08% значительно превышает расчетную величину (57.95% (1–3), 61.82% (4), 55.36% (5), 55.69% (6)). Согласно проведенным расчетам на долю HgS приходится 42.05% (1–3), 38.18% (4), 44.64% (5), 44.31% (6) исходной массы комплексов, но потеря массы на второй ступени составляет 13.58 / 11.69 / 31.62 / 15.34 / 20.89 / 21.89%. Это означает, что большая часть HgS разлагается еще до начала второй ступени и накладывается на первый этап термолиза. При независимом исследовании термического поведения порошка HgS начало процесса разложения установлено при 225°C . Таким образом, разложение основной части образующегося сульфида ртути(II) приходится уже на первую ступень кривых ТГ, продолжается на второй ступени и к $\sim 400\text{--}420^\circ\text{C}$ завершается. По окончании процесса термолиза при $500\text{--}600^\circ\text{C}$, когда вес тигля стабилизируется, остаточная масса составляет 2.96 / 2.34 / 0.0 / 0.97 / 1.99 / 1.07%.

Кривая ДСК соединений 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 6 в низкотемпературной области, до

начала потери массы, фиксирует интенсивный эндоэффект с экстремумом при 118.0 / 101.3 / 254.3 / 96.6 / 223.0 / 291.1°C (экстраполированная температура 114.9 / 99.9 / 252.8 / 93.8 / 221.5 / 289.7°C), отражающий плавление комплексов. Независимым определением в стеклянном капилляре плавление образцов установлено в диапазоне 110–112 / 100–102 / 252–254 / 92–94 / 222–224 / 289–290°C. Следует отметить, что плавление соединений **3** и **6** протекает с разложением (отмечается интенсивное газовыделение). Завершению сублимации HgS (вторая ступень потери массы) на кривой ДСК **1** / **2** / **3** / **4** / **5** / **6** соответствует слабо выраженный тепловой эффект при 409.0 / 380.2 / 403.6 / 393.1 / 401.0 / 392.1°C.

Отдельный интерес представляют разнолигандные комплексы ртути(II), включающие наряду с органическими лигандами и неорганические анионы. Важную роль в формировании внутренней сферы комплексов играют анионы, используемых в синтезе солей металлов. Особенностью синтеза соединений данного типа является взаимодействие водных растворов соответствующих дитиокарбаматов натрия с избытком соли ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или HgCl_2).

В CP-MAS ЯМР ^{13}C / ^{15}N спектрах комплекса **7** дитиокарбаматные группы обнаруживают пять / четыре резонансных сигнала (в каждом случае один из сигналов характеризуется двойной / тройной интенсивностью), что свидетельствует о присутствии в его структуре шести неэквивалентных PrDtc лигандов. Значения хим.сдвигов ^{13}C 202.9, 201.3, 200.1, 198.0, 196.4 (1:1:2:1:1) и ^{15}N 156.6, 155.0, 152.3, 147.9 (1:1:1:3) указывают на мостиковую функцию лигандов. Слабоинтенсивный сигнал при 336.3 м.д. обусловлен нитратными группами.

CP-MAS ЯМР спектры комплекса **8** включают пары резонансных сигналов ^{13}C и ^{15}N равной интенсивности от Dtc групп двух неэквивалентных PrDtc лигандов. При этом значения хим. сдвигов ^{13}C 198.8, 197.7 м.д. и ^{15}N 152.5, 152.0 м.д. лежат в области $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп с мостиковой структурной функцией.

Спектры CP-MAS ЯМР ^{13}C комплексов **9** и **10** в области Dtc групп включают по два резонансных сигнала ^{13}C , с соотношением интегральных интенсивностей 1:1 и 1:2 (рис. 6а). Значения хим. сдвигов ^{13}C , равные 198.0, 196.5 м.д. и 201.4, 199.9 м.д., указывают на присутствие двух или трех групп неэквивалентных Dtc лигандов с тридентатно-мостиковой структурной функцией, соответственно. В спектрах CP-MAS ЯМР ^{15}N присутствуют два (**9**) или три (**10**) сигнала равной интенсивности, что согласуется с данными ЯМР ^{13}C (рис. 6б).

По данным РСА в составе комплексов **7** и **10** можно выделить катионную и анионную часть. Катионная часть включает четыре неэквивалентных металлических центра и три пары структурно-неэквивалентных Dtc лигандов, выпол-

няющих μ_2 -мостиковую функцию, попарно связывая соседние атомы ртути, с образованием тетрадерного комплексного катиона $[\text{Hg}_4(\text{S}_2\text{CNR}_2)_6]^{2+}$ (рис. 7, 8).

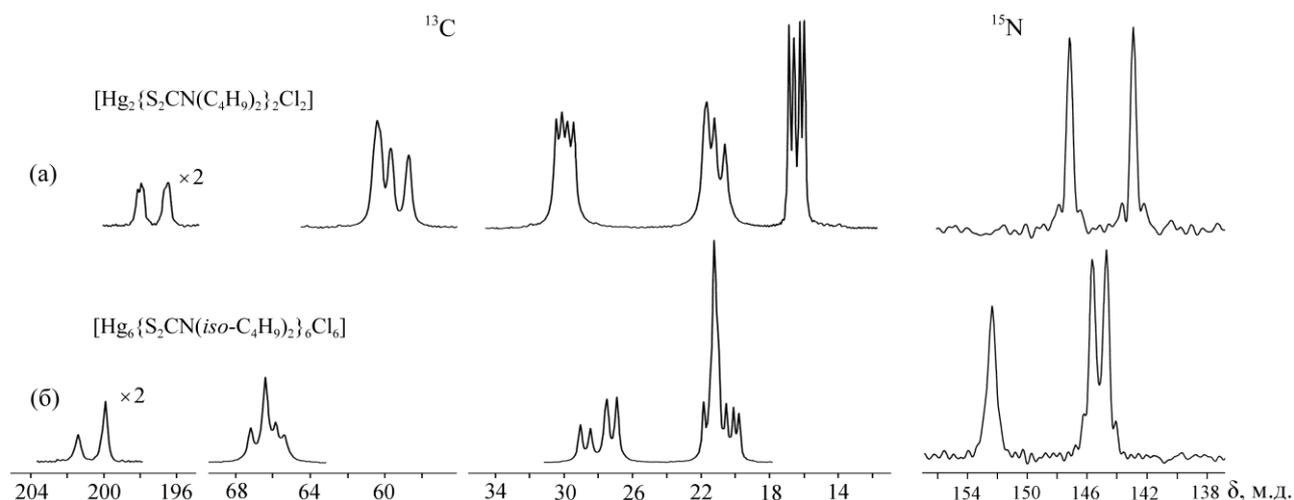


Рисунок 6 – Спектры MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) полиядерных комплексов ртути(II) **9** (а) и **10** (б).

Бидентатно-мостиковые лиганды, объединяющие атомы Hg(2) и Hg(3), образуют четыре связи Hg–S, длина которых лежит в узком интервале 2.469–2.502 Å, с формированием протяженного восьмичленного металлоцикла $[\text{Hg}_2\text{S}_4\text{C}_2]$, стаби-

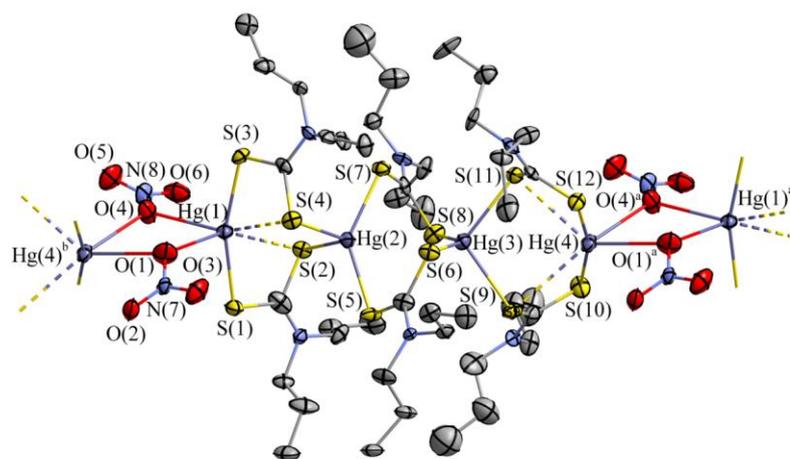


Рисунок 7 – Фрагмент полимерной цепи $[\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_6(\text{NO}_3)_2]_n$. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приведены.

лизованного в конформации «седло». Для четырех других Dtc лигандов, участвующих в попарном связывании атомов Hg(1), Hg(2) и Hg(3), Hg(4), характерна тридентатно-мостиковая координация: каждый из них S, S' -анизобидентатно координирует к терминальным атомам Hg(1) или Hg(4), с образованием двух более коротких связей Hg–S (2.369–2.402 Å; длина согласуется с суммой ковалентных радиусов атомов ртути и серы, 2.34 Å) и двух более длинных связей Hg–S (3.002–3.133 Å, их значения ближе к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов обсуждаемых атомов, 3.35 Å). Эти слабо связанные атомы серы участвуют в координации к атомам Hg(2) или Hg(3), с образованием ковалентных связей Hg–S (2.565–2.648 Å). Попарное связывание обсуждаемых атомов ртути приводит к образованию трициклических систем $[\text{Hg}_2\text{S}_4\text{C}_2]$, которые, если пренебречь наименее прочными связями Hg...S, также могут быть аппроксимированы кон-

ротких связей Hg–S (2.369–2.402 Å; длина согласуется с суммой ковалентных радиусов атомов ртути и серы, 2.34 Å) и двух более длинных связей Hg–S (3.002–3.133 Å, их значения ближе к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов обсуждаемых атомов, 3.35 Å). Эти слабо связанные атомы серы участвуют в координации к атомам Hg(2) или Hg(3), с образованием ковалентных связей Hg–S (2.565–2.648 Å). Попарное связывание обсуждаемых атомов ртути приводит к образованию трициклических систем $[\text{Hg}_2\text{S}_4\text{C}_2]$, которые, если пренебречь наименее прочными связями Hg...S, также могут быть аппроксимированы кон-

формациями искаженного «седла».

Связывание тетрадерных катионов в полимерную цепь $[\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_6(\text{NO}_3)_2]_n$ (**7**) осуществляется за счет двух μ_2 -мостиковых неэквивалентных нитратных групп, в каждой из которых один из атомов кислорода, O(1) и O(4), асимметрично координирует к терминальным атомам ртути, Hg(1) и Hg(4)^b, в соседних катионных фрагментах (рис. 7). Нитратные группы имеют плоско-тригональное строение за счет sp^2 -гибридного состояния атомов азота.

Анионная часть соединения **10** представлена биядерным анионом $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ centrosимметричного строения, в котором атомы ртути Hg(5), объединяемые двумя μ_2 -мостиковыми атомами хлора Cl(3) и Cl(3)^a, находятся в окружении ч-

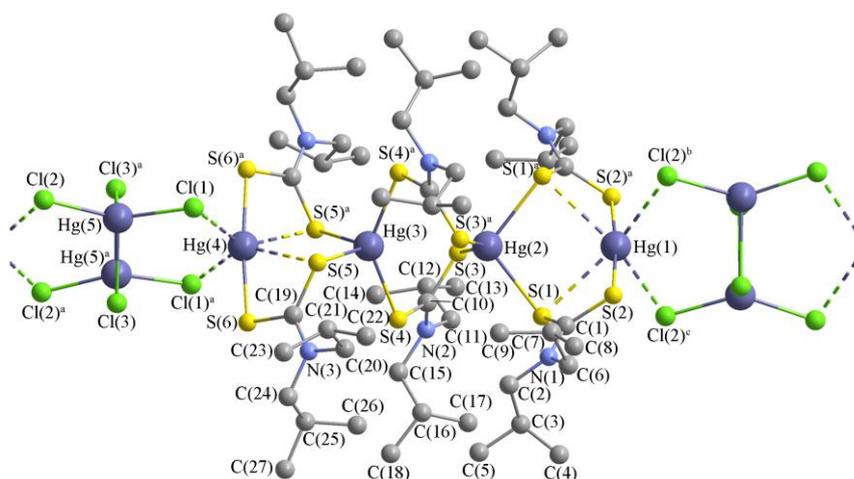


Рисунок 8 – Четырехзвенный структурный фрагмент супрамолекулярной цепи $(\dots[\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_6]^{2+}\dots[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}\dots)$ соединения **10**. Вторичные связи Hg...S и Hg...Cl показаны пунктиром.

тырех атомов хлора $[\text{HgCl}_4]$ (состояние sp^3 -гибридизации) (рис. 8). Связи комплексообразователя с терминальными атомами хлора более прочные 2.367, 2.372 Å в сравнении с мостиковыми 2.626, 2.655 Å. Значение параметра τ_4 , свидетельствует об искаженно-тетраэдрической геометрии координационного полиэдра Hg(5) с преобладающим вкладом тетраэдрической составляющей 82.45%. Анионы $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ посредством парных связей Hg...Cl невалентного типа объединяют тетрадерные катионные фрагменты в псевдополимерную цепь $([\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_6][\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ (рис. 8). Длина вторичных связей Hg(1)...Cl(2) 3.126 Å и Hg(4)...Cl(1) 3.091 Å несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов обсуждаемых атомов, 3.30 Å.

Структура тетрадерного комплекса **8**, включает пары неэквивалентных атомов ртути, хлора и PrDtc лигандов (рис. 9). В ее составе формально можно выделить по два «молекулярных фрагмента» $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ и HgCl_2 . В первых атом Hg(1) S, S' -анизобидентатно координирует два неэквивалентных PrDtc лиганда. Атомы S(2) и S(4) дополнительно образуют более прочные связи Hg(2)–S (2.564 и 2.558 Å) со структурными фрагментами HgCl_2 , в результате чего комплексообразователь оказывается в искаженно-тетраэдрическом окружении

[Cl₂S₂]. Объединение структурных фрагментов [Hg{S₂CN(C₃H₇)₂}₂] и HgCl₂ при-

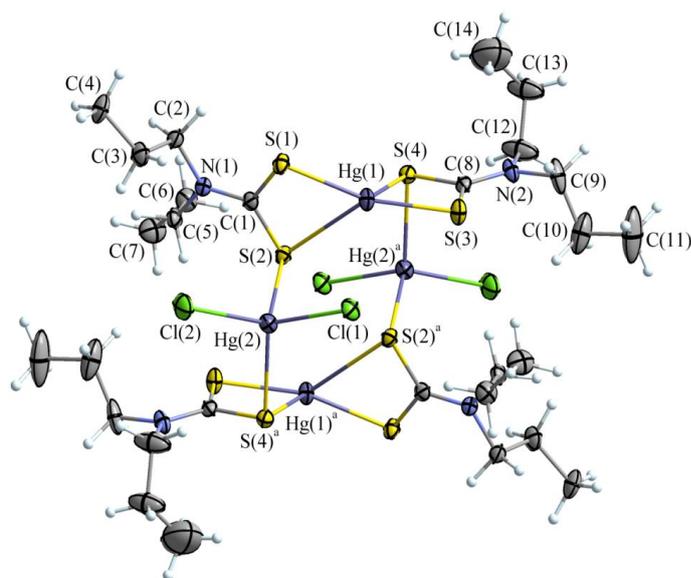


Рисунок 9 – Тетраэдрная циклическая молекула [Hg₄{S₂CN(C₃H₇)₂}₄Cl₄].

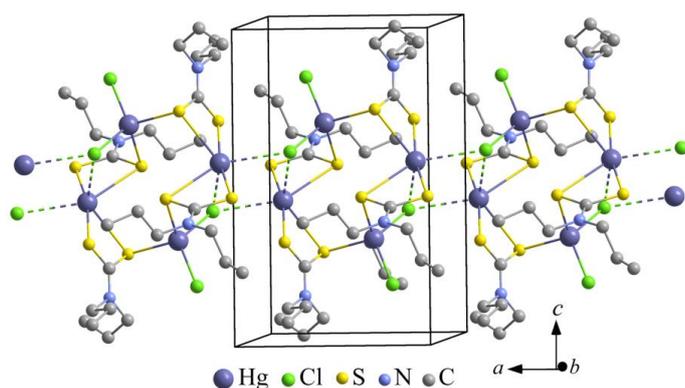


Рисунок 10 – Элементарная ячейка комплекса **8**. Внутри- и межмолекулярные вторичные связи Hg...Cl показаны пунктиром.

водит к формированию циклических тетраэдрных молекул [Hg₄{S₂CN(C₃H₇)₂}₄Cl₄], дополнительная структурная стабилизация которых достигается за счет двух внутримолекулярных вторичных связей Hg(1)⋯Cl(1) 3.139 Å (рис. 10). В обсуждаемой молекуле **8** центральный восьмичленный цикл [Hg₄S₄], может быть аппроксимирован конформацией искаженного «кресла». Супрамолекулярная самоорганизация тетраэдрных молекул в полимерную цепь [Hg₄{S₂CN(C₃H₇)₂}₄Cl₄]_n осуществляется посредством межмолекулярных парных вторичных взаимодействий Hg(1)⋯Cl(1)^b 3.166 Å (рис. 10). Энергия вторичных связей Hg⋯Cl (определенная квантово-химическими расчетами) равна 21.2 ккал/моль, что свидетельствует о значительном межмолекулярном взаимодей-

действии, которое не является следствием упаковки молекул в кристалле.

Структурными единицами соединения **9** являются две изомерные биядерные молекулы: *A* с атомом Hg(1) и *B* – Hg(2), в которых внутренняя координационная сфера Hg представлена одним атомом Cl и одним BuDtc лигандом, с образованием моноядерного фрагмента [Hg{S₂CN(C₄H₉)₂}Cl]. Dtc лиганд координирован к комплексообразователю *S,S'*-анизобидентатно: одна из связей Hg–S (2.3944–2.4098 Å) существенно короче другой (2.8529–2.8574 Å). Атом серы Dtc лиганда с мостиковой функцией участвует в дополнительном связывании с соседним атомом ртути, с формированием димера состава [Hg₂{S₂CN(C₄H₉)₂}₂Cl₂] (рис. 11а, б). При этом дополнительные связи Hg(1)–S(2)^a, 2.757 Å, и Hg(2)–S(4)^b, 2.818 Å, являются более прочными, чем связи в мо-

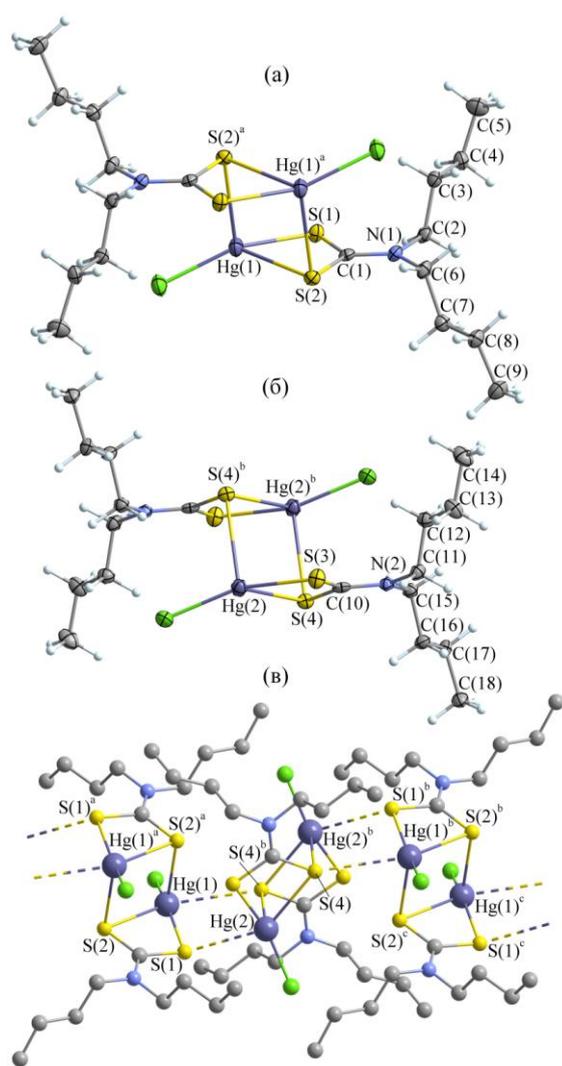


Рисунок 11 – Структура изомерных би-ядерных молекул: А (а) и В (б).
Фрагмент полимерной цепи $([\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2\text{Cl}_2])_n$ (в).

ноядерных фрагментах. В димере трициклический фрагмент $[\text{Hg}_2\text{S}_4\text{C}_2]$, стабилизирован в конформации «кресло», вследствие антипараллельной ориентации моноядерных фрагментов (рис. 11а, б). Дальнейшее структурное упорядочение **9** осуществляется за счет парных взаимодействий невалентного типа $\text{Hg}\cdots\text{S}$ между изомерными молекулами А и В. При этом в молекуле А в образовании вторичных связей участвуют терминальные атомы S(1), а в молекуле В – атомы S(4) с мостиковой функцией: $\text{Hg}(1)\cdots\text{S}(4)$ 3.486 Å и $\text{Hg}(2)\cdots\text{S}(1)$ 3.377 Å. Результатом обсуждаемых взаимодействий является формирование зигзагообразных псевдополимерных цепей $[\cdots\text{A}\cdots\text{B}\cdots]_n$ (рис. 11в). Участие атомов ртути во вторичных взаимодействиях приводит к повышению КЧ до 5. Геометрия координационных полиэдров ртути $[\text{HgS}_4\text{Cl}]$, рассчитанная с использованием параметра τ_5 , определяет вклад ТП-составляющей 66.7% (Hg(1)) и 82.5% (Hg(2)).

Несмотря на структурное различие, комплексы **7–10** проявляют близкий характер термоллиза. На рис. 12 представлена термограмма соединения **10**. Кривая ТГ комплексов регистрирует три ступени потери массы, первая из которых обусловлена термодеструкцией с высвобождением HgCl_2 и образованием HgS . Вторая ступень относится к испарению HgCl_2 , третья – к испарению HgS . Кривая ДСК комплексов **7 / 8 / 9 / 10** в низкотемпературной области, регистрирует эндозффект с экс-

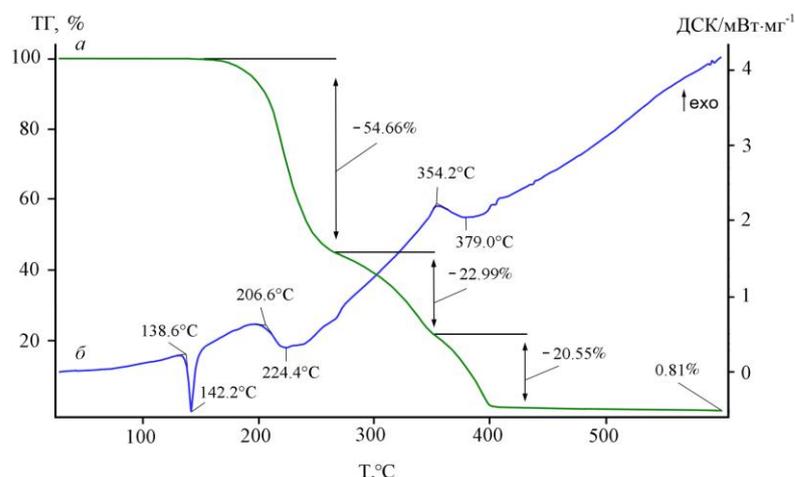


Рисунок 12 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса **10**.

траполированной температурой 99.8 / 144.3 / 104.1 / 138.6°C, отражающий плавление комплексов.

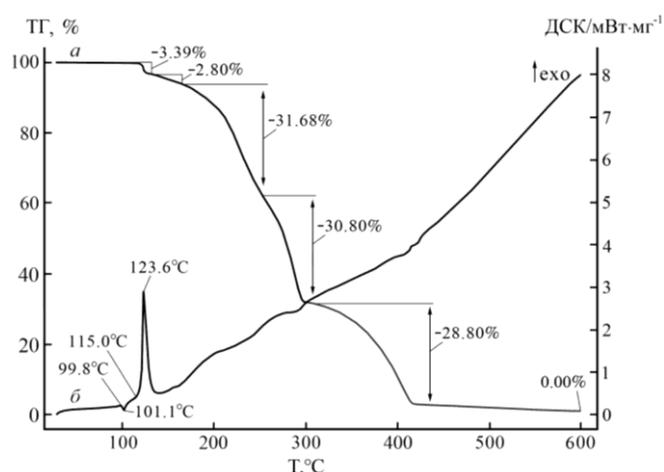


Рисунок 13 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса 7.

На кривой ДСК этому процессу соответствует интенсивный экзоэффект (рис. 13).

Дитиокарбаматные комплексы таллия интересны своим полимерным строением и высокими координационными числами комплексообразователя. Получен новый кристаллический морфолиндитиокарбамат таллия(I)

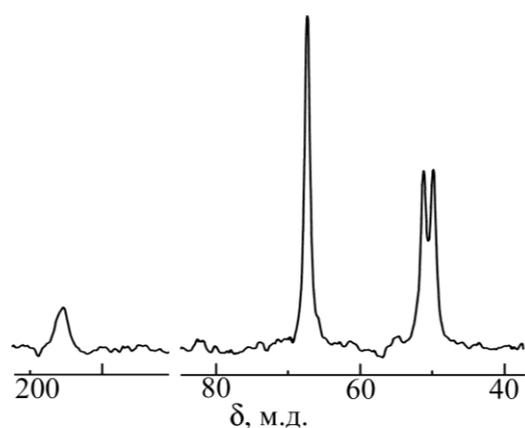


Рисунок 14 – Спектр MAS ЯМР ¹³C комплекса 11.

При независимом определении плавление образцов установлено в интервале 100–102 / 144–146 / 102–104 / 138–140°C.

Отличительной особенностью термического поведения комплекса 7 является наличие на начальном этапе термолитиза двух ступеней потери массы, что согласуется с расчетным значением для двух нитратных групп, входящих в состав комплекса. На

кривой ДСК этому процессу соответствует интенсивный экзоэффект (рис. 13). Дитиокарбаматные комплексы таллия интересны своим полимерным строением и высокими координационными числами комплексообразователя. Получен новый кристаллический морфолиндитиокарбамат таллия(I) $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]_n$ (**11**) – с 3D-полимерной структурой. MAS ЯМР ¹³C спектр комплекса **11** включает резонансные сигналы =NC(S)S–, –OCH₂– и =NCH₂– групп (рис. 14). Наиболее чувствительные к структурному состоянию MfDtc лигандов, дитиокарбаматные группы представлены в экспериментальном спектре одним резонансным сигналом ¹³C. Отсюда ясно, что в соединении **11** лиганды структурно унифицированы.

В состав элементарной ячейки **11** входит одна центросимметричная биядерная молекула $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]$, образованная при участии двух мостиковых дитиокарбаматных лигандов, внутридимерное межатомное расстояние Tl...Tl 3.748 Å (рис. 15, 16а). В октаэдрической молекуле четыре атома серы образуют экваториальную плоскость в форме прямоугольника со сторонами S...S 2.967 Å (внутрилигандное расстояние) и 4.068 Å (межлигандное расстояние), а атомы металла занимают аксиальные положения. Позиции атомов таллия и углерода =NC(S)S– групп заметно сближены: межатомные расстояния Tl–C составляют 3.40 и 3.52 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов обсуждаемых атомов – 3.73 Å).

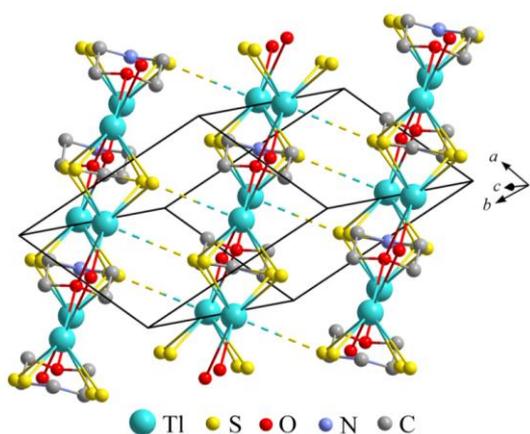


Рисунок 15 – Упаковка структурных единиц в кристалле **11**. Пунктиром показаны дополнительные связи Tl...S.

В обсуждаемых биядерных молекулах $KЧ_{Tl} = 4$. Дальнейшее координационное насыщение Tl осуществляется за счет атомов кислорода гетероциклических фрагментов (рис. 16б). Каждый атом таллия дополнительно образует две неэквивалентные вторичные связи с атомами кислорода двух Dtc лигандов, повышая КЧ до 6: длина вторичных связей Tl...O 3.112 и 3.175 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов составляет 3.48 Å).

Таким образом, в морфолиндитиокарбамате таллия(I) проявляется новый, нехарактерный для дитиокарбаматных комплексов, тип вторичных взаимодействий Tl...O, совокупность которых связывает биядерные молекулы в полимерные цепи, объединяемые в 2D-полимерный слой (рис. 16б).

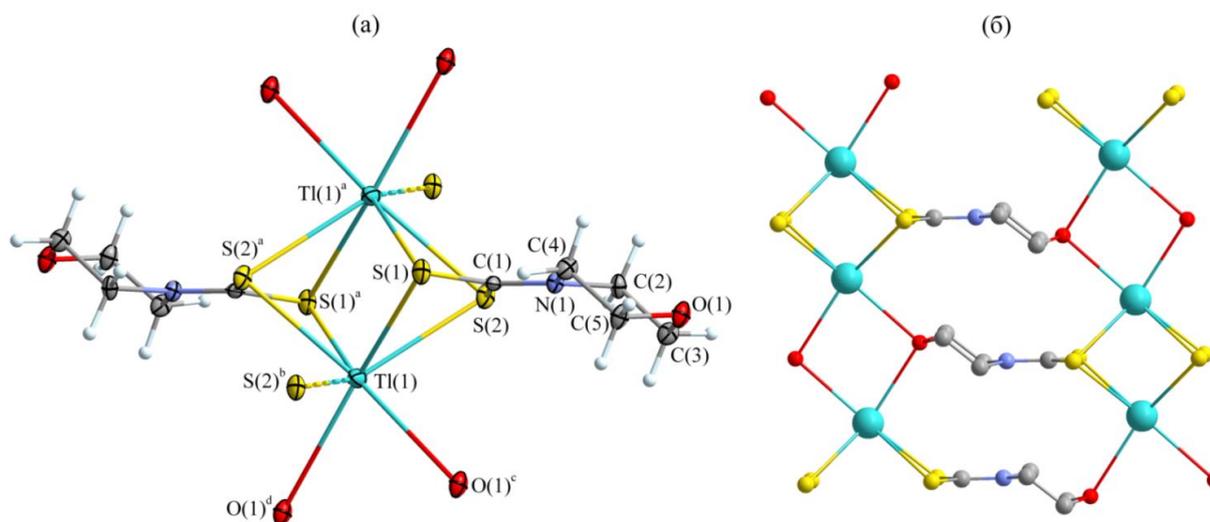


Рисунок 16 – Структура биядерной молекулы $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]$ комплекса **11**. Эллипсоиды 70% вероятности (а). Проекция на плоскость [111] 2D-слоя, образованного биядерными молекулами $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]$ за счет неэквивалентных вторичных связей Tl...O (б).

Взаимодействие между слоями, осуществляется за счет вторичных связей Tl...S, которые атомы таллия каждой биядерной молекулы дополнительно образуют с двумя соседними слоями с формированием 3D-полимерной сетки (рис. 16). Таким образом, в комплексе **11**, по совокупности $KЧ_{Tl} = 7$. Полиэдр таллия представляет собой искаженную одношапочную тригональную призму, образованную пятью атомами серы и двумя атомами кислорода, из которых один атом серы находится за гранью призмы.

Соединение **11** термически устойчиво до температуры плавления (рис.

17а). Далее кривая ТГ регистрирует крутопадающий участок (~290–350°C), отражающий интенсивный термолиз с образованием Tl₂S, являющегося финальным продуктом. Масса остатка 60.13%, соответствует расчетному значению (60.12%) для сульфида таллия(I). Кривая ДСК фиксирует несколько тепловых эффектов (рис. 17б). Первый, с экстремумом при 264.5°C отнесен к плавлению **11**. При независимом определении

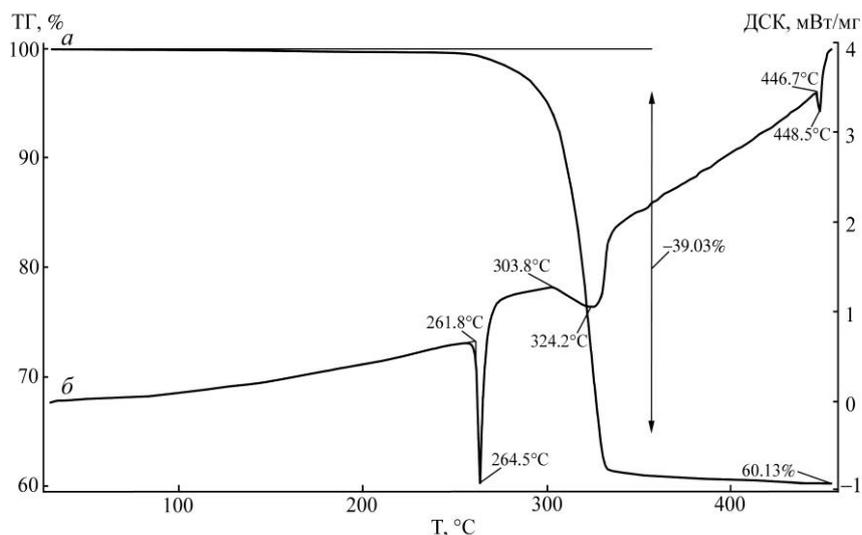


Рисунок 17 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса **11**.

плавление комплекса установлено в диапазоне 262–264°C. Уширенный асимметричный тепловой эффект с экстраполированной температурой 303.8°C отражает термолиз образца и испарение продуктов разложения, его экстремум при 324.2°C соответствует максимальной скорости потери массы. В высокотемпературной области эндоэффект с экстремумом при 448.5°C, обусловлен плавлением Tl₂S (справочные данные: T_{пл} 448.9°C).

Дитиокарбаматные лиганды эффективно связывают ионы Ag⁺, образуя соединения кластерного типа. Препаративно выделена и детально охарактеризована методами ИК-спектроскопии, РСА и СТА сольватированная форма нового шестиядерного кластера серебра(I), [Ag₆{S₂CN(CH₂)₆}₆]·2CH₂Cl₂. В состав элементарной ячейки входят три формульные единицы [Ag₆{S₂CN(CH₂)₆}₆]·2CH₂Cl₂ (рис. 18а). Каждая молекула [Ag₆{S₂CN(CH₂)₆}₆] включает по шесть структурно эквивалентных атомов Ag и HmDtc лигандов. Dtc лиганды выполняют μ₃-мостиковую структурную функцию, связывая три атома серебра (рис. 18б). При этом наиболее прочную связь S(1)–Ag(1) 2.477 Å образует атом серы, связанный с единственным атомом серебра, тогда как другой атом серы взаимодействует с двумя металлическими центрами, формируя неэквивалентные связи: S(2)^b–Ag(1)^b 2.511 Å и S(2)^b–Ag(1)^c 2.547 Å. Таким образом, каждый атом серебра оказывается в тройном окружении атомов серы. Формально в обсуждаемой молекуле можно выделить два шестичленных металлоцикла [Ag₃S₃].

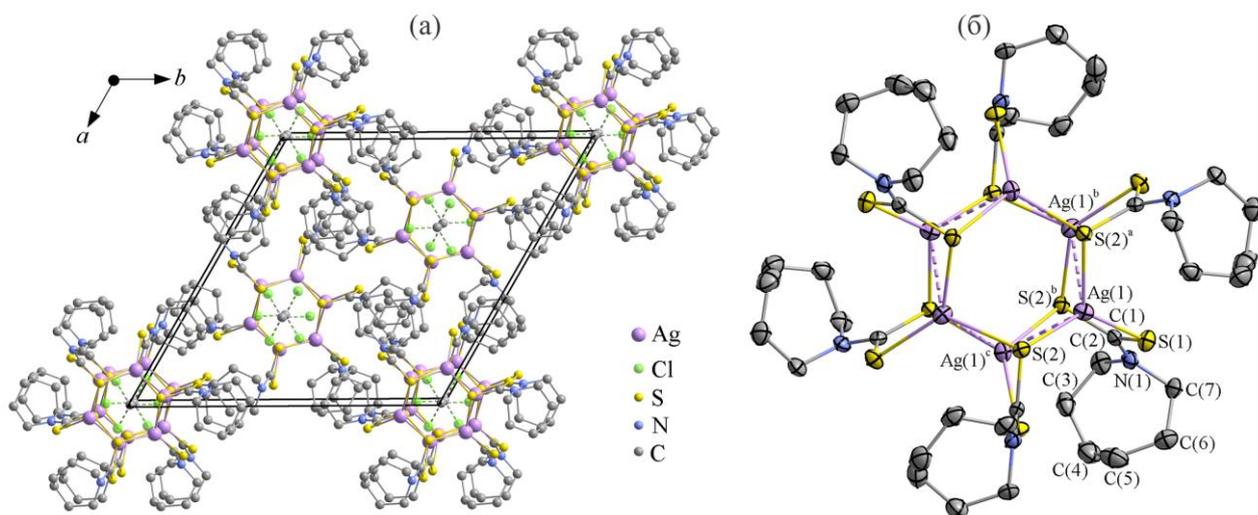


Рисунок 18 – Проекция кристаллической структуры комплекса **12** на плоскость ab . Пунктирными линиями показаны разупорядоченные молекулы CH_2Cl_2 (а). Молекулярная структура $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$. Пунктирными линиями обозначены аргентофильные связи (б).

Ближайшими противоположащими атомами в соседних циклах являются атомы Ag и S, расстояние между которыми указывает на существование вторичных взаимодействий $\text{Ag}(1)\cdots\text{S}(2)^b$ 3.155 Å, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов 3.52 Å. Дополнительный вклад в стабилизацию обсуждаемой молекулы вносят симметричные аргентофильные связи $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 3.02 Å, (удвоенный эмпирический ковалентный радиус атома Ag 3.06 Å). Внешнесферные сольватные молекулы CH_2Cl_2 локализованы в объеме кристаллической решетки между дискретными молекулами $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$ (рис. 18а).

Низкотемпературный участок кривой ТГ (~30–122°C) представлен двумя ступенями потери массы в 6.49% и 2.67%, что в сумме (9.15%) соответствует десольватации комплекса с потерей двух молекул CH_2Cl_2 (расчетное значение 9.12%).

Кривая ДСК регистрирует два эндозффекта с экстремумами при 77.2°C и 105.1°C, которые проецируются на соответствующие ступени потери массы кривой ТГ (рис. 19а, б). Основная потеря массы (45.17%), обусловленная термолизом десольватированного комплекса, приходится на крутопадающий

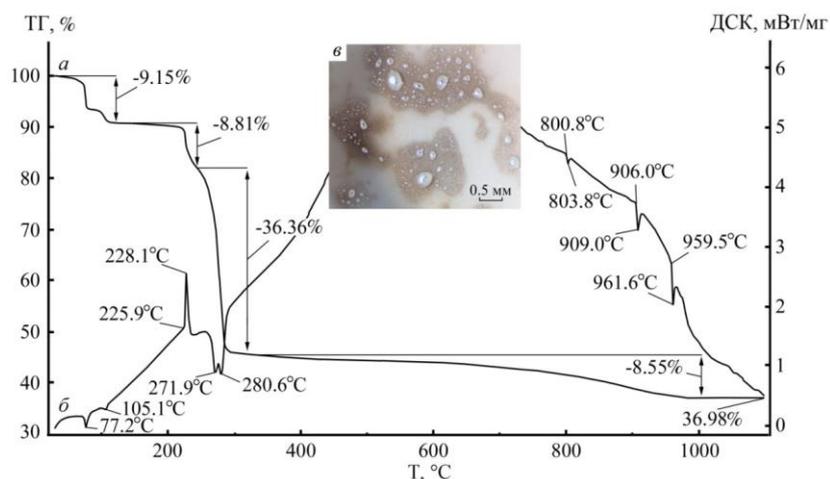
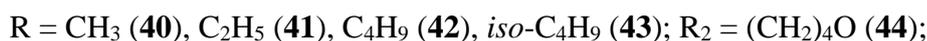
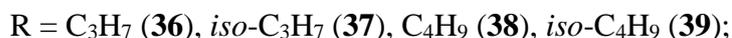
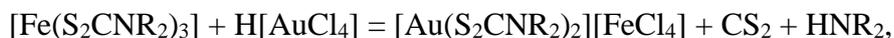
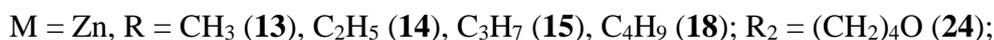
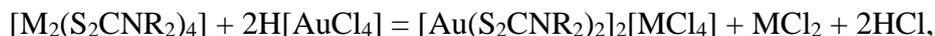
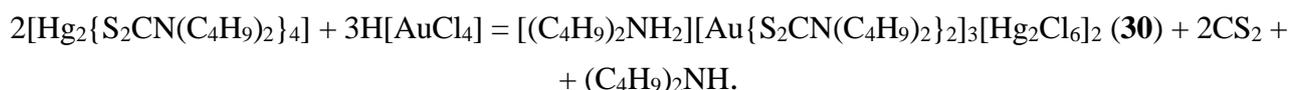
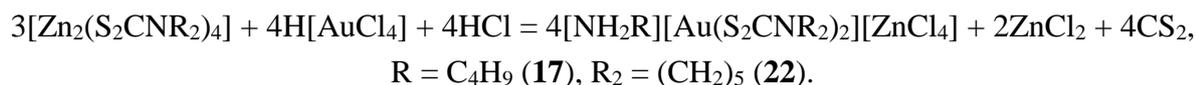
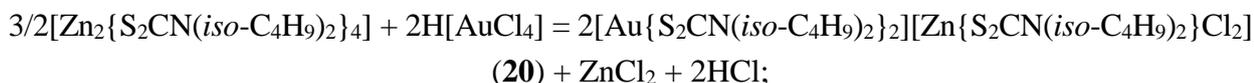
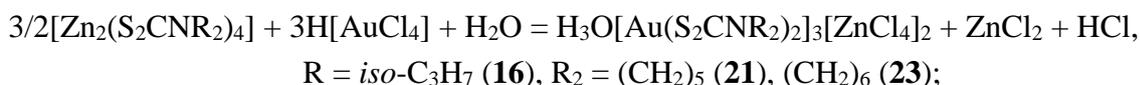
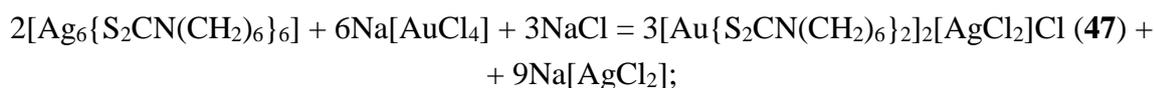
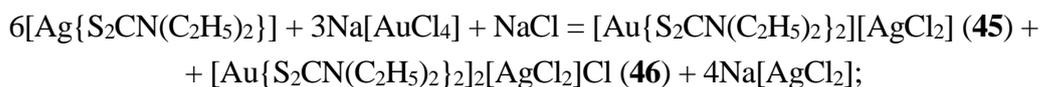


Рисунок 19 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса **12**. Укрупненный фрагмент тигля после завершения термолиза (в).

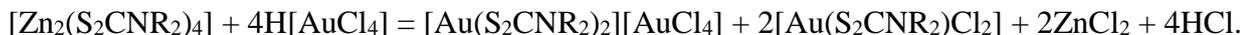
участок кривой ТГ (в интервале ~210–320°C) и связана с образованием Ag₂S. Соответствующий участок кривой ДСК фиксирует три тепловых эффекта (экзоэффект с экстремумом при 228.1°C, а также два близко лежащих эндоэффекта при 271.9°C и 280.6°C), указывающих на сложный характер термолита. При нагревании образца **12** в стеклянном капилляре плавление с разложением установлено в диапазоне 224–226°C. Остаточная масса при 1100°C на 2.24% превышает теоретически рассчитанную массу восстановленного Ag (34.74%). При вскрытии тигля обнаружены мелкие шарики металлического серебра (рис 19а). На кривой ДСК (рис. 19б) процесс разложения Ag₂S отражает эндоэффект при 803.8°C. Последующие два эндоэффекта при 909.0 и 961.6°C обусловлены плавлением обогащенного серебром Ag₂S и восстановленного металлического серебра.

Четвертая глава посвящена синтезу соединений принципиально нового класса полихлорометаллатов *бис*(S,S'-дитиокарбамато)золота(III), для получения которых предложен новый методический подход, основанный на гетерогенном взаимодействии дитиокарбаматов *d*- и *p*-металлов с растворами золота(III). Дитиокарбаматные комплексы металлов, включающие хелатные дитиогруппы, и характеризующиеся развитой поверхностью, низкой растворимостью и стабильностью в кислых средах, проявляют избирательность при связывании ионов металлов из растворов. В свою очередь, золото(III), обладая высоким сродством к сере, образует с серосодержащими лигандами устойчивые комплексы. Связывание Au³⁺ из растворов происходит с высокой эффективностью в широком интервале концентраций и может сопровождаться частичным ионным обменом, а также окислительно-восстановительным процессом. Установлено, что в области относительно низких концентраций Au³⁺ взаимодействие сопровождается образованием двойных псевдополимерных комплексов Au(III)-M (M = Zn, Hg(II), Fe(III), Tl(III), Ag(I)):





Результатом связывания Au^{3+} из более концентрированных растворов является формирование полиядерных комплексов $\text{Au}(\text{III})$ и гетеровалентных соединений $\text{Au}(\text{III})\text{-Au}(\text{I})$. В области высоких концентраций, вследствие ионного обмена, происходит полное замещение ионов металла на ионы Au^{3+} , что приводит к образованию комплексов золота(III) ионного $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{AuCl}_4]$ или молекулярного $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}_2]$, $\text{R} = \text{CH}_3$ (48); *iso*- C_3H_7 (49); $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$ (50) строения:



Переход $[\text{Au}(\text{Dtc})_2][\text{AuCl}_4] \rightarrow 2[\text{Au}(\text{Dtc})\text{Cl}_2]$ с постепенным перераспределением лигандов и усреднением состава координационных сфер протекает в умеренно подогретых концентрированных растворах комплексов (в среде органических растворителей). Восстановление части анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ до $[\text{AuCl}_2]^-$ в гетеровалентных соединениях осуществляется в результате протекания окислительно-восстановительной реакции при участии ацетона:



Процесс гетерогенного взаимодействия протекает довольно быстро и уже в первые минуты контакта осадки комплексов меняют окраску на желтую с постепенным ее углублением до желто-оранжевой и одновременным обесцвечиванием рабочих растворов. Степень связывания золота из растворов в твердую фазу составляет 66.2–99.9%. По данным растровой электронной микроскопии связывание золота(III) сопровождается переформированием осадков исходных дитиокарбаматных комплексов с изменением как размера, так и формы частиц. Энергодисперсионные спектры обсуждаемых образцов, наряду с пиками (Zn , Hg , Fe , Tl , C , S) характерными для исходных комплексов, включают пики Au и Cl , что указывает на качественное изменение химического состава (рис. 20).

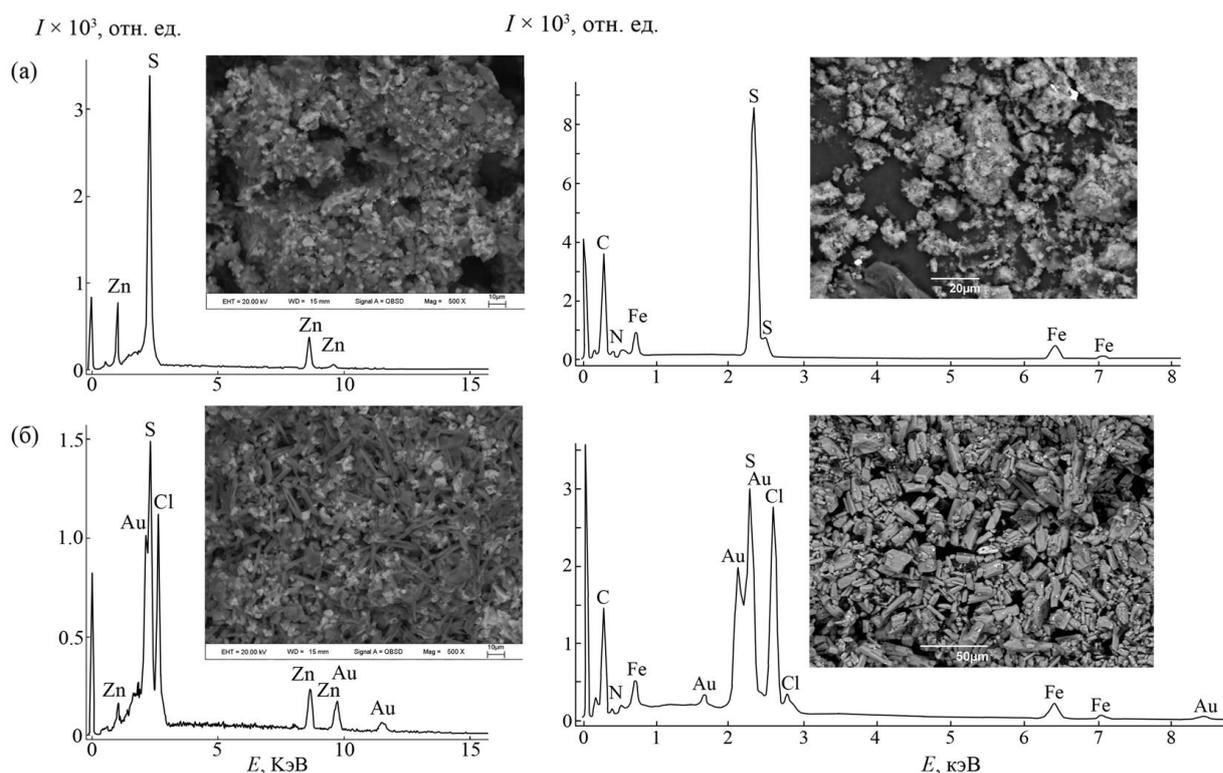


Рисунок 20 – Размер, форма частиц и энергодисперсионные спектры исходных дитиокарбаматных комплексов (а) и после взаимодействия с раствором $H[AuCl_4]$ (б).

Структурная организация 41 полученного соединения установлена по данным CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N)-, ИК-спектроскопии и РСА; термическое поведение изучено методом СТА.

ИК спектры кристаллических полихлорометаллатов дитиокарбаматов золота(III) включают высокоинтенсивные одиночные полосы поглощения в области $1522\text{--}1572\text{ см}^{-1}$, характеризующие валентные колебания связи C–N в дитиокарбаматных группах $=NC(S)S-$. Полосы поглощения средней интенсивности в области $1058\text{--}1162\text{ см}^{-1}$ и $932\text{--}993\text{ см}^{-1}$ отнесены к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_s) валентным колебаниям групп $-C(S)S-$ соответственно. Слабые полосы в области $538\text{--}652\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям $\nu(C-S)$. Область $2844\text{--}2982\text{ см}^{-1}$ включает полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей алкильных заместителей в составе Dtc лигандов.

В CP-MAS ЯМР ^{13}C спектрах двойных комплексов Au(III)-Zn, Au(III)-Hg(II), Au(III)-Tl(III) область Dtc групп представлена двумя, тремя, четырьмя или семью резонансными сигналами ^{13}C с разными интенсивностями, что свидетельствует о присутствии в составе комплексов соответствующего числа неэквивалентных Dtc лигандов (рис. 21). Сравнительный анализ данных MAS ЯМР ^{13}C двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)-M (M = Zn^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{3+}) и дитиокарбаматов соответствующих металлов показывает, что хим. сдвиги

^{13}C =NC(S)S– групп в исследуемых полихлорометаллатах бис(*S,S'*-дитиокарбамато)золота(III) характеризуются существенно меньшими значениями (200.4–188.7 м.д.) в сравнении с исходными дитиокарбаматными комплексами металлов (205.8–199.7 м.д.), что объясняется локализацией Dtc лигандов во внутренней сфере золота, электронная система которого более эффективно участвует в дополнительном экранировании обсуждаемых ядер углерода.

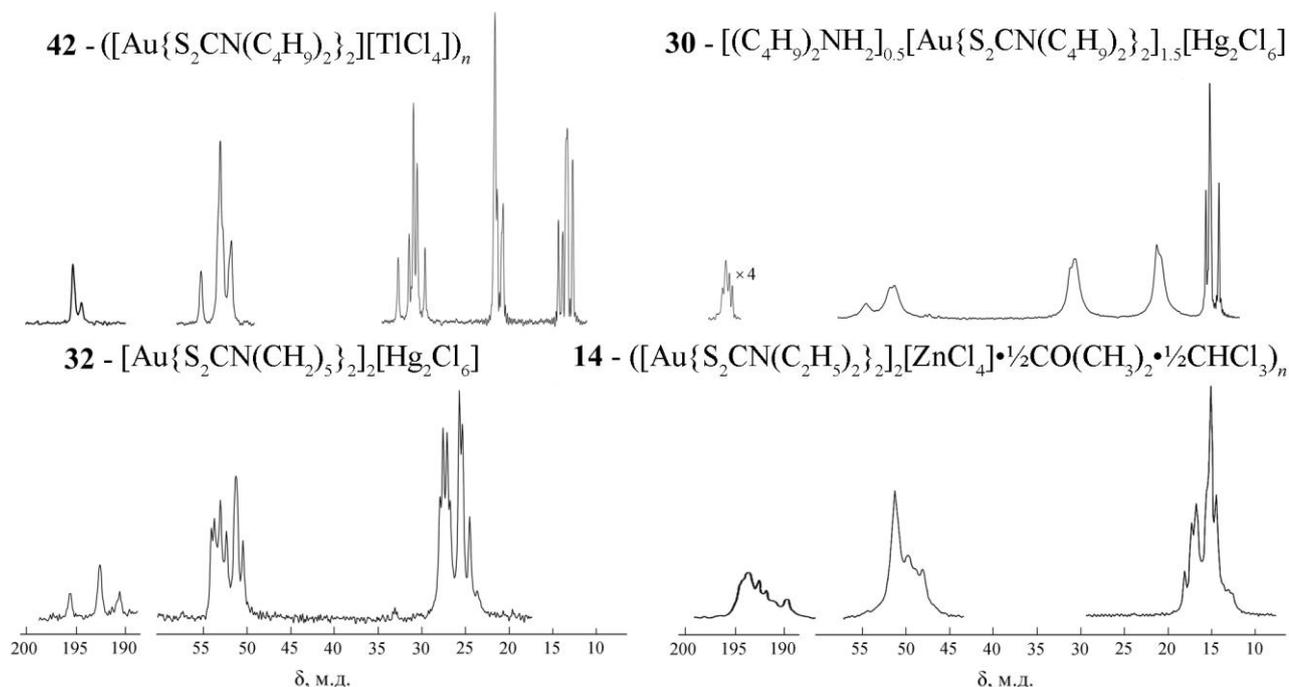


Рисунок 21 – Спектры MAS ЯМР ^{13}C комплексов **14**, **30**, **32**, **42**.

Для полной структурной идентификации препаративно выделенных новых соединений из среды органических растворителей были получены кристаллы полихлорометаллатов бис(*S,S'*-дитиокарбамато)золота(III) (**13–47**), разнолигандных комплексов Au(III) (**48–51**) и гетеровалентных комплексов Au(III)-Au(I) (**52**, **53**). Особенностью соединений **17**, **30** и **22** является присутствие в составе катионной части, кроме комплексных ионов золота(III), катионов $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ и $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5]^+$, соответственно, а соединений **16**, **21** и **23** – катионов гидроксония H_3O^+ . Соединения **14**, **26** и **28** получены в сольватированной форме и включают внешнесферную молекулу ацетона, а комплексы **16**, **24**, **34**, **46** и **51** – молекулу H_2O .

Необычно сложные супрамолекулярные структуры всех выделенных соединений, включающие в качестве структурных единиц комплексные катионы $[\text{Au}(\text{Dtc})_2]^+$, мооядерные ($[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{TiCl}_4]^-$, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{AuCl}_2]^-$), биядерные ($[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$) и полимерные ($[\text{HgCl}_3]^-$), $[\text{AgCl}_2]^-$) комплексные анионы, установлены прямым методом РСА.

В каждом комплексном ионе $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$, атом золота *S,S'*-бидентатно координирует два Dtc лиганда, с формированием четырехчленных металлоцик-

лов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ (с атомом золота в спиро-положении), малые размеры которых, охарактеризованы расстояниями $\text{Au}\cdots\text{C}$ и $\text{S}\cdots\text{S}$, существенно меньшими суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов. Таким образом, позиции атомов золота и углерода существенно сближены, что может объясняться прямым *транс*-аннулярным взаимодействием между ними и высокой концентрацией π -электронной плотности, делокализованной внутри циклов. Геометрия хромофоров $[\text{AuS}_4]$ близка к плоско-тетрагональной, чему соответствует низкоспиновое dsp^2 -гибридное состояние золота(III). Группировки C_2NCS_2 дитиокарбаматных лигандов также практически плоские ввиду проявления мезомерного эффекта.

Комплексные катионы в обсуждаемых соединениях проявляют различные типы структурной неэквивалентности: они могут быть центросимметричными (20, 24, 33, 37) или нецентросимметричными (13, 14, 17, 22, 25, 40, 44, 45, 47, 52), представлены двумя (16, 21, 26–31, 35, 38, 41, 42, 46), тремя (15, 19, 23, 32, 34, 39, 43, 51, 53), четырьмя (14) и даже тринадцатью (18) изомерными формами. Основные различия между обсуждаемыми неэквивалентными катионами заключаются в значениях длин связей, валентных и торсионных углов, что позволяет классифицировать их как изомеры.

Анионная часть также может быть представлена несколькими изомерными формами, рассмотрим их более подробно. Анионная часть большинства двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)-Zn состоит из комплексных

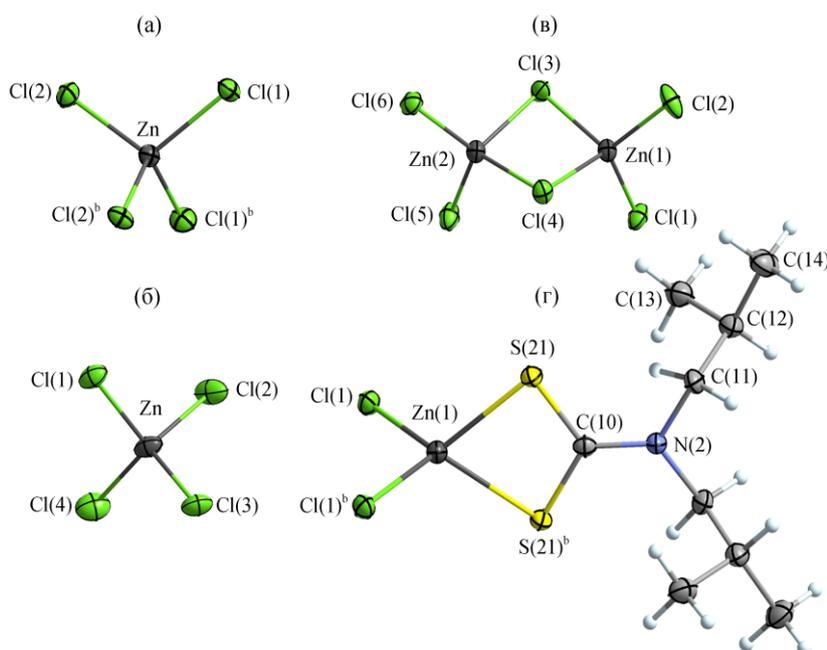


Рисунок 22 – Строение комплексных анионов $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ в соединении **13** (а), **15** (б); биядерного аниона $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ в комплексе **19** (в) и разнолигандного аниона $[\text{Zn}(\textit{iso}\text{-BuDtc})\text{Cl}_2]^-$ в комплексе **20** (г).

анионов $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, в которых комплексообразователь находится в окружении попарно эквивалентных (13) или четырёх структурно-неэквивалентных атомов хлора (14–18, 21–24). Исключение составляют соединения **19** и **20**, структурными единицами которых являются биядерный, $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ и разнолигандный, $[\text{Zn}(\textit{iso}\text{-BuDtc})\text{Cl}_2]^-$ анионы, соответственно (рис. 22). В тетрахлоцин-

кат-ионах или нецентросимметричном гексахлородицинкат-ионе атомы металла комплексообразователя находятся в гомогенном окружении атомов Cl, образуя искаженно-тетраэдрические полиэдры $[ZnCl_4]$. Длина неэквивалентных связей Zn–Cl лежит в диапазоне 2.164–2.368 Å, а валентные углы Cl–Zn–Cl отклоняются от тетраэдрического значения: 101.4–115.5°. В анионе $[Zn_2Cl_6]^{2-}$ соединения **19** структурно-неэквивалентные атомы цинка Zn(1) и Zn(2) асимметрично связаны двумя мостиковыми атомами, μ_2 -Cl(3) и μ_2 -Cl(4) с формированием металлоцикла $[Zn_2Cl_2]$ (рис. 22в). Торсионные углы ZnClClZn и ClZnZnCl, значения которых отклоняются от 180°, указывают на неплоскостную геометрию металлоцикла, которую можно представить конформацией «бабочка» вследствие его перегиба по оси Cl–Cl. В соединении **20** цинк наряду с двумя структурно эквивалентными атомами хлора координирует *iso*-BuDtc лиганд с формированием разнолигандного аниона $[Zn\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}Cl_2]^-$ (рис. 22г). В обсуждаемом анионе через атомы Zn(1), C(10), N(2) проходит ось симметрии второго порядка, поэтому все соответственные связи (Zn–Cl, Zn–S, N–C, C–C) попарно эквивалентны, а дитиокарбаматный лиганд координирован *S,S'*-изобидентатно. Комплексообразователь находится в искаженно-тетраэдрическом окружении попарно эквивалентных атомов серы и хлора $[ZnS_2Cl_2]$.

Анионная часть двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)-Hg(II) представлена искаженно-тетраэдрическим $[HgCl_4]^{2-}$ (**25**, **34**), центросимметричным $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ (**26–29**, **31**, **35**), нецентросимметричным $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ (**30**, **32**) или комплексными ионами $[HgCl_3]^-$, формирующими полимерную цепь (**33**) (рис. 23). В каждом комплексном анионе металл находится в искаженно-тетраэдрическом окружении четырех атомов хлора, валентные углы ClHgCl (87.26–138.10°) отклоняются от тетраэдрического значения. Связи Hg–Cl в $[HgCl_4]^{2-}$ неэквивалентны; в биядерных анионах $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ связи комплексообразователя с терминальными атомами хлора

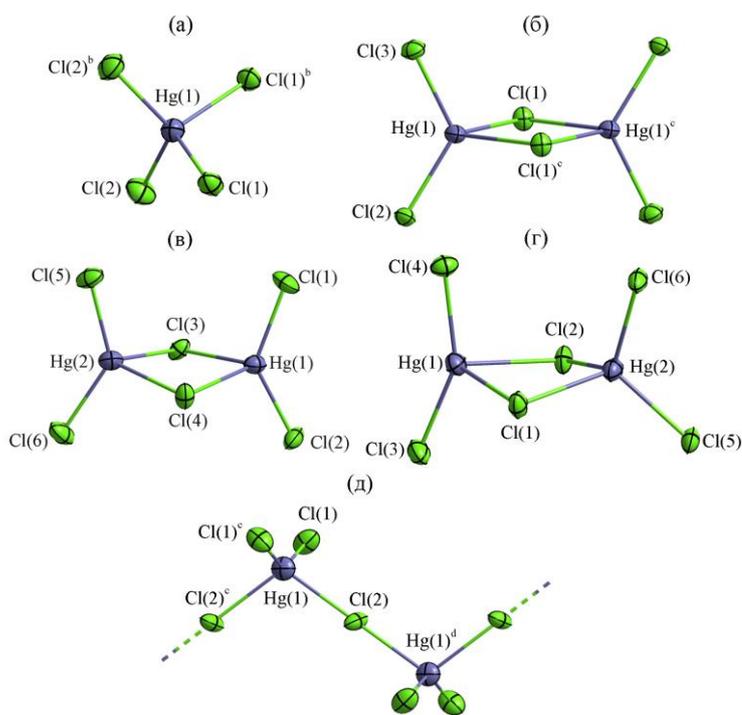


Рисунок 23 – Строение $[HgCl_4]^{2-}$ соединения **25** (а), $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ соединения **26** (б), **30** (в), **32** (г) и $([HgCl_3]^-)_n$ соединения **33** (д).

заметно прочнее (2.339–2.467 Å), чем с мостиковыми (2.534–2.793 Å). В биядерных анионах центральная часть представляет собой четырехчленный металлоцикл $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]$, для которого в комплексах **26–29**, **31**, **35** характерна плоская конфигурация, а в **30** и **32** обсуждаемый цикл принимает конформацию «бабочка». Отличительной особенностью анионной части комплекса **33** является образование зигзагообразной полимерной цепи $([\text{HgCl}_3]^-)_n$: в каждом из анионов $[\text{HgCl}_3]^-$ один из атомов хлора симметрично взаимодействует с соседним атомом металла, повышая его КЧ до 4. Следует отметить, что в сравнении с двойными дитиокарбаматно-хлоридными комплексами Au(III)-Zn, обсуждаемые комплексы Au(III)-Hg(II) проявляют большую склонность к образованию анионов димерного и полимерного строения.

Анионная часть двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)-Fe(III) и Au(III)-Tl(III) представлена ионами $[\text{FeCl}_4]^-$ (рис. 24) и $[\text{TlCl}_4]^-$ (рис. 25), соответственно, в каждом из которых комплексообразователь находится в искаженно-тетраэдрическом окружении четырех структурно-неэквивалентных

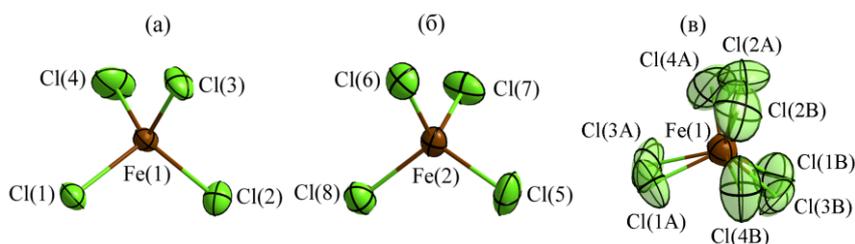


Рисунок 24 – Структура анионов двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)-Fe(III) в соединениях **38** (а), **36**, **39** (а, б) и **37** (в).

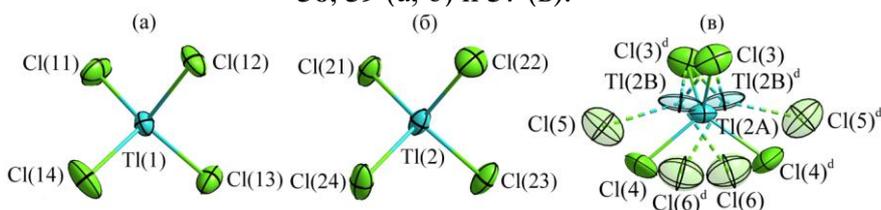


Рисунок 25 – Структура анионов двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)-Tl(III) в соединениях **40**, **41** (а), **42**, **43** (а, б) и **44** (а, б, в).

42–44 включают по два изомерных аниона $[\text{FeCl}_4]^-$ или $[\text{TlCl}_4]^-$. В соединениях **37** и **44** комплексные анионы $[\text{FeCl}_4]^-$ и $[\text{TlCl}_4]^-$ разупорядочены (рис. 24в, 25в).

Во всех обсуждаемых анионах атом металла находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Количественная характеристика геометрии полиэдра металлов рассчитанная с использованием параметра τ_4 , указывает на преобладающий (75.4–99.0%) вклад тетраэдрической составляющей.

В двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексах Au(III)-Ag(I) анионная

атомов хлора: длина связей М–Сl лежит в диапазоне 2.13–2.49 Å, углы СlМСl отклоняются от тетраэдрического значения: 98.8°–130.6°. Структуры **38**, **40** и **41** представлены одним неэквивалентным комплексным ионом $[\text{FeCl}_4]^-$ или $[\text{TlCl}_4]^-$, соответственно. Комплексы **36**, **39**,

часть представлена дискретным линейным дихлороаргентат(I) ионом $[\text{AgCl}_2]^-$ или 1D-полимерной формой, $([\text{AgCl}_2]^-)_n$, в которой соседние атомы серебра объединяются парами атомов хлора, выполняющими μ_2 -мостиковую функцию (рис. 26).

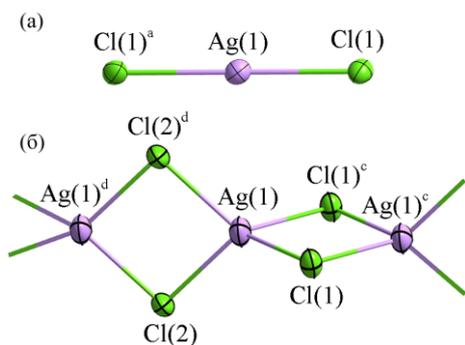


Рисунок 26 – Строение анионов дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)-Ag(I) в соединениях **46**, **47** (а), **45** (б).

Каждый из них, с одним из атомов серебра, образует более прочную, а с другим – менее прочную связь Ag–Cl. В сравнении с дискретным анионом $[\text{AgCl}_2]^-$ обсуждаемые связи выглядят существенно ослабленными. По совокупности каждый атом серебра оказывается в искаженно-тетраэдрическом окружении атомов хлора.

Анионная часть гетеровалентных комплексов **52** и **53** представлена centrosymmetrically плоскo-квaдрaтным $[\text{AuCl}_4]^-$ (dsp^2 -

гибридизация) и одним или двумя линейными нецентросимметричными $[\text{AuCl}_2]^-$ (sp -гибридизация). Молекулярные комплексы **48–50** характеризуются смешанной координационной сферой, включающей наряду с Dtc лигандом два атома хлора.

Самоорганизация обсуждаемых комплексов на супрамолекулярном уровне реализуется за счет вторичных ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$), ауروفильных ($\text{Au}\cdots\text{Au}$) и водородных ($\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$) связей, совокупность которых играет важную роль в структурной организации комплексов и приводит к формированию различных типов супрамолекулярных архитектур.

В супрамолекулярной самоорганизации большинства полихлорометаллатов дитиокарбаматов золота(III) вторичные взаимодействия невалентного типа $\text{Au}\cdots\text{S}$ приводят к формированию биядерных $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_4]^{2+}$ (**13**, **23**, **25**) и трехъядерных $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_6]^{3+}$ (**16**, **32**, **50**) катионов, линейных или зигзагообразных катион-катионных псевдополимерных цепей (**14**, **16**, **18**, **23–28**, **32–36**, **38**, **39**, **41**, **43–46**, **48**, **51**). Длина обсуждаемых вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ лежит в диапазоне 3.36–4.11 Å, что согласуется с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов 3.46 Å (Bondi A., 1964) и 4.47 Å (Бацанов С.С., 2001).

Так в комплексах **13**, **25** и **50** у каждого катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]^+$ (**13**, **25**) или молекулы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}\text{Cl}_2]$ (**50**) атом S одного из Dtc лигандов образует вторичную связь с атомом Au соседнего катиона или молекулы: $\text{S}\cdots\text{Au}$ 3.36, 3.42 и 3.57 Å, соответственно, с формированием биядерных образований, в которых моноядерные фрагменты ориентированы антипараллельно (рис. 27).

В соединении **23** изомерные катионы B и C объединяются друг с другом

двумя парами симметричных связей Au(2)⋯S(31) 3.818 Å и Au(3)⋯S(22) 3.763 Å,

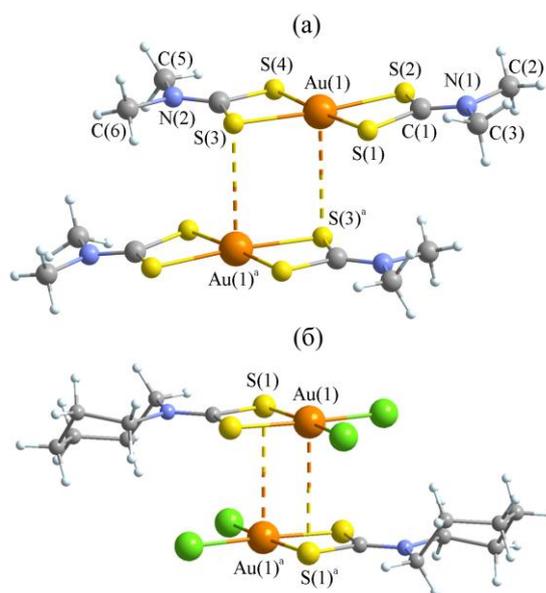


Рисунок 27 – Структура биядерного катиона **13** (а) и биядерной молекулы **50** (б).

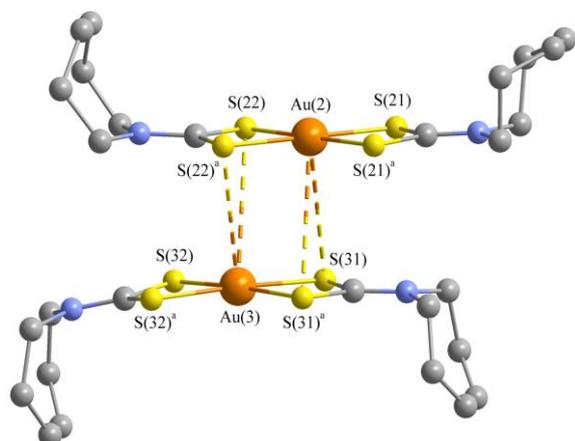


Рисунок 28 – Структура биядерного катиона $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$ комплекса **23**.

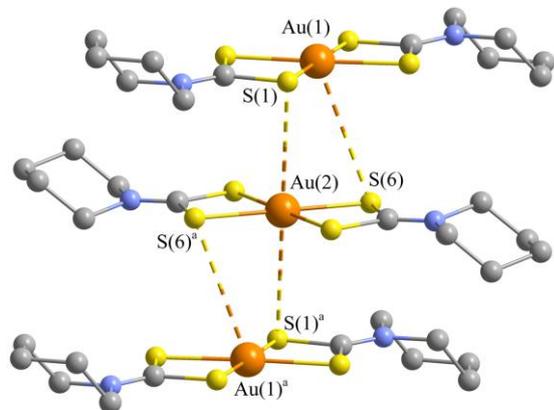


Рисунок 29 – Катионная триада состава $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_6]^{3+}$ – в структуре **32**.

образуя биядерный катион $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$ (рис. 28). В каждом мономерном фрагменте которого, гексаметиленовые циклы находятся в *цис*-положениях относительно плоскости хромофоров $[\text{AuS}_4]$ и в результате проявления сил межлигандного отталкивания пространственно ориентированы в противоположных направлениях.

Супрамолекулярными структурными фрагментами комплексов **16** и **32** являются катионные триады, построенные из изомерных катионов *A* и *B* при участии несимметричных вторичных связей Au⋯S, длина которых 3.586–3.873 Å (рис. 29). Соседние катионы в триадах ориентированы относительно друг друга таким образом, что их биссекторальные плоскости, проходящие через бициклические фрагменты $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$, образуют угол близкий к прямому. При этом дополнительная координация золотом атомов серы в аксиальные положения приводит к повышению КЧ до 5 $[\text{AuS}_{4+1}]$ или до 6 $[\text{AuS}_{4+2}]$ с достраиванием полигонов металла до искаженной тетрагональной пирамиды или октаэдра (рис. 29).

Самоорганизация комплексов **14**, **18**, **23**, **24**, **26–28**, **32–36**, **38**, **39**, **41**, **43–48** и **51** на супрамолекулярном уровне обусловлена связыванием неэквивалентных комплексных катионов вторичными взаимодействиями Au⋯S в псевдополимерные цепи (рис. 30, 31). В соединениях **16**, **18**, **23**, **24**, **26**, **27**, **33–36**, **38**, **41**, **43–46** и **51**

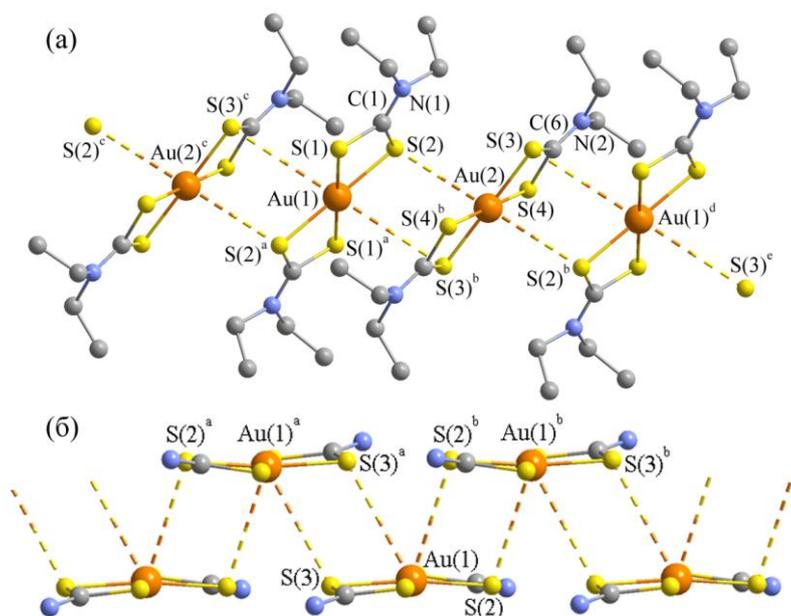


Рисунок 30 – Фрагмент линейной (а) и зигзагообразной (б) псевдополимерной цепи $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+)_n$ в комплексах **26** (а) и **45** (б).

из катионов (молекул) и один из атомов серы соседнего катиона (молекулы), длина вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ 3.475–3.676 Å (рис. 31). Обсуждаемые взаимодействия приводят к образованию линейных или зигзагообразных псевдополимерных цепей.

Для соединений **19** и **20** характерно проявление межкатионных взаимодей-

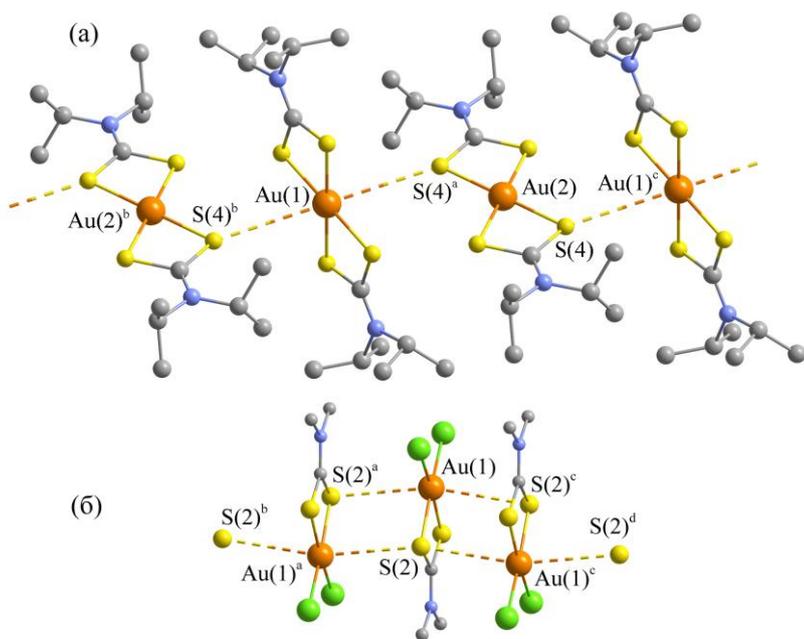


Рисунок 31 – Фрагмент катионной полимерной цепи соединений **28** (а) и **48** (б).

В соединении **20** реализуется более сложная 1D-псевдополимерная супрамолекулярная структура: для образования вторичных связей каждый анион $[\text{Zn}(\text{iso-}$

каждый из катионов, за счет комплексообразователя и двух диагонально расположенных атомов серы, образует по две пары вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ с двумя соседними катионами (рис. 30), длина которых существенно различна и лежит в диапазоне 3.462–4.058 Å. В соединениях **28**, **39** и **48** во вторичных взаимодействиях принимает участие только атом комплексообразователя одного

ствий $\text{Cl}\cdots\text{S}$, длина которых находится в диапазоне 3.24–3.32 Å, что заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора и серы 3.55 Å (Bondi A., 1964). В комплексе **19** биядерные гексахлородицинка-ионы $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ образуют с катионом $[\text{Au}(\text{iso-BuDtc})_2]^+$ неэквивалентные вторичные связи $\text{Cl}\cdots\text{S}$, формируя супрамолекулярную катион-анионную пару $\{[\text{Au}(\text{iso-BuDtc})_2][\text{Zn}_2\text{Cl}_6]\}^-$ (рис. 32а).

$\text{BuDtcCl}_2]^-$ предоставляет два атома хлора, а катион $[\text{Au}(\text{iso-BuDtc})_2]^+$ – четыре атома серы. Таким образом, каждый из комплексных анионов цинка за счет несимметричных вторичных взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{S}$ участвует в связывании двух соседних катионов золота(III), в результате чего формируются зигзагообразные псевдополимерные цепи $([\text{Zn}(\text{iso-BuDtc})\text{Cl}_2][\text{Au}(\text{iso-BuDtc})_2])_n$ (рис. 32б).

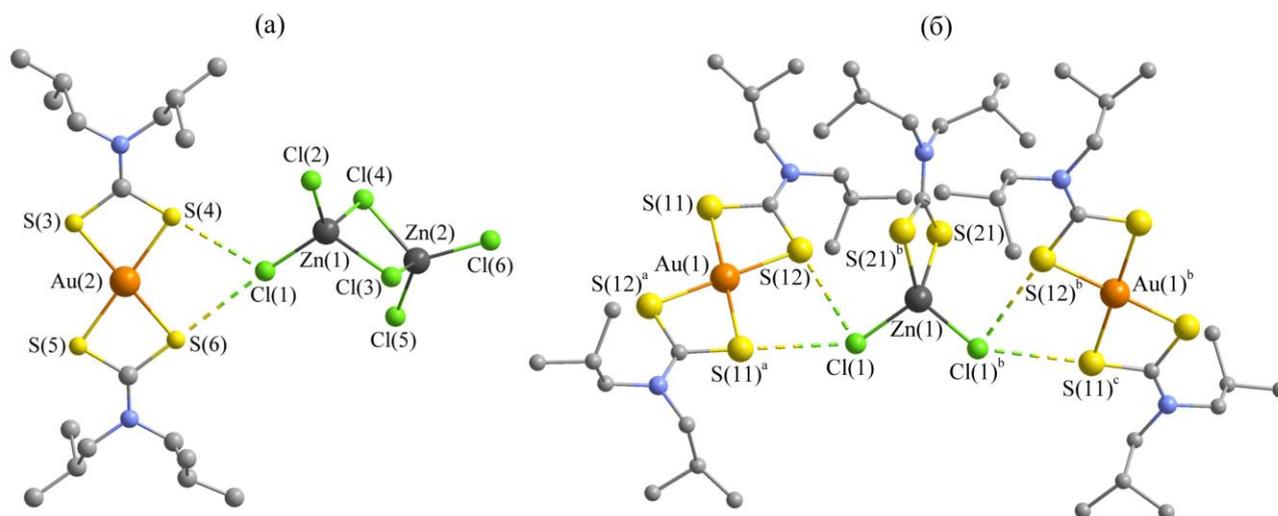


Рисунок 32 – Катион-анионная пара соединения **19** (а) и фрагмент псевдополимерной цепи соединения **20** (б). Вторичные связи $\text{S}\cdots\text{Cl}$ показаны пунктирными линиями.

Супрамолекулярная самоорганизация **15**, **21**, **29–31**, **42** и **52** отличается от обсуждаемых выше комплексов и реализуется посредством как $\text{Au}\cdots\text{S}$, так и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ вторичных взаимодействий между неэквивалентными катионами $\text{Au}(\text{III})$ и комплексными анионами. В соединении **15**, между катионами А и С реализуются

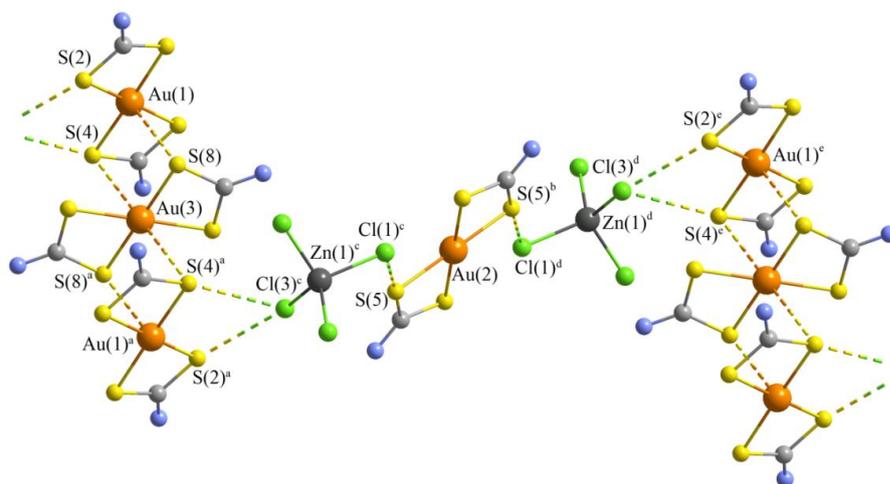


Рисунок 33 – Супрамолекулярная катион-анионная псевдополимерная лента соединения **15**. Вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ показаны пунктиром.

относительно слабые парные невалентные взаимодействия $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(8)$ 3.671 Å и $\text{Au}(3)\cdots\text{S}(4)$ 3.726 Å, что приводит к формированию линейных катионных триад $[\text{A}\cdots\text{C}\cdots\text{A}]$ (рис. 33). В триадах нецентросимметричные катионы А ориентированы антипараллельно. Каждый их изомерных катионов В, симметрично взаимодействует с двумя анионами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, образуя вторичные связи $\text{S}(5)\cdots\text{Cl}(1)$ 3.335 Å, с построением линейных анион-катионных триад $\{[\text{ZnCl}_4]^{2-}\cdots\text{B}\cdots[\text{ZnCl}_4]^{2-}\}$, которые

двумя парами вторичных связей: Cl(3)⋯S(2) 3.383 Å и Cl(3)⋯S(4) 3.505 Å объединяют катионные триады. Вторичные взаимодействия Au⋯S и S⋯Cl приводят к структурному упорядочению ионных триад двух типов в форме зигзагообразных псевдополимерных лент $\{\dots[A\cdots C\cdots A]\cdots[ZnCl_4]^{2-}\cdots B\cdots[ZnCl_4]^{2-}\cdots\}_n$ (рис. 33).

В соединении **21**, каждый из катионов образует две пары связей Au⋯S с ближайшими соседями, участвуя в формировании псевдополимерной цепи $(\dots[A\cdots A]\cdots B\cdots)_n$ (рис. 34). Между катионными цепями локализованы тетрагидроцинкаты-ионы $[ZnCl_4]^{2-}$ и разупорядоченные катионы H_3O^+ , которые объединяются друг с другом множественными межмолекулярными водородными связями. В результате образуются зигзагообразные катион-анионные псевдополимерные ленты, ориентированные между катионными цепями золота(III). Обсуждаемые катион-анионные полимерные ленты при участии атомов Cl(2) анионов $[ZnCl_4]^{2-}$ взаимодействуют с атомами S(2) и S(4) катионов A соседних цепей золота(III). Длины невалентных связей Cl(2)^c⋯S(2) 3.411 Å и Cl(2)^c⋯S(4) 3.372 Å.

В соединении **29** изомерные катионы $[Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2]^+$ выполняют различные структурные функции (рис. 35). Центросимметричные катионы B образуют вторичные связи S(4)⋯Cl(2) 3.307 Å с двумя биядерными анионами ртути(II), с формированием катион-анионных супрамолекулярных цепей $(\dots B\cdots[Hg_2Cl_6]^{2-}\cdots)_n$. Центросимметричные катионы A, локализованные между обсуждаемыми цепями, через диагональные атомы серы S(1) и S(1)^a взаимодействуют с катионами B, участвуя, за счет вторичных связей Au(2)⋯S(1)^a (3.661 Å), в попарном объединении супрамолекулярных цепей в 2D псевдополимерный слой (рис. 35).

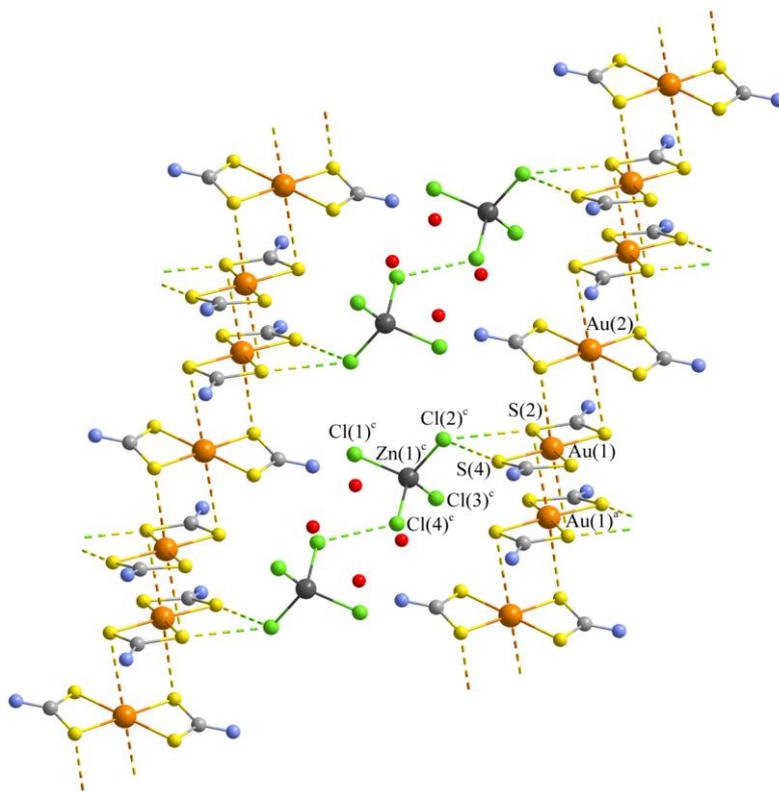


Рисунок 34 – Фрагмент супрамолекулярной сетки в соединении **21**. Межионные вторичные взаимодействия Au⋯S, Cl⋯S и Cl⋯Cl показаны пунктиром.

В супрамолекулярной самоорганизации комплекса **30**, $[(C_4H_9)_2NH_2][Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2]_3[Hg_2Cl_6]_2$ принимают участие три изомерных катиона $[Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2]^+$, два нецентросимметричных аниона $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ и статистически распределенный между двумя структурными положениями (с равной заселенностью) катион дибутиламмония $[(C_4H_9)_2NH_2]^+$ (рис. 36). Изомерные катионы Au(III), связанные парами неэквивалентных вторичных связей $Au(2)\cdots S(1)$ 3.295 Å и $Au(1)\cdots S(6)$ 3.569 Å, образуют линейные супрамолекулярные триады

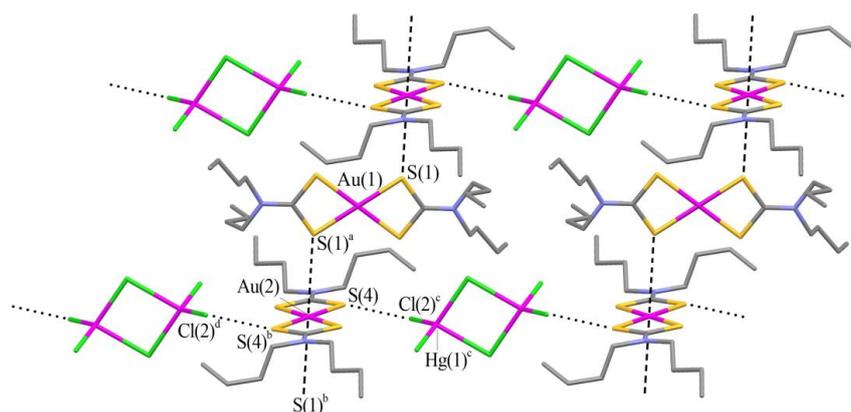


Рисунок 35 – Построение супрамолекулярного 2D псевдополимерного слоя в соединении **29**. Вторичные связи $S\cdots Cl$ показаны точечным пунктиром, $Au\cdots S$ – штриховыми линиями.

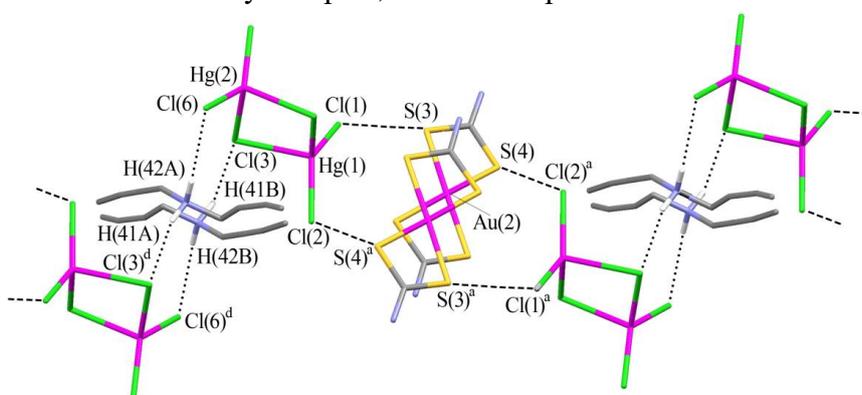


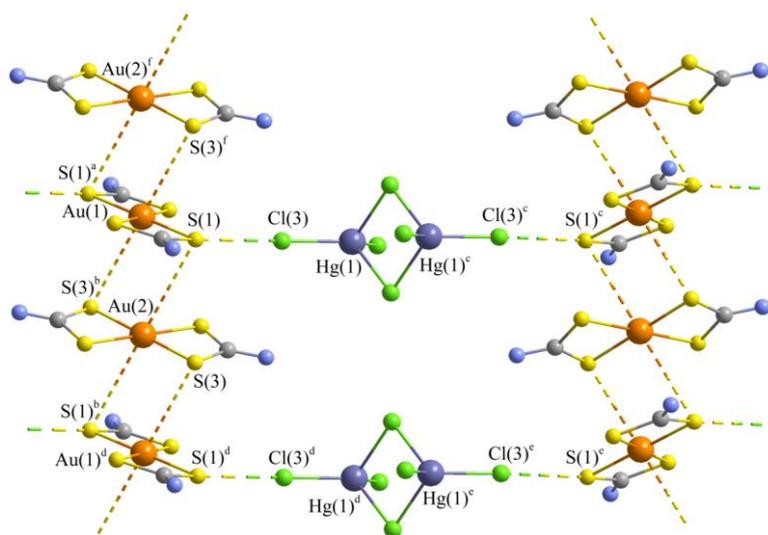
Рисунок 36 – Фрагмент супрамолекулярной структуры **30**. Вторичные связи $S\cdots Cl$ показаны штриховыми линиями, водородные связи между анионами $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ и катионами дибутиламмония – точечным пунктиром.

ных анионов ртути(II) и атомы серы S(3) и S(4) одного из лигандов в каждом из двух антипараллельно ориентированных катионов B образуют две пары неэквивалентных вторичных связей $S(3)\cdots Cl(1)$ 3.401 Å и $S(4)\cdots Cl(2)$ 3.494 Å. Другая пара атомов хлора, терминальный Cl(6) и мостиковый Cl(3) участвуют в образовании водородных связей с катионом дибутиламмония: $N(4)-H(41B)\cdots Cl(3)$ 3.412 Å и $N(4)-H(42B)\cdots Cl(6)^d$ 3.481 Å, образуя структурные фрагменты $\{[Hg_2Cl_6]^{2-}\cdots[(C_4H_9)_2NH_2]^+\cdots[Hg_2Cl_6]^{2-}\}$, которые объединяют соседние катион-

$[B\cdots A\cdots B]^{3+}$, которые в свою очередь, за счет относительно слабых, симметричных вторичных взаимодействий $Au(2)\cdots S(5)^a$ и $Au(2)^a\cdots S(5)$ 3.8655 Å выстраивают зигзагообразные псевдополимерные цепи $(\cdots[B\cdots A\cdots B]\cdots)_n$. Основной вклад в связывание обсуждаемых катионных триад $[B\cdots A\cdots B]$ вносят вторичные взаимодействия с нецентросимметричными анионами $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ (рис. 36). В этом случае терминальные атомы хлора Cl(1) и Cl(2) биядер-

ные псевдополимерные цепи. Обсуждаемые взаимодействия приводят к общему связыванию ионных структурных единиц комплекса **30** в 3D супрамолекулярный каркас (рис. 36).

В комплексе **31** изомерные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ *A* и *B* образуют парные вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ за счет атома металла и двух диагонально ориентированных атомов серы:



тированных атомов серы: $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(3)$ 3.641 Å и $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(1)$ 3.811 Å. Связывание катионов приводит к их структурному упорядочению в форме линейных псевдополимерных цепей $(\cdots A\cdots B\cdots)_n$ (рис. 37). Между катионными супрамолекулярными цепями локализованы биядерные анионы ртути(II), их терминальные атомы $\text{Cl}(3)$ и $\text{Cl}(3)^c$ образуют

Рисунок 37 – Фрагмент 2D-супрамолекулярного катион-анионного слоя в структуре **31**. Пунктиром показаны вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$, штриховыми линиями – $\text{S}\cdots\text{Cl}$.

с атомами $\text{S}(1)$ и $\text{S}(1)^c$ (катионов *A*, принадлежащих соседним псевдополимерным цепям) вторичные связи $\text{S}\cdots\text{Cl}$: 3.509 Å, объединяя супрамолекулярные катионные цепи в 2D-псевдополимерный слой (рис. 37).

В комплексе **42** изомерные катионы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ попарно объединяются симметричными вторичными связями $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(12)$ 3.784 Å и $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(22)$ 3.529 Å в димеры: $[\text{A}\cdots\text{A}]$ и $[\text{B}\cdots\text{B}]$ (рис. 38), которые в свою очередь, за счет вторичных несимметричных взаимодействий $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(24)$ 3.867 Å и $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(11)$ 3.375 Å формируют зигзагообразные полимерные цепи $(\cdots[\text{A}\cdots\text{A}]\cdots[\text{B}\cdots\text{B}]\cdots)_n$.

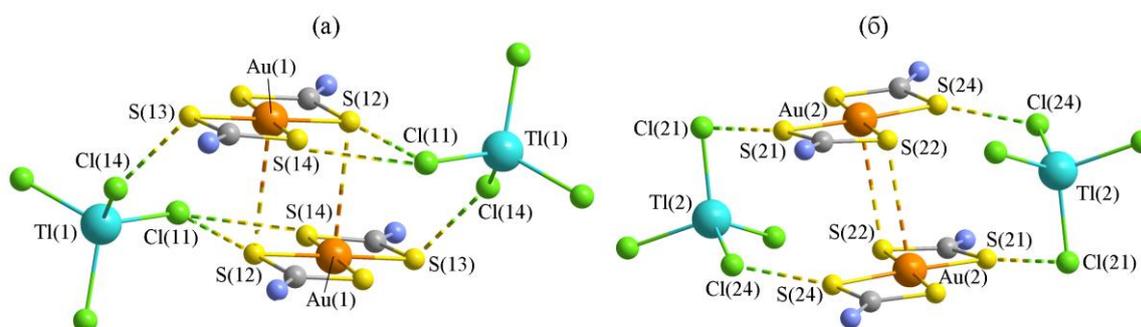


Рисунок 38 – Взаимное связывание изомерных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ и анионов $[\text{TlCl}_4]^-$: $\text{C}\cdots[\text{A}\cdots\text{A}]\cdots\text{C}$ (а) и $\text{D}\cdots[\text{B}\cdots\text{B}]\cdots\text{D}$ (б).

В структуре **42** наряду с обсуждаемыми связями $\text{Au}\cdots\text{S}$, проявляются и ка-

тион-анионные вторичные взаимодействия. Два атома хлора у каждого из анионов *C* образуют с тремя атомами серы биядерного катиона $[A\cdots A]$ вторичные связи $S(12)\cdots Cl(11)$ 3.482 Å, $S(14)\cdots Cl(11)$ 3.297 Å и $S(13)\cdots Cl(14)$ 3.317 Å (рис. 38а). Аналогичным образом между анионами *D* и биядерными катионами $[B\cdots B]$ формируются вторичные связи $S(21)\cdots Cl(21)$ 3.324 Å и $S(24)\cdots Cl(24)$ 3.406 Å (рис. 38б). Таким образом, пары анионов $[TiCl_4]^-$ также участвуют в связывании мооядерных фрагментов в биядерных катионах $[A\cdots A]$ и $[B\cdots B]$, дополнительно стабилизируя их.

В соединении **52**, $([Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]_2[AuCl_4][AuCl_2])_n$ каждый из анионов $[AuCl_4]^-$ взаимодействует с четырьмя катионами $[Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]^+$ посредством парных вторичных связей $Cl(1)\cdots S(2)$ 3.320 Å и $Cl(1)\cdots S(3)$ 3.284 Å. В связывание со второй парой катионов, кроме диагональных атомов хлора аниона, вовлекается и комплексобразователь, что приводит к возникновению двух разнородных вторичных взаимодействий: $Cl(2)\cdots S(4)$ 3.373 Å и $Au(2)\cdots S(1)$ 3.530 Å (рис. 39).

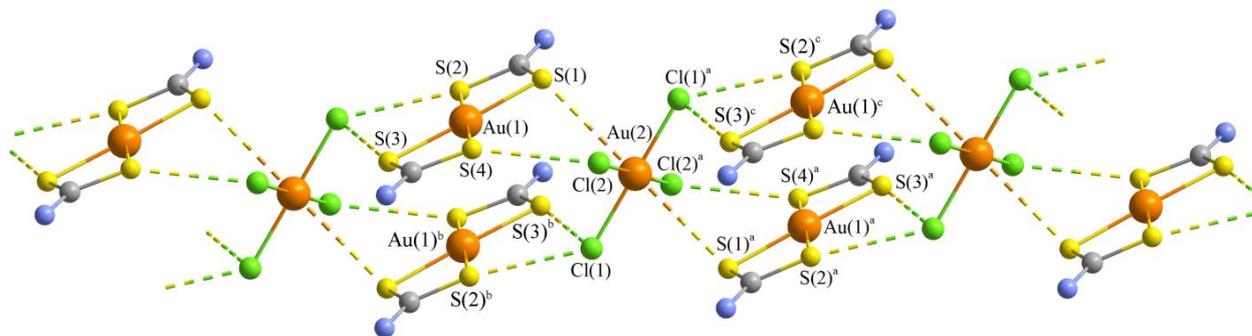


Рисунок 39 – Построение супрамолекулярной псевдополимерной ленты $\{\cdots[AuCl_4]^- \cdots 2[Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]^+ \cdots\}_n$ соединения **52**. Вторичные связи $Au\cdots S$ и $S\cdots Cl$ показаны пунктиром. Алкильные заместители не приведены.

Связывание ионных структурных единиц комплекса **52** сопровождается построением псевдополимерных лент состава $\{\cdots[AuCl_4]^- \cdots 2[Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]^+ \cdots\}_n$, в общую стабилизацию которых вносят вклад также и водородные связи неклассического типа $C(3)-H(3B)\cdots Cl(2)^a$ (рис. 40).

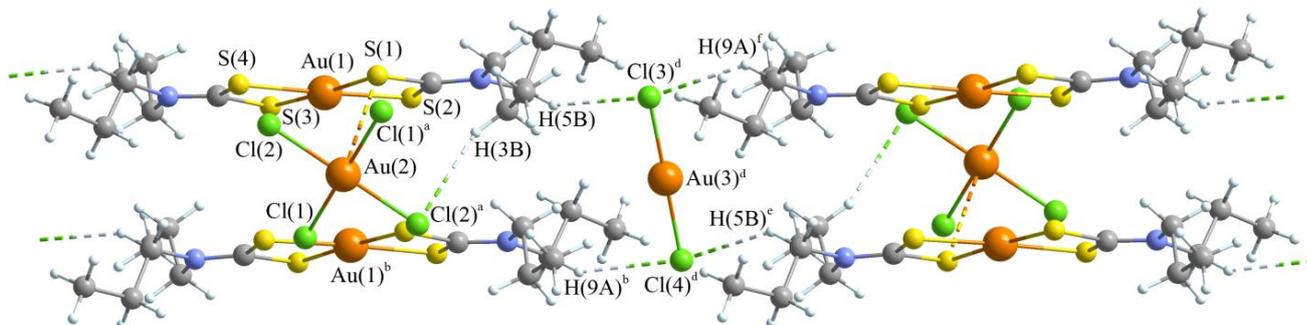


Рисунок 40 – Объединение супрамолекулярных лент $\{\cdots[AuCl_4]^- \cdots 2[Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]^+ \cdots\}_n$ соединения **52** в псевдополимерные слои при участии анионов $[AuCl_2]^-$. Вторичные связи $Au\cdots S$ и водородные связи $C-H\cdots Cl$ показаны пунктиром.

Принципиально отличный тип супрамолекулярной структуры реализует соединение **37**, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{FeCl}_4])_n$, за счет невалентных вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{Cl}$. Каждый комплексный катион и структурно разупорядоченный анион участвуют в парных несимметричных вторичных взаимодействиях: $\text{Au}(1)\cdots\text{Cl}(1)$ и $\text{Au}(1)\cdots\text{Cl}(3)$ с ближайшими соседями, образуя зигзагообразную катион-анионную полимерную цепь (рис. 41). Вторичные взаимодействия, в которых принимают участие два из четырех атомов хлора $[\text{FeCl}_4]^-$, характеризуются расстояниями: $\text{Au}\cdots\text{Cl}(1)$ 3.709 и $\text{Au}\cdots\text{Cl}(3)$ 3.615 Å, сопоставимыми с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов Au и Cl 3.41 Å (Bondi A., 1964), 4.46 Å (Бацанов С.С., 2001).

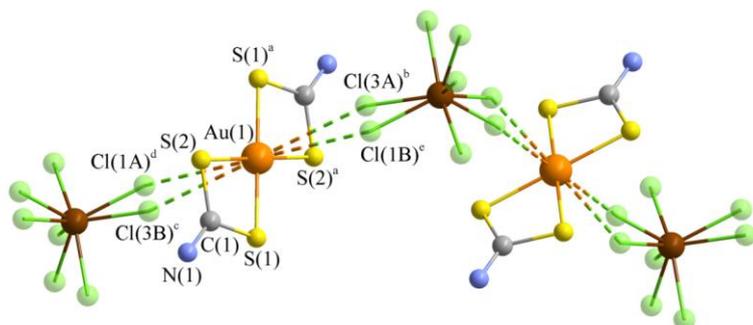


Рисунок 41 – Фрагмент катионно-анионной полимерной цепи комплекса **37**. Полупрозрачными показаны разупорядоченные (А и В) атомы хлора с равной заселенностью.

ричные взаимодействия, в которых принимают участие два из четырех атомов хлора $[\text{FeCl}_4]^-$, характеризуются расстояниями: $\text{Au}\cdots\text{Cl}(1)$ 3.709 и $\text{Au}\cdots\text{Cl}(3)$ 3.615 Å, сопоставимыми с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов Au и Cl 3.41 Å (Bondi A., 1964), 4.46 Å (Бацанов С.С., 2001).

Структурная самоорганизация соединения **40** осуществляется за счет вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$. Парное связывание катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]^+$ двумя симметричными вторичными связями $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(4)$ 3.55 Å приводит к формированию биядерных катионов, в которых моноядерные фрагменты ориентированы антипараллельно. Каждый из атомов золота биядерного катиона за счет вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ 3.52 Å взаимодействует с анионом $[\text{TlCl}_4]^-$ с образованием псевдотетраэдрического комплекса $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{TlCl}_4])_2$ (рис. 42).

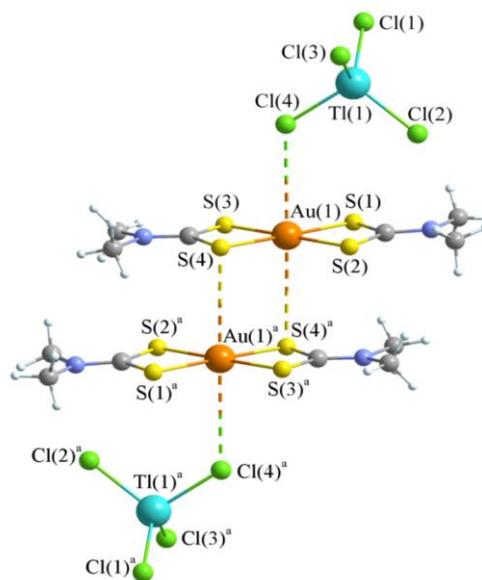


Рисунок 42 – Строение тетраэдрической молекулы $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{TlCl}_4])_2$. Пунктиром показаны вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$.

В соединении **53**, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]_2)_n$, катионы В парами вторичных связей $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(24)$ 3.713 Å объединяются в биядерные образования $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$, которые за счет атомов серы S(23) образуют вторичные связи с атомами золота двух соседних centrosymmetric катионов А: $\text{S}(23)\cdots\text{Au}(1)$ 3.360 Å, формируя зигзагообразные полимерные цепи (рис. 43а). Слева и справа

цепей локализованы анионы $[\text{AuCl}_2]^-$, структурное упорядочение которых обусловлено формированием вторичных связей $\text{Au}(4)\cdots\text{S}(11)$, 3.196 Å (рис. 43б). Объединение соседних цепей происходит при участии centrosимметричных анионов $[\text{AuCl}_4]^-$: атомы $\text{Cl}(1)$ образуют вторичные связи с атомами золота биядерных катионов $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$ $\text{Au}(2)\cdots\text{Cl}(1)$ 3.379 Å, с формированием 2D-полимерной сетки.

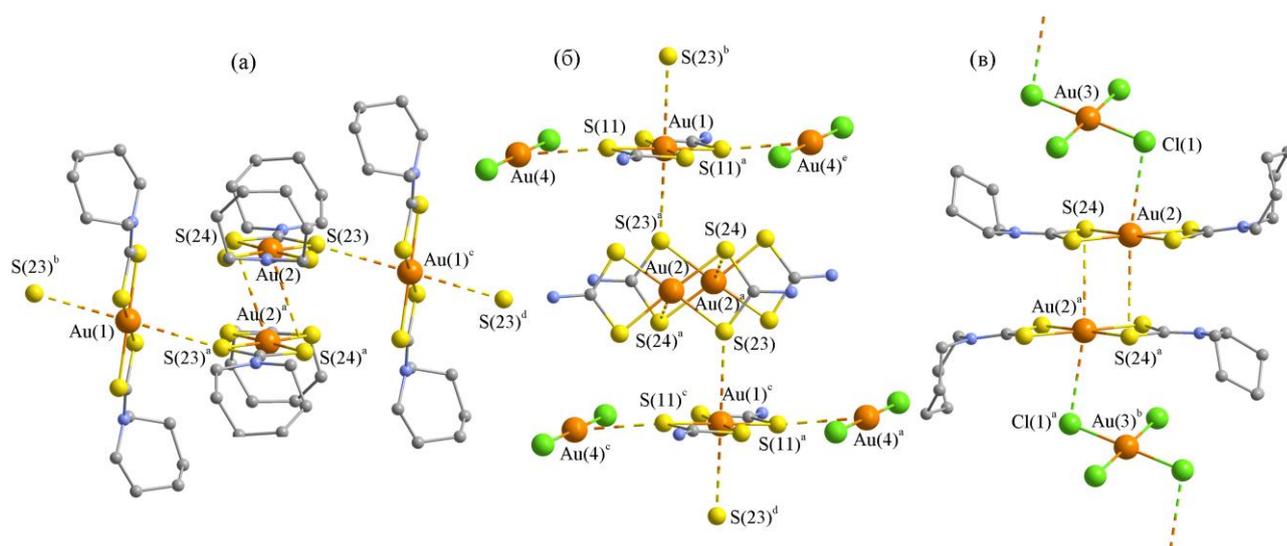


Рисунок 43 – Построение полимерной цепи $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+)_n$ в комплексе **53** (а). Взаимодействие анионов $[\text{AuCl}_2]^-$ с полимерной цепью $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+)_n$ (б). Биядерный катион $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$ и его взаимодействие с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ (в). Пунктиром показаны вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$.

Соединение **47**, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{CHCl}_3)_n$ характеризуется

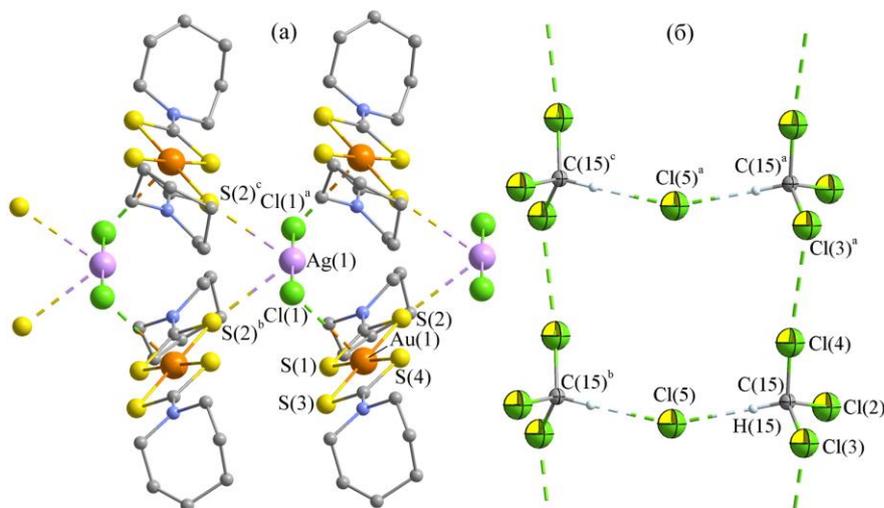


Рисунок 44 – Фрагмент катион-анионной псевдополимерной ленты $(\{[\text{Au}(\text{HmDtc})_2]_2[\text{AgCl}_2]\}^+)_n$ (а) и анион-молекулярной псевдополимерной ленты $([\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{CCl}_3]^-)_n$ (б).

сложной супрамолекулярной структурой, включающей две псевдополимерные подсистемы, формирование которых осуществляется за счет вторичных взаимодействий ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$) и неклассических водородных связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (рис. 44). В катион-анионной подсистеме

$(\{[\text{Au}(\text{HmDtc})_2]_2[\text{AgCl}_2]\}^+)_n$ каждый дихлороаргентат(I)-ион взаимодействует с четырьмя ближайшими катионами золота(III), образуя эквивалентные вторич-

ные связи $\text{Ag}(1)\cdots\text{S}(2)$ 3.261 Å и $\text{Au}(1)\cdots\text{Cl}(1)$ 3.277 Å, что приводит к формированию супрамолекулярной ленты, включающей два ряда комплексных катионов золота(III) и один ряд анионов серебра(I). Квантово-химические расчеты определяют энергию связи $\text{Ag}\cdots\text{S} = 6.9$ ккал/моль, $\text{Au}\cdots\text{Cl} = 7.3$ ккал/моль, что указывает на значительное невалентное взаимодействие. В формировании второй псевдополимерной подсистемы принимают участие внешнесферный ион Cl^- и сольватные молекулы CHCl_3 с образованием эквивалентных водородных связей $\text{C}(15)\text{--H}(15)\cdots\text{Cl}(5)$, результатом чего является построение анион-молекулярной триады $[\text{Cl}_3\text{C--H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H--CCl}_3]^-$ (рис. 44). Между соседними триадами реализуются межмолекулярные парные вторичные взаимодействия $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 3.406 Å, что на 0.1 Å меньше удвоенного значения ван-дер-ваальсова радиуса атома хлора (3.50 Å).

В соединении **22** формирование псевдобиядерных катионов $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]^{2+}$ осуществляется посредством ауروفильного взаимодей-

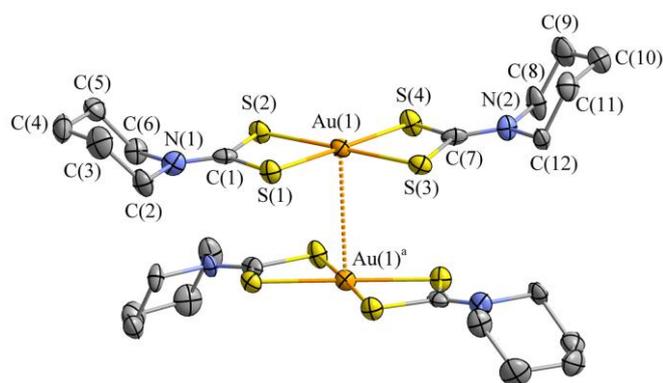


Рисунок 45 – Структура биядерного катиона $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]^{2+}$ комплекса **22**.

ствия $\text{Au}\cdots\text{Au}$ между комплексными катионами (рис. 45), межатомное расстояние $\text{Au}\cdots\text{Au}$ 3.451 Å. Моноядерные катионы ориентированы относительно друг друга таким образом, что биссекторальные плоскости, проходящие через фрагменты $[\text{NCS}_2\text{AuS}_2\text{CN}]$ образуют угол 82.48°.

Термическая деструкция полихлорометаллатов бис(*S,S'*-дитиокарбамато)золота(III) включает одновременный термолиз катионной и анионной части комплексов с восстановлением металлического золота и образованием промежуточных продуктов – хлоридов, сульфидов или оксидов металлов (рис. 46). В качестве конечных продуктов термического разложения наряду с золотом установлено образование ZnS , Fe_2O_3 или Ag (рис. 46). При термолизе разнолигандных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III) и гетеровалентных комплексов золота(III)-золота(I), а также двойных комплексов золота(III)-ртути(II), золота(III)-таллия(III) основным конечным продуктом является восстановленное элементное золото (рис. 46).

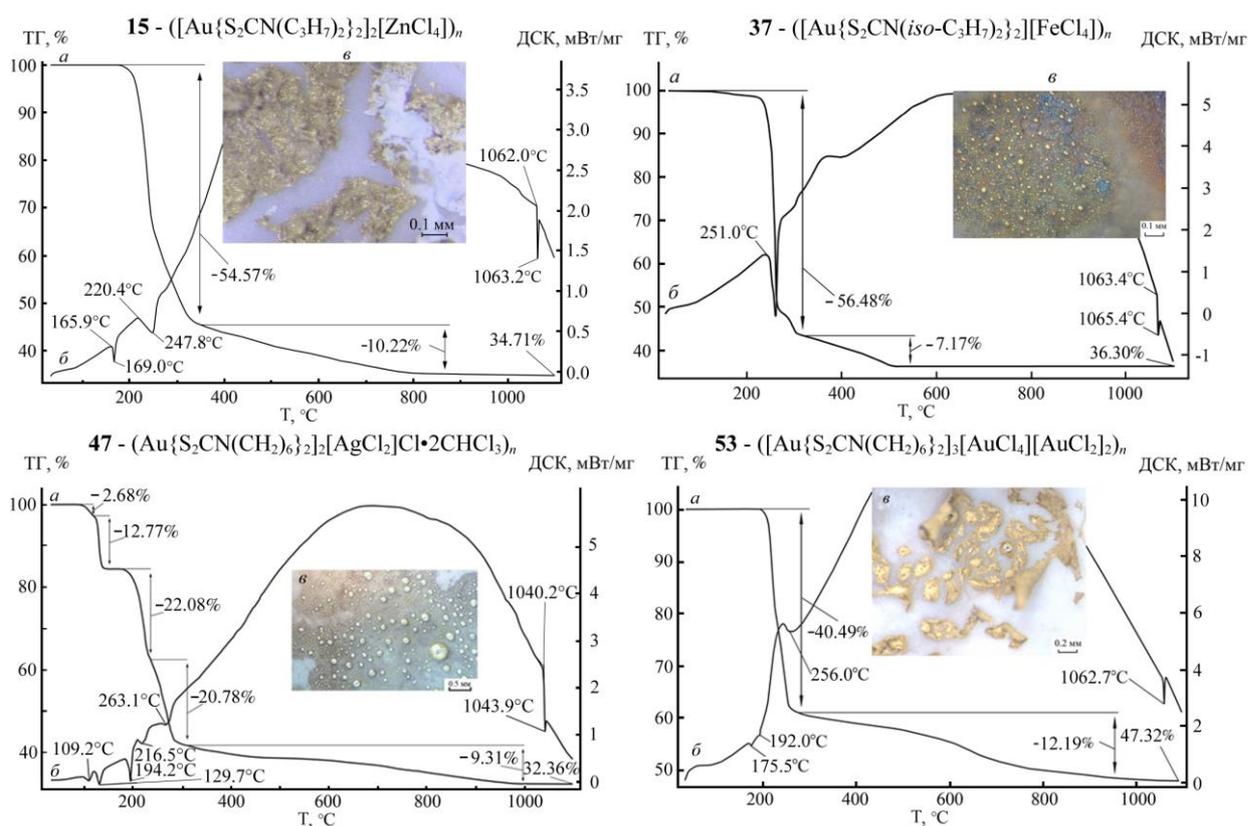


Рисунок 46 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) – соединений **15**, **37**, **47** и **53**. Укрупненный фрагмент дна тигля после завершения термолиза (в).

В пятой главе, исследована биологическая активность *in vitro* соединений $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ (**1**), γ - $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ (**3**), $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2] \cdot [\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ (**4**), $(\text{H}_3\text{O}[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ (**16**), $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2)_n$ (**21**), $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2)_n$ (**23**), $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ (**24**), $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n$ (**28**), $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ (**31**), $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ (**35**), $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{AgCl}_2])_n$ (**45**), $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ (**46**) и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3)_n$ (**47**) в отношении штаммов *Mycolicibacterium smegmatis*. Дополнительно изучена биологическая активность соединения $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2)_n$ (**21**) в отношении *Mycobacterium tuberculosis* H₃₇Rv и CN-40. Для соединений $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ (**46**) и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}_2]$ (R= CH₃ (**48**), *iso*-C₃H₇ (**49**)) проведена оценка прямого цитотоксического эффекта и выявление возможной дифференциальной чувствительности к ним опухолевых клеток человека различного генеза.

Антибактериальная активность соединений **1**, **3**, **4**, **16**, **21**, **23**, **24**, **28**, **31**, **35**, **45–47** была определена *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* дисковым методом (табл. 1). Комплексы **1**, **3** и **4**, а также исходные дитиокарбаматы натрия (кроме $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) проявляют незначи-

тельную биологическую активность в сравнении с рифампицином (Rif). Исходная соль $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обладает биологической активностью, соизмеримой с активностью Rif. Для полихлорометаллатов дитиокарбаматов золота(III) (соединения **16**, **21**, **23**, **24**, **28**, **31**, **35**, **45**, **46** и **47**), наблюдается значительное усиление активности. Координация Dtc лигандов атомом золота(III) приводит к увеличению биоактивности в сравнении с дитиокарбаматными комплексами Hg(II) и исходными диалкилзамещенными и циклическими дитиокарбаматами натрия, а также с Rif. Так, для двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов Au(III)-Zn (**16**, **21**, **23** и **24**) биоактивность возрастает в ~8–100 раз, для комплексов Au(III)-Hg(II) (**28**, **31**, **35**) – в ~5–63 раза, а для комплексов Au(III)-Ag(I) (**45**, **46**, **47**) – в ~11–42 раза в сравнении с Rif. Анализ области «halo» – зона, где происходит подавление роста микобактерий – свидетельствует о бактерицидном эффекте воздействия комплексов на штамм (табл. 1). Кроме этого, активность соединений сохраняется в течение продолжительного времени – даже через пять суток зона вокруг диска остается прозрачной.

Таблица 1 – Результаты антибактериальной активности комплексов *in vitro* в отношении *M. smegmatis*

Соединение	МИК, мкг/диск	Зона ингибирования роста <i>M. smegmatis</i> , мм	
		24 ч	120 ч
$[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ (1)	110.6	7±0.5	6.73±0.25
$[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ (3)	55.3	6.75±0.35	6.4±0.1
$[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2] \cdot [\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ (4)	91.4	6.65±0.21	6.5±0.10
$([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ (16)	0.10	6.7±0.2	6.5±0.1
$([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2)_n$ (21)	0.05	6.8±0.3	6.5±0.1
$([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2)_n$ (23)	0.21	6.67±0.29	6.3±0.28
$([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ (24)	0.64	6.73±25	6.3±0.2
$([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n$ (28)	0.18	6.5±0.2	6.1±0.2
$([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ (31)	0.90	6.73±0.25	6.6±0.25
$([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ (35)	0.08	7.0±0.5	6.4±0.12
$([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{AgCl}_2])_n$ (45)	0.20	7.33±0.76	6.45±0.1
$([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ (46)	0.12	7.17±0.76	6.4±0.11
$([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3)_n$ (47)	0.46	7.1±0.4	6.8±0.2
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.86	6.6±0.12	6.3±0.1
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99	6.6±0.4	0
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.6	6.4±0.1	6.1±0.1
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.67	6.67±0.29	6.2±0.15
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44.25	6.4±0,25	0
Rif	5	7.2±0.3	7.0±0.0

МИК – минимальная ингибирующая концентрация; Rif – рифампицин;
Диаметр бумажного диска 6 мм.

Комплекс **21**, показавший высокую биологическую активность 0.05

мкг/диск на непатогенном штамме, был протестирован на вирулентном *M. tuberculosis* H₃₇Rv и изониазид-резистентном CN-40. Значения МИК для **21**, определенные в отношении референтных (музейных) штаммов *M. tuberculosis* H₃₇Rv и CN-40, сопоставимы с таковыми для изониазида (0.1 мкг/мл) – противотуберкулезного препарата первого ряда. Оценка цитотоксичности **21** на мышинных перитонеальных макрофагах основывалась на высвобождении в культуральную среду цитозольного маркера макрофагов – фермента лактатдегидрогеназы, который появляется в супернатантах культур макрофагов вследствие их лизиса. Процент специфического лизиса при концентрациях 20–2.5 мкг/л составил 100–15% соответственно, что свидетельствует о высокой активности тестируемого соединения. Индекс селективности (SI) комплекса **21**, по отношению к *M. tuberculosis* H₃₇Rv и *M. tuberculosis* CN-40 значительно больше 10 (табл. 2). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о перспективности использования полихлорометаллатов дитиокарбаматов золота(III) для создания противотуберкулезных препаратов.

Таблица 2 – Результаты противотуберкулезной активности **21** *in vitro* в отношении *M. tuberculosis* H₃₇Rv и CN-40.

МИК для МБТ H ₃₇ Rv мкг/мл	МИК для МБТ CN-40 мкг/мл	% специфического лизиса макрофагов				IC ₅₀ , мг/л	SI* МБТ H ₃₇ Rv	SI* МБТ CN-40
		20 мкг/л	10 мкг/л	5 мкг/л	2.5 мкг/л			
0.14–0.19	0.11–0.14	99.5±9.4	89.2±8.9	76.6±9.1	15.3±3.4	4	21–28	28–36

МИК – минимальная ингибирующая концентрация;

МБТ – *Mycobacterium tuberculosis*;

* SI = IC₅₀ / МИК.

Метаболическую активность опухолевых культур человека при экспозиции с растворами исследуемых соединений оценивали с применением стандартного колориметрического метода (МТТ-тест), основанного на способности дегидрогеназ живых клеток превращать бледно-желтый водорастворимый 3-(4,5-диметилтиазолин-2)-2,5 дифенилтетразолий бромид (МТТ) в голубые кристаллы формаза, нерастворимые в воде. Нежизнеспособные клетки такой способностью не обладают.

Цитотоксичность соединения **46**, [Au{S₂CN(C₂H₅)₂}₂]₂[AgCl₂]Cl·2H₂O была определена в отношении клеточных линий колоректальной карциномы человека HCT116, аденокарциномы легкого A549 и аденокарциномы молочной железы SKBR3, а соединений [Au{S₂CNR₂}Cl₂] (R = CH₃ (**48**); *iso*-C₃H₇ (**49**)) – в отношении клеток аденокарциномы яичника человека SKOV3 и первичной куль-

туры фибробластов человека линии HDF в качестве неопухолевого контроля. Перспективными считаются препараты, которые вызывают гибель опухолевых клеток при минимальных концентрациях, при этом в меньшей степени нарушая жизнеспособность нормальных клеток.

По результатам, полученным в ходе исследования цитотоксической активности тестируемого соединения **46** в отношении клеточных линий HCT116, A549 и SKBR3 были построены фармакодинамические кривые доза-эффект (рис. 47), а

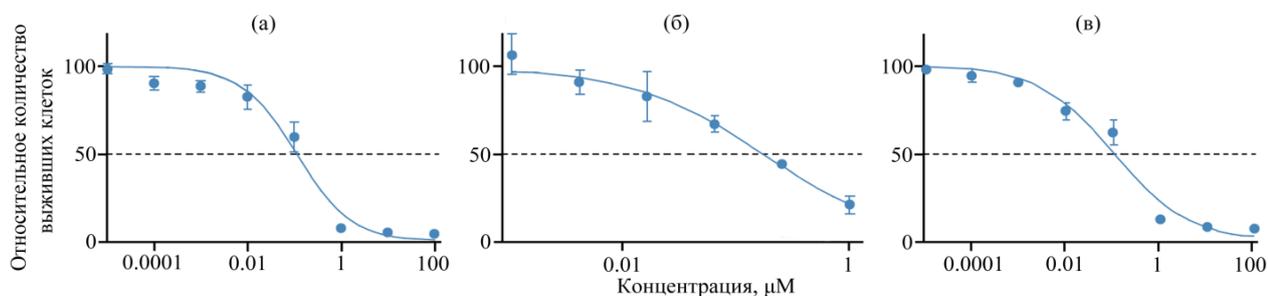


Рисунок 47 – Выживаемость клеток HCT116 (а), A549 (б) и SKBR3 (в), инкубированных с комплексом **46**. Время ко-инкубации 72 ч.

также определены средние значения эффективных концентраций, вызывающие 50% ингибирование выживаемости клеток (IC_{50}) (табл. 3). Цитотоксический эффект соединения **46** имеет выраженный дозозависимый характер: с ростом концентрации комплекса наблюдается уменьшение количества метаболически активных клеток (рис. 47).

Таблица 3 – Значения IC_{50} воздействия комплекса **46** и цисплатина в отношении HCT116, A549, SKBR3 и линии дермальных фибробластов здорового донора HDF

Соединение	IC_{50} (мкмоль/л)			
	HCT116	A549	SKBR3	HDF
$([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]_2[AgCl_2]Cl \cdot 2H_2O)_n$ (46)	0.11 ± 0.02	0.41 ± 0.04	0.11 ± 0.04	0.36 ± 0.13
CP	7.68 ± 0.45	4.99 ± 0.27	7.87 ± 0.57	22.91 ± 1.85

Анализ рассчитанных значений IC_{50} выявил высокий уровень цитотоксической активности комплекса **46** (табл. 3). Данные, представленные в таблице показывают, что соединение **46** проявляет более высокую токсичность в отношении культур HCT116 и SKBR3, чем в отношении A549. Соединение **46** демонстрирует противоопухолевую активность в отношении HCT116 / A549 / SKBR3 в $\sim 70 / 12 / 71$ раз превышающую активность химиотерапевтического препарата цисплатина. (Низкие значения концентрации IC_{50} для линии HDF свидетельствует о токсичности для здоровых фибробластов).

Цитотоксичность соединений **48**, $[Au\{S_2CN(CH_3)_2\}Cl_2]_n$ и **49**, $[Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}Cl_2]$ определена в отношении клеток аденокарциномы яичника человека

SKOV3. Из данных, приведенных в таблице 4 следует, что соединение **48** более токсично для опухолевых клеток, чем для здоровых фибробластов: полумаксимальная ингибирующая концентрация (IC_{50}) для SKOV3 и HDF составляет 0.7 и 1.42 мкмоль/л, соответственно. Соединение **49**, характеризуется повышенной токсичностью не только для опухолевых, но и для здоровых клеток, что существенно усложняет (но не исключает) возможность его использования в терапевтических целях.

Таблица 4 – Дозы (IC_{50}) воздействия комплексов **48**, **49** и цисплатина (CP) на SKOV3 и HDF

Соединение	IC_{50} (мкмоль/л)	
	SKOV3	HDF
$[Au\{S_2CN(CH_3)_2\}Cl_2]$ (48)	0.7	1.42
$[Au\{S_2CN(iso-C_3H_7)_2\}Cl_2]$ (49)	1.56	0.45
CP	6.5	22

В тоже время, соединения **48** и **49** имеют более высокую (в 9.2 и 4.2 раза, соответственно) противоопухолевую активность в отношении клеток аденокарциномы яичника человека SKOV3, чем химиотерапевтический препарат цисплатин (CP). (Как и в случае комплекса **46**, низкие значения концентрации IC_{50} для линии HDF под давлением комплексов **48** и **49**, также свидетельствует о токсичности для здоровых фибробластов и необходимости поиска эффективной концентрации).

ВЫВОДЫ

1. Получен новый класс полихлорометаллатов (Zn^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Au^{3+} , Hg^{2+} , Tl^{3+}) бис(*S,S'*-дитиокарбамато)золота(III), для синтеза которых предложен методический подход, основанный на связывании золота(III) из растворов в твердую фазу диалкил(алкилен)дитиокарбаматами *d*- и *p*- металлов. Препаративно выделено более 40 соединений, которые идентифицированы по данным МАС ЯМР (^{13}C , ^{15}N) и РСА с установлением ЯМР спектральных характеристик, молекулярных и супрамолекулярных структур; термическое поведение изучено методом СТА.

2. Двойные комплексы золота(III)–М (М = Zn^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Tl^{3+}) характеризуются существенно меньшими значениями хим.сдвигов $^{13}C =NC(S)S-$ групп (200.4–188.7 м.д.) в сравнении с исходными дитиокарбаматными комплексами металлов (207.7–199.7 м.д.) и натриевыми солями (208.3–205.2 м.д.), что объясняется локализацией Dtc лигандов во внутренней сфере золота, электронная система которого более эффективно участвует в дополнительном экранировании

обсуждаемых ядер углерода. Полученные данные могут быть использованы для идентификации полихлорометаллатов дитиокарбаматов золота(III) методом CP MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии.

3. Многообразие супрамолекулярных архитектур полученных полихлорометаллатов *bis*(*S,S'*-дитиокарбамато)золота(III), а также разнолигандных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III) обусловлено изомеризацией ионных структурных субъединиц, объединяемых вторичными ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{Ag}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$) и металлофильными ($\text{Au}-\text{Au}$, $\text{Ag}-\text{Ag}$) взаимодействиями, с образованием координационных псевдополимеров типа 1D-цепей, 2D-сеток и 3D-каркасов.

4. Получен и по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N), ИК- спектроскопии, РСА и СТА охарактеризован ряд новых диалкил(алкилен)дитиокарбаматных комплексов ртути(II), в т.ч. образующих полиморфные модификации и обнаруживающих необычное чередование в структуре моноядерных и биядерных молекулярных форм.

5. Разработаны методические приемы получения новых полиядерных разнолигандных комплексов ртути(II), включающих наряду с дитиокарбаматными лигандами анионные лиганды NO_3^- или Cl^- . Полученные соединения, сложно организованные в структурном отношении, детально охарактеризованы по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N), РСА и СТА (в качестве финальных продуктов термоллиза комплексов получены микрокристаллические HgCl_2 и HgS).

6. Получен кристаллический морфолиндитиокарбамат таллия(I) $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$ – первый представитель дитиокарбаматов таллия с 3D-супрамолекулярной структурой, а также *цикло*-гексаметилендитиокарбамат серебра(I) в форме сольватированного шестиядерного кластера состава $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$; для характеристики комплексов использованы методы MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии, РСА и СТА.

7. Установлена высокая биологическая активность полихлорометаллатов *bis*(*S,S'*-дитиокарбамато)золота(III) *in vitro* в отношении штаммов *Mycobacterium smegmatis* и *Mycobacterium tuberculosis* H₃₇Rv и CN-40; на тестовых линиях клеток колоректальной карциномы (HCT116), аденокарциномы легкого (A549), аденокарциномы молочной железы (SKBR3) и аденокарциномы яичника человека (SKOV3) выявлена высокая противораковая активность двойного комплекса $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AgCl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**46**) и разнолигандных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III) состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}_2]$: R = CH_3 (**48**), *iso*- C_3H_7 (**49**).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Loseva O.V., Lutsenko I.A., Rodina T.A., Nelyubina Y.V., Gerasimenko A.V., Bekker O.B., Ivanov A.V., Eremenko I.L. An ionic gold(III)–zinc(II) pseudo-polymeric compound of $[\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_3[\text{ZnCl}_4]_2$: Synthesis, supramolecular architecture and anti-tuberculosis activity // *Polyhedron*. 2022. V. 226. Art. 116097.
2. Loseva O.V., Rodina T.A., Shah F.U., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. Two structural types of dithiocarbamate-chlorido complexes of mercury(II): Preparation, supramolecular self-assembly, solid-state ^{13}C and ^{15}N NMR characterisation and thermal behaviour of pseudo-polymeric compounds of $[\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Hg}_4(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_6][\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ // *Inorg. Chim. Acta*. 2022. V. 533. Art. 120786.
3. Rodina T.A., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. Crystal structure, solid-state ^{13}C and ^{15}N NMR characterisation, chemisorption activity and thermal behavior of new mercury(II) dipropildithiocarbamate: Binuclear, pseudo-binuclear and heteronuclear complexes of $[\text{Hg}_2(\text{PrDtc})_4]$, $[\text{Hg}(\text{PrDtc})_2]_2$ and $[\text{Au}(\text{PrDtc})_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ // *Inorg. Chim. Acta*. 2020. V. 508. Art. 119630.
4. Loseva O.V., Rodina T.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. A new polymorphic modification and chemisorption activity of mercury(II) *N,N*-di-*iso*-propyldithiocarbamate: Synthesis and characterisation of the heteronuclear double complex of $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n$ // *Polyhedron*. 2017. V. 134. P. 238–245.
5. Лосева О.В., Родина Т.А., Герасименко А.В., Иванов А. В. Формы связывания золота(III) биядерным дипропилдителиокарбаматом цинка: супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение ионных комплексов состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$ // *Коорд. химия*. 2023. Т. 49, № 1. С. 13–26.
6. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов М.А., Бредюк О.А., Смоленцев А.И., Иванов А.В. Получение, супрамолекулярная самоорганизация (построение 2D-псевдополимерной архитектуры), СР-МАС ЯМР (^{13}C , ^{15}N) и термическое поведение двойного Au(III)–Hg(II) комплекса состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}^i_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ // *Журн. общей химии*. 2022. Т. 92, № 6. С. 963–972.
7. Луценко И.А., Лосева О.В., Иванов А.В., Мальянц И.А., Шендер В.О., Кискин М.А., Еременко И.Л. Анतिकанцерогенные свойства комплексов Au(III) // *Коорд. химия*. 2022. Т. 48, № 12. С. 739–744.
8. Родина Т.А., Лосева О.В., Иванов А.В. Двойные ди-*изо*-бутилдителиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III)-цинка состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}_2]$: получение, структурная организация, СР-МАС ЯМР ^{13}C и термическое поведение // *Журн. структ. химии*. 2021. Т. 62, № 1. С. 126–140.
9. Корнеева Е.В., Новикова Е.В., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. Связывание золота(III) из растворов кластером $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$: получение, термическое поведение и самоорганизация супрамолекулярной структуры двойного комплек-

са $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_2[AgCl_2]Cl \cdot 2CHCl_3$ (роль вторичных взаимодействий $Au \cdots Cl$, $Ag \cdots S$, $Cl \cdots Cl$) // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 11. С. 707–716.

10. Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А. Хемосорбционный синтез, самоорганизация сложных 2D- и 3D-супрамолекулярных архитектур (роль водородных связей и вторичных взаимодействий $Au \cdots S$, $S \cdots Cl$) и термическое поведение псевдополимерных дибутилдитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III)-ртути(II) // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 9. С. 562–576.

11. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. Псевдополимерный морфолиндитиокарбамат ртути(II), $[Hg\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]_n$: супрамолекулярная структура (роль вторичных связей $Hg \cdots S$), MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) и термическое поведение // Коорд. химия. 2019. Т. 45, № 1. С. 24–31.

12. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Смоленцев А.И., Анцуткин О.Н. Тетраядерные разнолигандные комплексы ртути(II) состава $[Hg_4(S_2CNPt_2)_6(NO_3)_2]$ и $[Hg_4(S_2CNPt_2)_4Cl_4]$: структурная организация, принципы построения супрамолекулярных полимерных цепей, термическое поведение // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2019. № 4. С. 782–792.

13. Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В., Лосева О.В., Новикова Е.В., Иванов М.А. Шестиядерный гексаметилендитиокарбамат серебра(I) кластерного типа, $[Ag_6\{S_2CN(CH_2)_6\}_6] \cdot 2CH_2Cl_2$: получение, молекулярная структура (проявление аргентофильного взаимодействия) и термическое поведение // Журн. общей химии. 2019. Т. 89, № 8. С. 1260–1268.

14. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. Двойные псевдополимерные комплексы золота(III)-ртути(II) состава $[Au(S_2CNR_2)_2]_nX$ [$R_2 = (CH_2)_6, (CH_2)_4O$], включающие анионы ($[HgCl_3]^-$), $[HgCl_4]^{2-}$, $[Hg_2Cl_6]^{2-}$: хемосорбционный синтез, принципы супрамолекулярной самоорганизации и термическое поведение // Журн. общей химии. 2019. Т. 89, № 11. С. 1766–1779.

15. Лосева О.В., Родина Т.А., Анцуткин О.Н., Иванов А.В. Хемосорбционная активность *цикло*-пентаметилендитиокарбамата ртути(II): синтез, строение и термическое поведение комплексов $[Hg_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_4]$ и $[Au_3\{S_2CN(CH_2)_5\}_6][Au\{S_2CN(CH_2)_5\}_2][Hg_2Cl_6]_2$ // Журн. общей химии. 2018. Т. 88, № 12. С. 2024–2033.

16. Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В. Связывание золота(III) из растворов дибутилдитиокарбаматом таллия(I): синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение комплекса состава $([Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2][TlCl_4])_n$ // Журн. общей химии. 2018. Т. 88, № 7. С. 1180–1187.

17. Корнеева Е.В., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. Реакционная способность диэтилдитиокарбамата серебра(I) и ионно-полимерные комплексы $([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2][AgCl_2])_n$ и $([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]_2[AgCl_2]Cl \cdot 2H_2O)_n$: получение, супрамолекулярные структуры и термическое поведение // Журн. общей химии. 2018. Т. 88, № 8. С. 1361–1370.

18. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Луценко И.А., Корнеева Е.В., Герасименко А.В., Смоленцев А.И. Разнолигандные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III), $[Au(S_2CNR_2)Cl_2]$ ($R = CH_3, \text{изо-}C_3H_7$; $R_2 = (CH_2)_6$): получение, супрамолекулярная структура и термическое поведение // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 5. С. 303–311.

19. Лосева О.В., Родина Т.А., Герасименко А.В., Иванов А.В. Принципы формирования супрамолекулярных полимерных цепочек в гетероядерных комплексах золота(III)-железа(III) состава $([Au(S_2CNR_2)_2][FeCl_4])_n$ ($R = C_3H_7, \text{изо-}C_3H_7$): хемосорбционный синтез, структурная организация, термическое поведение // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 5. С. 290–300.

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

21. Бредюк О.А., Лосева О.В., Иванов А.В., Говда В., Анцуткин О.Н. 3D-Полимерный морфолиндитиокарбамат таллия(I), $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]_n$ и его способность к связыванию золота(III) из растворов: хемосорбционный синтез гетероядерного комплекса золота(III)-таллия(III) ионного типа, $([Au\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2][TlCl_4])_n$ и роль вторичных взаимодействий $Tl \cdots O$, $Tl \cdots S$ и $Au \cdots S$ в их супрамолекулярной самоорганизации, MAS ЯМР ^{13}C и термическое поведение // Коорд. химия. 2017. Т. 43, № 10. С. 602–616.

22. Лосева О.В., Родина Т.А., Смоленцев А.И., Иванов А.В. Синтез, супрамолекулярная структура и термическое поведение гетероядерных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III)-ртути(II), $[Au\{S_2CN(CH_3)_2\}_2][HgCl_4]$ и $([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2][Hg_2Cl_6] \cdot OC(CH_3)_2)_n$, по данным MAS ЯМР ^{13}C , РСА и СТА // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 11. С. 683–693.

23. 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 $([NH_2(C_4H_9)_2][Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2][ZnCl_4]_2)_n$ // Журн. структ. химии. 2016. Т. 57, № 1. С. 151–159.

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

25. Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В., Анцуткин О.Н. Синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетероядерных комплексов золота(III)-таллия(III) состава $([Au\{S_2CN(CH_3)_2\}_2][TlCl_4])_2$ и $([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2][TlCl_4])_n$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 6. С. 792–802.

26. Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В., Родина Т.А. Форма хемосорбцион-

ного связывания золота(III) из растворов ди-*изо*-бутилдитиокарбаматом таллия(I): супрамолекулярная структура и термическое поведение полимерного комплекса золота(III)-таллия(III) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{TiCl}_4]_n$ // Коорд. химия. 2015. Т. 41, № 2. С. 107–116.

27. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. Индивидуальные формы связывания золота(III) из растворов *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбаматом 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 $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]_2)_n$ // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 3. С. 356–366.

28. Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. 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 $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4] - \text{Au}^{3+} / 2\text{M HCl}$ // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 8. С. 1028–1037.

29. Лосева О.В., Родина Т.А., Смоленцев А.И., Иванов А.В. Получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетерополиядерного комплекса $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4][\text{ZnCl}_4]_2)_n$ // Журн. структ. химии. 2014. Т. 55, № 5. С. 941–949.

30. Лосева О.В., Иванов А.В. Взаимодействие биядерного диэтилдитиокарбамата цинка с $\text{H}[\text{AuCl}_4] / 2\text{M HCl}$: получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетерополиядерного комплекса состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{ZnCl}_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CHCl}_3)_n$ // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59, № 12. С. 1737–1746.

31. Иванов А.В., Родина Т.А., Лосева О.В. Полимерные комплексы состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ как индивидуальные формы связывания золота(III) в хемосорбционной системе $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4] - [\text{AuCl}_4]^- / 2\text{M HCl}$: супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 12. С. 707–716.

32. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. Форма связывания золота(III) в хемосорбционной системе $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4] - [\text{AuCl}_4]^- / 2\text{M HCl}$: супрамолекулярная структура и термическое поведение гетерополиядерного комплекса состава $(\text{H}_3\text{O}[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_6][\text{ZnCl}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ // Коорд. химия. 2013. Т. 39, № 6. С. 361–369.

33. Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Индивидуальные формы связывания золота(III) из растворов диметилдитиокарбаматом цинка: 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 // Докл. Акад. наук. 2013. Т. 452, № 4. С. 401–407.

Подписано в печать 02.11.2023 г.
Формат 60x84/16. Бумага писчая. Ус.печ.л. 3,02.
Тираж 100 экз. Заказ № 1469. ООО «Типография», ИНН 2801145234
675000, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 55,
Тел.: (416-2) 21-40-83,54-72-34, e-mail:amurtipograf@yandex.ru