

РОДИНА ТАТЬЯНА АНДРЕЕВНА

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ d^8-d^{10} -МЕТАЛЛОВ
С ДИТИОЛИГАНДАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, ПРИНЦИПЫ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Владивосток – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования
Амурский государственный университет

Научный консультант:

Иванов Александр Васильевич

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

Официальные оппоненты:

Воронов Владимир Кириллович

доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ
ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский
технический университет

Сараев Виталий Васильевич

доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВПО Иркутский государственный университет

Конченко Сергей Николаевич

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится «___» апреля 2016 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 005.020.01
в Институте химии ДВО РАН
по адресу: 690022, г. Владивосток,
проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО
РАН.

Копии отзывов на автореферат просьба высылать по электронной почте
brovkina@ich.dvo.ru

Автореферат разослан «___» марта 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Ольга Владимировна Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Координационные соединения металлов с серосодержащими органическими реагентами широко применяются в различных областях практической деятельности. Металлохелаты с дитиолигандами (дитиокарбаматами и дитиофосфатами) используются в аналитической химии и химической технологии для разделения и очистки веществ; в медицине – в качестве эффективных радиопротекторов и веществ с противоопухолевой активностью; в сельском хозяйстве – в качестве пестицидов и стимуляторов роста растений. Дитиореагенты и их производные незаменимы в технологических процессах флотационного обогащения сульфидных руд цветных металлов (как коллективные и селективные реагенты-собиратели), производстве резины (вулканизация каучуков), в качестве присадок к смазочным маслам и т.д. Многие хелаты металлов с дитиолатными анионами и разнолигандные координационные соединения на их основе, характеризующиеся высокой молекулярной летучестью при пониженных давлениях, являются технологичными прекурсорами при получении наноразмерных порошков и пленочных сульфидов металлов (с полупроводниковыми и люминесцентными свойствами) методом газофазного химического осаждения. Получение, исследование структурной организации и физико-химических свойств новых координационных соединений металлов с дитиолигандами важно также и в чисто научном аспекте. Частичная координационная ненасыщенность металла-комплексобразователя в обсуждаемых соединениях определяет возможность дополнительного связывания ими органических молекул за счет донорно-акцепторного взаимодействия. В результате такого связывания образуются комплексы с супрамолекулярным типом структуры. В составе координационных соединений дитиолиганды способны выполнять различные структурные функции: монодентатную, бидентатно-терминальную, мостиковую и смешанную (терминально-мостиковую), что определяет структурное многообразие образующихся моно-, би-, три-, тетра-, гекса- и, в общем случае, полиядерных комплексов. Именно с этим связан не ослабевающий на протяжении уже более ста лет интерес к изучению геометрического и электронного строения, а также физико-химических свойств хелатных комплексов металлов с дитиолигандами. Нужно отметить, что особенности

молекулярной структуры и физико-химических свойств обсуждаемых соединений определяются не только химической природой металла-комплексообразователя, но и типом заместителей, входящих в состав лигандов. Поэтому синтез новых диалкилдитиокарбаматных и диалкилдитиофосфатных комплексов переходных и пост-переходных металлов, исследование их структурной организации и физико-химических свойств является одним из актуальных направлений развития современной координационной химии.

Цель работы заключалась в разработке методов синтеза, установлении структурной организации (молекулярный и супрамолекулярный уровень) и физико-химических свойств новых поли- и гетерополиядерных дитиокарбаматных и дитиофосфатных комплексов переходных и пост-переходных металлов; в выявлении химических свойств полученных соединений в реакциях аддуктообразования с органическими N-донорными основаниями (включая процессы сольватации) и хемосорбционного взаимодействия с растворами золота(III); в установлении роли поли(гетерополи)ядерного комплексообразования, вторичных и ауорофильных связей в процессах самоорганизации химических систем и изыскании эффективных комплексов-хемосорбентов со свойствами концентраторов золота из растворов.

Цель исследования предопределила **постановку следующих задач:**

- синтез новых дитиофосфатных комплексов Au(I), Pt(II), Zn, Tl(I) моно-, би-, тетра- и полиядерного строения, включающих лиганды с различными структурными функциями (терминальной, мостиковой и смешанной); исследование их строения, спектральных и термических свойств по данным РСА, мультиядерной (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) MAS ЯМР спектроскопии и СТА; выявление характера зависимости параметров анизотропии химического сдвига ^{31}P от структурной функции дитиофосфатных лигандов;
- установление строения структурно-неоднородных систем диалкилдитиокарбаматов Zn, Cd, Hg(II) методом ЭПР (при использовании в качестве зондирующих частиц $^{63}\text{Cu}^{2+}$ и $^{65}\text{Cu}^{2+}$) с идентификацией образующихся поли(гетерополи)ядерных комплексов по данным ЭПР;
- установление структурной организации и физико-химических свойств полиядерных комплексов меди(II), таллия(I) и меди(II)-таллия(I) с циклически-

ми дитиокарбаматными лигандами;

- синтез новых разнолигандных дитиокарбаматных комплексов меди(II), цинка и кадмия с симметрично замещенными диалкиламинами, NHR_2 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$) и циклическими основаниями (пиридином, пиперидином и морфолином) и их сольватов; установление строения, спектральных характеристик и термического поведения полученных соединений по данным РСА, ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd) и термического анализа;

- разработка концептуальных основ отнесения резонансных сигналов ^{31}P , ^{13}C и ^{15}N дитиофосфатных и дитиокарбаматных групп в спектрах MAS ЯМР к структурным положениям соответствующих атомов в разрешенных молекулярных структурах новых комплексов;

- разработка физико-химических и методических основ направленного синтеза гетерополиядерных комплексов кадмия-золота(III) и полиядерных комплексов золота(III) при хемосорбционном взаимодействии диалкилдитиокарбаматов кадмия с растворами Au^{3+} в кислых средах; идентификация и препаративное выделение индивидуальных форм связывания золота: структурная организация и MAS ЯМР (^{13}C , ^{113}Cd) спектральные характеристики соединений, сформированных в хемосорбционных системах; выявление оптимальных условий регенерации связанного золота.

При выполнении работы в качестве базовых методов исследования применяли: ЭПР (с использованием приема магнитного разбавления изотопно-замещенных комплексов меди(II) [$^{63}\text{Cu} - 99.3$ ат.% и $^{65}\text{Cu} - 99.2$ ат.%]), ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе (MAS ЯМР) на ядрах ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt (с природным содержанием нуклидов), рентгеноструктурный анализ и синхронный термический анализ (СТА). Последний включает одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Компьютерное моделирование спектров ЭПР проводилось во втором приближении теории возмущений с использованием программы WIN-EPR SimFonia, версия 1.2 (программный продукт компании Bruker). Для уточнения значений хим. сдвигов и соотношения интенсивностей перекрывающихся резонансных сигналов в спектрах ЯМР использовали пофрагментное математическое моделирование (программа 'Spinsight'),

учитывающее положение и ширину линий, а также вклад лоренцевой и гауссовой составляющих в их форму. Значения анизотропии хим. сдвигов ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt ($\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$) и параметров асимметрии тензора хим. сдвигов $\{\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})\}$ были получены из диаграмм χ^2 -статистики, построение которых основывалось на количественном анализе соотношений интегральных интенсивностей «сайдбэндов» (посторонних от вращения) в полных MAS ЯМР спектрах, записанных на различных скоростях вращения образцов (для расчетов использовали программу «Mathematica»).

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

- гетерогенные системы состава $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4] - \text{H}[\text{AuCl}_4]/2\text{M HCl}$ характеризуются хемосорбционным связыванием золота из растворов (с частичным ионным обменом), в результате которого последовательно образуются два типа индивидуальных форм связывания золота(III): гетерополиядерные соединения золота(III)–кадмия и полиядерные соединения золота(III). Невалентные вторичные взаимодействия ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$) и ауروفильные связи ($\text{Au}\cdots\text{Au}$) определяют сложный характер супрамолекулярной самоорганизации и структурное многообразие образующихся соединений;

- по данным MAS ЯМР ^{31}P спектроскопии и РСА для $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ и $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]_n$ установлена возможность образования двух кристаллических модификаций; структурно охарактеризован N,N-циклогексаметилендитиокарбамат меди(II), являющийся первым представителем дитиокарбаматных комплексов меди(II) с необычным типом структурной организации за счет проявления координационной полимерии;

- по данным ЭПР идентифицирована изотопно-замещенная β -форма трехядерного медно(II)-таллиевого(I) комплекса состава $[\text{}^{63/65}\text{CuTi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$, полученного хемосорбционным связыванием ионов Cu^{2+} полимерным $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$, включая расчет спиновой плотности на атомах таллия и установление характера ее распределения по АО таллия;

- в магнитноразбавленных структурно-неоднородных системах дитиокарбаматных комплексов типа $[\text{Cu(II)-M(II)-Dtc}]$ (Zn , Cd , Hg) установлено образование гетерополиядерных соединений общего состава $[\text{M}_2(\text{Dtc})_4 \cdot n\text{M}(\text{Dtc})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}$, Cd , Hg , $^{63/65}\text{Cu}$; $n = 1-4$);

- для O,O'-диалкилдитиофосфатных лигандов, отличающихся структурными функциями, установлен различный характер анизотропии хим. сдвига ^{31}P , что позволяет проводить отнесение резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора в разрешенных структурах DtpH комплексов. Показано, что, вне зависимости от химической природы металла, мостиковые лиганды характеризуются отрицательным значением δ_{aniso} , при этом модуль $|\delta_{aniso}|$ коррелирует с величиной валентного угла S–P–S: большему углу S–P–S соответствует большее значение $|\delta_{aniso}|$;

- абсорбция N-донорных органических оснований из газовой фазы кристаллическими порошками комплексов состава $[\text{M}_2(\text{Dtc})_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, ^{63/65}\text{Cu}$) приводит к диссоциации биядерных молекул с образованием межмолекулярных комплексов (аддуктов) состава $[\text{M}(\text{B})(\text{Dtc})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, ^{63/65}\text{Cu}$; $\text{B} = \text{NHR}_2, \text{Py}, \text{Mf}, \text{Pip}$). Геометрия полиэдров металлов в аддуктах промежуточна между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой, а основное состояние неспаренного электрона меди(II) является результатом комбинации $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбиталей; по данным ЭПР и MAS ЯМР ($^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$) спектроскопии обнаружена способность аддуктов $[\text{M}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]$ и $[\text{M}(\text{Pip})(\text{MDtc})_2]$ к образованию двух изомерных молекулярных форм;

- сольватация кристаллических аддуктов сопровождается их структурной реорганизацией на локальном, молекулярном и надмолекулярном уровнях с образованием сольватов состава $[\text{M}(\text{B})(\text{Dtc})_2] \cdot \text{L}$ ($\text{M} = ^{63/65}\text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{B} = \text{Py}, \text{Mf}, \text{Pip}$; $\text{Dtc} = \text{MDtc}, \text{EDtc}, \text{MfDtc}$; $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6, 2\text{CCl}_4, 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, \text{Mf}$); кристаллические решетки последних характеризует наличие системы упорядоченных каналов, заселенных внешнесферными сольватными молекулами (что соответствует идентификационным критериям структур типа решетчатых клатратов).

Практическая значимость результатов работы для координационной химии и ЯМР спектроскопии заключается в том, что:

- разработаны методические приемы одностадийного хемосорбционного синтеза полиядерных и гетерополиядерных комплексов золота(III), золота(III)–кадмия и меди(II)–таллия(I), основанного на взаимодействии свежесажженных дитиокарбаматов соответствующих металлов с ионами меди(II) и золота(III) в растворах;

- предложен способ получения аддуктов, основанный на количественной абсорбции оснований из газовой фазы кристаллическими порошками дитиокарбаматных комплексов;

- разработаны методические приемы получения модельных магнитно-разбавленных систем типа $\text{Cu(II)}/[\text{Ni(II)-M(II)-Dtc}]$ ($M = \text{Zn, Cd, Hg}$), адекватно отражающих особенности структурной организации структурно-неоднородных дитиокарбаматных комплексов; найдены условия направленного проведения структурной реорганизации систем дитиокарбаматных комплексов на различных уровнях;

- синтезировано и детально охарактеризовано более 50 новых дитиокарбаматных и дитиофосфатных комплексов, включая полиядерные и гетерополиядерные соединения, межмолекулярные комплексы (аддукты) и сольваты; данные РСА для 32 новых соединений включены в структурную базу данных Кембриджского университета;

- для диалкилдитиокарбаматных комплексов кадмия установлена высокая эффективность связывания золота(III) из кислых ($2M \text{ HCl}$) растворов в широком интервале концентраций; среди дитиокарбаматов кадмия обнаружены комплексы, $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$), связывание которыми золота(III) из растворов протекает специфически и формально сводится к присоединению двух молекул AuCl_3 каждой биядерной молекулой (без выхода кадмия в раствор);

- из анализа значений δ_{aniso} и η выявлен различный характер анизотропии хим. сдвигов ^{31}P O,O'-диалкилдитиофосфатных лигандов, выполняющих в составе комплексов различные структурные функции; установлено, что вне зависимости от химической природы комплексообразователя, δ_{aniso} мостиковых лигандов всегда имеет отрицательный знак (то есть, тензор хим.сдвига ^{31}P отвечает условию $\delta_{zz} < \delta_{yy}, \delta_{xx}$). При этом в области отрицательных значений существует симбатная зависимость между $|\delta_{aniso}|$ и значением валентного угла S–P–S: большему углу S–P–S соответствует большее значение $|\delta_{aniso}|$.

- в экспериментальных MAS ЯМР спектрах изученных комплексов выполнено отнесение резонансных сигналов ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P (дитиокарбаматных групп и дитиофосфатных групп) к структурным положениям соответствующих атомов в разрешенных молекулярных структурах; систематизированные хим.

сдвиги ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt полученных соединений могут быть использованы при идентификации координационных соединений;

- для гетерополиядерных комплексов меди(II)-таллия(I) выполнен расчет спиновой плотности на атомах таллия и установлен характер ее распределения по АО таллия.

На защиту выносятся:

- синтез и структурная организация новых дитиофосфатных комплексов золота(I), платины(II), таллия(I), цинка и дитиокарбаматных комплексов золота(III), золота(III)-кадмия, меди(II), таллия(I), меди(II)-таллия(I); ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt) спектральные и термические исследования полученных соединений;

- совокупность данных ЭПР и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии об особенностях структурной организации систем дитиокарбаматных комплексов типа $\text{Cu(II)/[Ni(II)-M(II)-Dtc]}$ ($\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$), моделирующих структурную неоднородность;

- закономерности хемосорбционного взаимодействия дитиокарбаматов кадмия с растворами золота(III) в 2М HCl, обуславливающие формирование двух типов индивидуальных форм его связывания: гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия и полиядерных соединений золота(III) молекулярного и ионного строения;

- принципы самоорганизации супрамолекулярных структур комплексов золота(III) и золота(III)-кадмия, основанные на проявлении специфических вторичных взаимодействий невалентного типа ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ и $\text{Au}\cdots\text{Au}$) между структурными субъединицами, роль которых выполняют изомерные комплексные катионы (моно- и биядерные), комплексные анионы, комплексные молекулы и полимерные цепи;

- зависимость характера анизотропии хим. сдвига ^{31}P дитиофосфатных лигандов от их структурной функции (при соответствии большей величины $|\delta_{aniso}|$ большему значению валентного угла S-P-S мостиковых лигандов в области отрицательных значение δ_{aniso}), что позволяет выполнять отнесение сигналов ЯМР ^{31}P к структурным положениям соответствующих атомов фосфора в разрешенных структурах дитиофосфатных комплексов;

- закономерности структурной реорганизации дитиокарбаматных комплексов (на локальном, молекулярном, надмолекулярном уровнях) в процессах хемосорбционного связывания N-донорных органических оснований из газовой фазы (аддуктообразование) и сольватации.

Личный вклад автора.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, выборе экспериментальных подходов и методов исследования, синтезе координационных соединений; исследовании их строения и спектральных свойств методом ЭПР; в моделировании экспериментальных спектров ЭПР; интерпретации спектров ЯМР, обработке полученных данных, обобщении результатов и подготовке статей. Экспериментальная часть исследования выполнена при участии к.х.н. А.В. Герасименко (РСА), проф. О.Н. Анцуткина и проф. В. Форшлинга (MAS ЯМР спектроскопия), к.г.-м.н. Лосевой О.В. и к.х.н. Заевой А.С. (СТА).

Совокупность полученных автором результатов является значительным вкладом в перспективные научные направления разработки физико-химических основ концентрирования благородных металлов из технологических растворов с изысканием новых высокоэффективных хемосорбентов, а также развития методов синтеза полифункциональных материалов и хемосорбционного синтеза новых веществ.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на I Азиатско-Тихоокеанском Международном симпозиуме по ЭПР спектроскопии (Гонконг, 1997); XXIX Международной конференции по экспериментальной ядерному магнитному резонансу (Калифорния, 1998); XVIII, XX, XXIII–XXVI Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Москва, 1996; Ростов-на-Дону, 2001; Одесса, 2007; Санкт-Петербург, 2009; Суздаль, 2011; Казань, 2014); II Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2000); II и III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008; 2010); II Международном конгрессе «Цветные металлы Сибири – 2010» (Красноярск, 2010); VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер – 2012» (Новосибирск, 2012); IX–XI Всероссийских конференциях с междуна-

родным участием «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2012, 2013, 2014), III Всероссийской конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2014).

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ФГБОУ ВПО АмГУ, при финансовой поддержке РФФИ–ДВО РАН (2006–2007 гг., проект № 06–03–96009), РФФИ (2008–2010 гг., проект № 08–03–00068), Президиума РАН (2012–2014 гг., проект № 12–I–П8–01), Президиума ДВО РАН (2012–2014 гг., проект № 12–III–А–04–040; 2015–2017 гг., проект № 15–I–3–001), Министерства образования и науки РФ (2014–2016 гг., проект № 1452.2014/9) и др.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 60 публикациях, в том числе в 1 монографии, 38 статьях (из них 31 – в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах из списка ВАК РФ), 21 статье и тезисах докладов в сборниках материалов международных конференций и симпозиумов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, включающего 362 источника, и приложения; изложена на 360 страницах, содержит 117 рисунков, 35 таблиц в тексте и 46 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 периодической научной литературы по данным рентгеноструктурного анализа для координационных соединений металлов с серосодержащими лигандами. Проведен анализ работ, посвященных исследованию методом спектроскопии ЭПР полиядерных и гетерополиядерных комплексов с дитиолигандами, а также вопросам исследования процессов их аддуктообразования и сольватации. По результатам литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе приведены используемые реагенты, методики синтеза координационных соединений (включая изотопно-замещенные и магнитноразбавленные), условия проведения ЭПР и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt)

спектральных измерений, дифрактометрических экспериментов и синхронного термического анализа.

В третьей главе, по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии исследованы O,O'-дитиофосфатные комплексы платины(II), цинка, таллия(I), золота(I), включающие лиганды с различными структурными функциями. Систематизированы значения изотропных химических сдвигов ^{31}P и параметры анизотропии хим. сдвига ^{31}P (δ_{aniso} и η) для дитиофосфатных комплексов платины, никеля, цинка, кадмия, свинца, таллия, золота, установлена зависимость параметра анизотропии химического сдвига ^{31}P (δ_{aniso}) от величины угла SPS.

Большинство известных к настоящему времени O,O'-диалкилдитиофосфатных комплексов платины представляют собой жидкие или маслообразные вещества. Структурно охарактеризованы лишь три кристаллических соединения. Новые представители кристаллических дитиофосфатов платины(II), $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-втор-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (соединение I) и $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (соединение II), были получены и исследованы методами PCA и MAS ЯМР спектроскопии на ядрах ^{13}C , ^{31}P и ^{195}Pt .

Присутствие единственного сигнала в центре тяжести MAS ЯМР ^{31}P спектров свидетельствует о структурной равноценности DtpH групп в составе каждого из окристаллизованных из органических растворителей комплексов I и II. Данные ЯМР ^{31}P для ди-втор-бутилдитиофосфатного комплекса позволили обнаружить спектральную неидентичность образцов, осажденных из водной фазы (Ia) и полученных кристаллизацией из этанола (Ib) (рисунок 1).

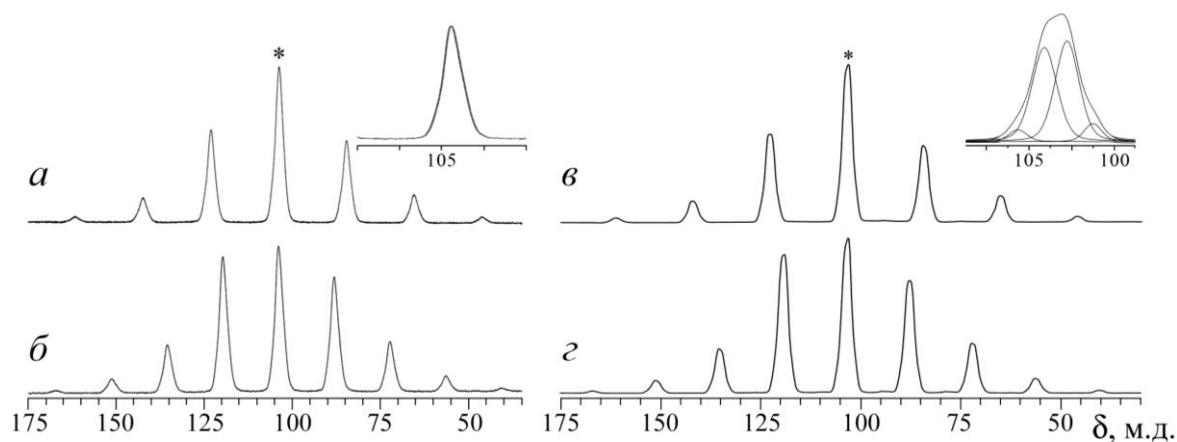


Рисунок 1 – Спектры MAS ЯМР ^{31}P $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$, перекристаллизованного из этанола (а, б) и осажденного из водной фазы (в, г). Частота вращения образцов: 2.8 (а, в) и 2.3 кГц (б, г). Сигналы в центре тяжести спектров отмечены звездочками

Математическим моделированием установлено, что спектр ЯМР первого образца представляет собой суперпозицию двух резонансных сигналов равной интенсивности. Хим. сдвиг менее экранированного ядра ^{31}P совпадает со значением хим. сдвига кристаллического образца, полученного из этанольного раствора. Наличие второго резонансного сигнала указывает на существование второй формы комплекса $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-втор-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$, которая необратимо переходит в первую при кристаллизации из этанола.

Центральная часть MAS ЯМР ^{31}P спектра ди-*изо*-бутилдитиофосфатного комплекса представляет собой триплет с соотношением интегральных интенсивностей 1:4:1 (рисунок 2а). Поскольку в состав природной платины входит нуклид ^{195}Pt с ядерным спином $I = 1/2$, наблюдаемые сателлитные компоненты являются результатом спин-спинового взаимодействия ядра ^{31}P с ^{195}Pt . Относительные интегральные интенсивности компонент триплета хорошо согласуются с природным содержанием нуклида ^{195}Pt (33.832 ат.%).

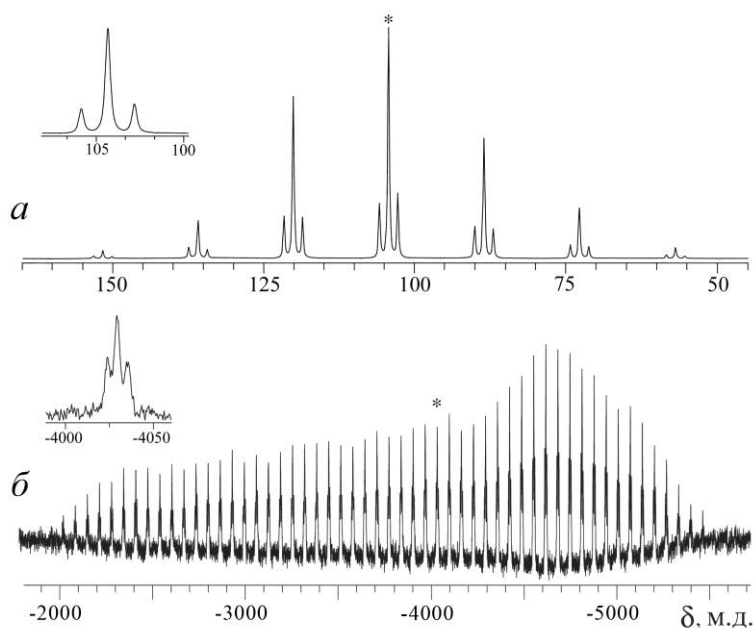


Рисунок 2 – Спектры MAS ЯМР ^{31}P (а) и ^{195}Pt (б) комплекса состава $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$.

Число накоплений/ частота вращения образцов (в кГц): 32/2.3 (а), 8556/5.0 (б).

Сигналы в центре тяжести спектров отмечены звездочками

В спектре ди-*втор*-бутилдитиофосфатного комплекса, ожидаемая мультиплетная структура сигнала ^{31}P скрыта значительной шириной линии. Обсуждаемый сигнал ^{31}P уширен примерно в 9 раз, в сравнении со спектром ди-*изо*-бутилдитиофосфата платины(II). Такая необычно большая ширина линии объясняется присутствием двух хиральных центров $-\text{OC}^*\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ в ди-*втор*-

бутилдитиофосфатном лиганде. Поскольку лиганд не является стереоспецифическим, образующийся комплекс платины теоретически должен быть представлен набором из шести оптических изомеров: (*ll*)–(*ll*) (6.25%), (*ll*)–(*ld*) (25.0%), (*ll*)–(*dd*) (12.5%), (*ld*)–(*ld*) (25.0%), (*ld*)–(*dd*) (25.0%) и (*dd*)–(*dd*) (6.25%), присутствие которых и приводит к наблюдаемой дисперсии хим. сдвига.

Для количественной характеристики анизотропии хим. сдвига ^{31}P выполнено построение диаграмм χ^2 -статистики как функции анизотропии хим. сдвига и параметра асимметрии. Значения последнего $\eta = 0.89$ (*Ib*), 0.85 (*Ia*) и 0.73 (*II*) свидетельствуют о преимущественно ромбическом характере тензора хим. сдвига ^{31}P .

Форма полного MAS ЯМР ^{195}Pt спектра ди-*изо*-бутилдитиофосфатного комплекса соответствует аксиально-симметричному тензору хим. сдвига ^{195}Pt и согласуется с представлением о формировании платиной плоско-тетрагональных хромофоров $[\text{PtS}_4]$ (рисунок 2б). Триплетная структура (1:2:1) резонансного сигнала в центре тяжести MAS ЯМР спектра объясняется проявлением ССВ ^{195}Pt с ядрами ^{31}P двух структурно-эквивалентных Dtpf лигандов.

Для проверки выводов, сделанных по данным гетероядерной MAS ЯМР спектроскопии, структуры моноядерных дитиофосфатов платины(II) были разрешены прямым методом РСА. Центросимметричные молекулы комплексов обнаруживают значительное структурное подобие (рисунок 3).

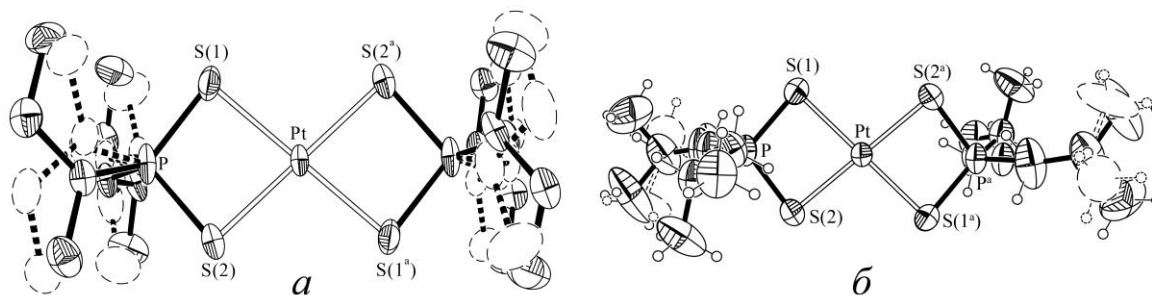


Рисунок 3 – Молекулярные структуры комплексов *Ib*, $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (*a*) и *II*, $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (*б*) (эллипсоиды 50% вероятности)

Атомы платины S,S'–бидентатно координируют по два Dtpf лиганда, что приводит к формированию четырехчленных хелатных циклов $[\text{PtS}_2\text{P}]$ с общим атомом платины. Малые размеры металлоциклов иллюстрируются необычно короткими межатомными расстояниями Pt...P (2.983 (*Ib*) и 2.964 (*II*) Å) и S...S (3.088 (*Ib*) и 3.104 (*II*) Å) в сравнении с суммами ван-дер-Ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.55 Å и 3.60 Å. Поэтому позиции атомов плати-

ны и фосфора в хелатных циклах оказываются существенно сближенными, что является следствием прямого *транс*-аннулярного взаимодействия между ними. Плоскостная конфигурация хромофоров [PtS₄] в структурах полученных комплексов обусловлена *dsp*²-гибридным состоянием платины(II).

При одинаковом типе структуры комплексы платины обнаруживают и сходный характер протекания термической деструкции с тонкодисперсным *бис*-(дитио-*мета*-фосфатом)платины(II), [Pt(S₂PO)₂] в качестве промежуточного продукта. Однако основным конечным продуктом термолиза может быть как сульфид платины (для II), так и металлическая платина (для I).

Значительно более сложный MAS ЯМР ³¹P спектр ди-*изо*-пропилдитиофосфатного комплекса цинка (соединение III) представлен шестью равноинтенсивными резонансными сигналами мостиковых дитиофосфатных лигандов (рисунок 4а). Параметры анизотропии хим. сдвигов ³¹P всех шести дитиофосфатных групп качественно очень близки: во всех случаях δ_{aniso} имеет отрицательный знак, а значения η , лежащие в диапазоне 0.62–0.85, отражают преобладающий вклад ромбической составляющей в тензоры хим. сдвига ³¹P.

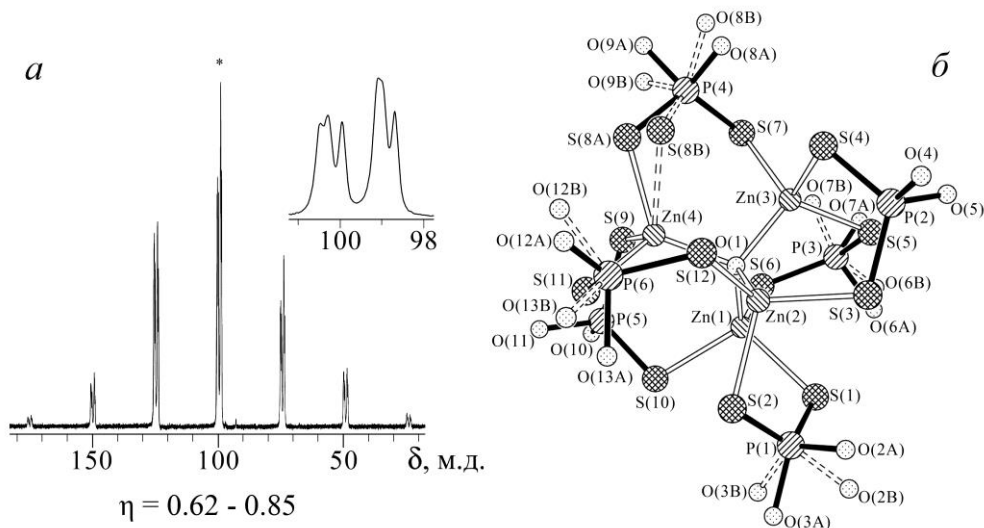


Рисунок 4 – Спектр MAS ЯМР ³¹P (а) и строение тетраядерной молекулы (б) комплекса III, [Zn₄O{S₂P(O-*iso*-C₃H₇)₂}₆]

В структуре тетраядерного ди-*изо*-пропилдитиофосфата цинка шесть неэквивалентных DtpH лигандов объединяют пары соседних металлических атомов, с формированием шестичленных металлоциклов [OZn₂S₂P], стабилизированных в «твист»-конфигурации (рисунок 4б). Каждый атом цинка координирует три атома серы трех различных DtpH групп. Дополнительная стабилизация

тетраэдрического металлоостова молекулы достигается при участии центрально координированного атома кислорода в связывании всех четырех атомов цинка. Значения валентных углов свидетельствуют о нахождении атомов цинка и центрально координированного атома кислорода в sp^3 -гибридном состоянии.

Для дитиофосфатных комплексов таллия(I) характерен полимерный тип структуры: для ди-цикло-гексилдитиофосфата таллия(I) были препаративно выделены две кристаллические модификации и охарактеризованы методом MAS ЯМР ^{31}P спектроскопии. В центре тяжести MAS ЯМР ^{31}P спектров обеих модификаций присутствуют единственные резонансные сигналы (рисунки 5а, б). Для обсуждаемых соединений форма полных MAS ЯМР ^{31}P спектров отражает тензоры хим. сдвига ^{31}P Dtpf групп промежуточные между ромбическими и аксиально-симметричными. Однако для 'а' преобладает вклад ромбической составляющей, тогда как в случае 'б' тензор близок к аксиально-симметричному. Одинаковая направленность MAS спектров, соответствующая, как и в случае соединения цинка, отрицательному знаку δ_{aniso} , отражает одинаковый способ их координации. Для проверки этого заключения структура модификации, окристаллизованной из ацетона, была установлена методом РСА.

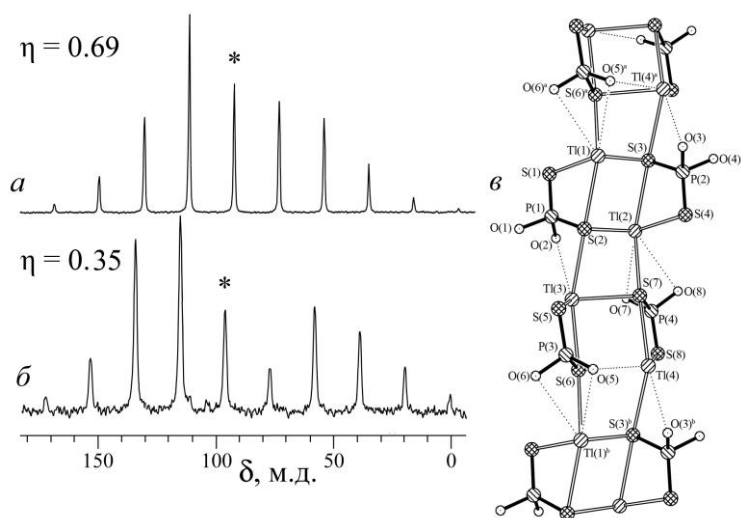


Рисунок 5 – Спектры MAS ЯМР ^{31}P двух модификаций $[\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$: IVa – осажженной из водной фазы (а) и IVb – перекристаллизованной из ацетона (б). Фрагмент полимерной цепочечной структуры IVb (в)

Основной структурной единицей комплекса являются нецентросимметричные биядерные молекулы: далее молекулы «А» и «В» (рисунок 5в). Каждый из атомов таллия S,S'-бидентатно координирует одну из дитиофосфатных групп и дополнительно один из атомов серы соседней Dtpf группы. Характер структурных различий между димерами «А» и «В» позволяют классифицировать их как конформационные изомеры. В связи с невысоким КЧ таллия, их дальней-

шее координационное насыщение достигается за счет дополнительного связывания атомов серы соседних биядерных молекул. Каждый биядерный фрагмент объединяется с двумя соседними парами дополнительных связей Pt-S , в результате формируются зигзагообразные полимерные цепи с чередованием по их длине димеров «А» и «В».

O,O' -Диалкилдитиофосфаты золота(I) представляют интерес в связи с необычным типом полимерных структур, в формировании которых преобладающую роль играет межмолекулярное ауофильное взаимодействие $\text{Au}\cdots\text{Au}$. Последнее обуславливает люминесцентные свойства обсуждаемых соединений, которые потенциально можно использовать в качестве сенсоров летучих химических агентов. Были получены новые полимерные дитиофосфаты золота(I), $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ (V) и $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ (VI), спектрально и структурно охарактеризованные по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) и РСА.

Единственный резонансный сигнал ($\delta_{\text{iso}} = 103.4$ м.д.) в центре тяжести спектра MAS ЯМР ^{31}P соединения V (рисунки бa, бб) свидетельствует об эквивалентности структурных положений атомов фосфора в составе $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$. В спектре VI наблюдаются два резонансных сигнала ($\delta_{\text{iso}} = 104.1$ и 104.8 м.д.), компьютерное моделирование которых позволило выявить их более сложную структуру (рисунки бв, бз).

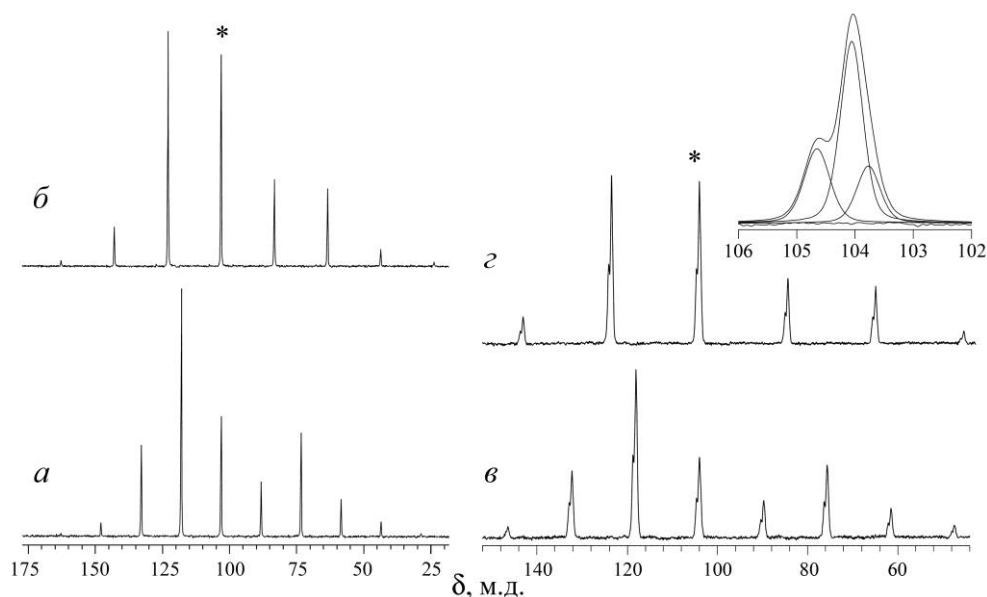


Рисунок 6 – Спектры MAS ЯМР ^{31}P комплексов V (a, б) и VI (в, з) при скоростях вращения образцов: 2.2 (a), 2.9 (б), 2.1 (в), 2.8 (з) кГц. Сигналы в центре тяжести спектров отмечены звездочками. На выноске представлен результат математического моделирования резонансных сигналов ^{31}P для соединения VI

Они являются суперпозицией трех сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:2:1, что свидетельствует о присутствии в составе $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ четырех структурно-неэквивалентных Dtpf групп. Из диаграмм χ^2 -статистики получены значения $\eta = 0.06$ (V) и $\eta = 0.05$ и 0.12 (VI), отражающие преимущественно аксиально-симметричный тензор хим. сдвига ^{31}P для случая $\delta_{zz} < \delta_{yy} \approx \delta_{xx}$, что определяет отрицательный знак δ_{aniso} .

По данным РСА в составе V все молекулы структурно-эквивалентны, в то время как в VI – две молекулы (далее «А» с атомами Au(1) и Au(2)) структурно-неэквивалентны по отношению к двум другим (далее «В» с атомами Au(3) и Au(4)), что полностью согласуется с данными MAS ЯМР ^{31}P . В каждой молекуле оба неэквивалентных Dtpf лиганда, выполняющие мостиковую функцию, участвуют в связывании двух атомов золота с образованием протяженного восьмичленного металлоцикла $[\text{Au}_2\text{S}_4\text{P}_2]$ (рисунок 7). Длина связей Au–S варьирует в узком диапазоне: 2.2913–2.3025 Å (V) и 2.302–2.312 Å (VI). Дополнительная стабилизация биядерных молекул $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ и $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ достигается за счет внутримолекулярного аурофильного взаимодействия: расстояния Au(1)–Au(2) 2.9875 Å (V) и Au(1)–Au(2) 3.0524, Au(3)–Au(4) 3.0267 Å (VI) существенно короче удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома золота – 3.32 Å.

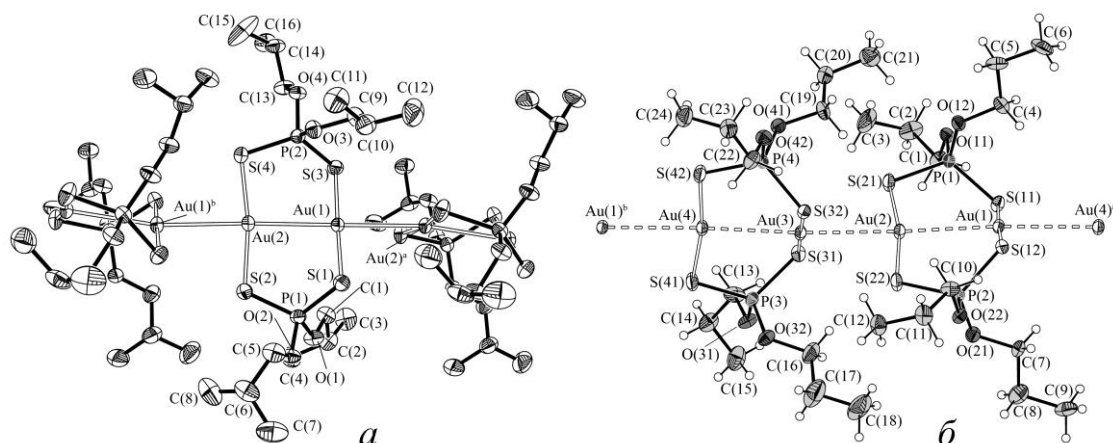


Рисунок 7 – Структурные фрагменты полимерных цепей соединений V (а) и VI (б). Эллипсоиды 50%-ной вероятности

Последующая супрамолекулярная самоорганизация комплексов осуществляется за счет межмолекулярных аурофильных взаимодействий Au(1)⋯Au(2)^a 3.0553(3) Å (V); Au(1)⋯Au(4)^a 3.0715(5) и Au(2)⋯Au(3) 3.0528(5) Å (VI), которые несколько слабее внутримолекулярных. В результате каждая биядерная

молекула $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ или $\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ образует аурофильные связи с двумя ближайшими соседями, что приводит к формированию зигзагообразных полимерных цепей. Своеобразие структурной организации VI заключается в чередовании по длине полимерной цепи структурно-неэквивалентных молекул «А» и «В».

Для изучения возможности отнесения резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора в разрешенных молекулярных структурах проведен сравнительный анализ данных ЯМР ^{13}P изученных ранее диалкилдитиофосфатных комплексов платины, никеля, цинка, кадмия, свинца, таллия и соответствующих исходных дитиофосфатных солей калия. Для этой цели использовали значения анизотропии хим. сдвига δ_{aniso} и параметра асимметрии η .

Дитиофосфаты переходных металлов характеризуются различными типами структурной организации: моноядерные, биядерные, тетраядерные, гексаядерные и полиядерные. При этом DtpH лиганды выполняют в составе комплексов различные структурные функции: хелатно-терминальную, бидентатно-мостиковую или смешанную (терминально-мостиковую). Молекулярные структуры обсуждаемых комплексов переходных металлов в различных сочетаниях включают DtpH лиганды с этими структурными функциями. Выявление характеристических параметров ЯМР ^{31}P для DtpH лигандов с различными структурными функциями в составе кристаллических комплексов представляет несомненный интерес для возможности отнесения экспериментальных сигналов ЯМР ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора. Значения изотропных хим. сдвигов ^{31}P (δ_{iso}) диалкилдитиофосфатов переходных металлов лежат в диапазоне 90.6–108.5 м.д., тогда как различие в параметрах анизотропии хим. сдвигов ^{31}P более существенно и достигает многих десятков м.д. Поэтому надежная идентификация структурных функций дитиофосфатных лигандов возможна только при использовании параметров анизотропии хим. сдвига ^{31}P .

Сравнительный анализ параметров ЯМР показал, что характер анизотропии хим. сдвига ^{31}P мостиковых лигандов существенно отличается от терминальных. Так, тензор хим. сдвига ^{31}P мостиковых лигандов характеризуется значениями δ_{aniso} , лежащими в области отрицательных значений. При этом, близкий характер параметров анизотропии хим. сдвига (как в части η , так и δ_{aniso}) отражает однотипную структурную функцию лигандов.

Таблица 1 – Отнесение сигналов ЯМР ^{31}P в соединении $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$

Угол S–P–S	Значение угла, град.	δ_{aniso} , м.д.
S(9)–P(5)–S(10)	116.25(8)	-54.4 ± 0.6
S(1)–P(1B)–S(2) S(7B)–P(4)–S(8B)	116.4(2) 116.2(1)	-57.5 ± 0.8
S(4)–P(2)–S(3)	116.49(9)	-58.7 ± 1.5
S(2)–P(1A)–S(1) S(7A)–P(4)–S(8A)	117.0(1) 116.8(1)	-60.3 ± 0.9
S(5)–P(3)–S(6B) S(5)–P(3)–S(6A)	118.0(1) 118.3(1)	-60.4 ± 0.8
S(11)–P(6)–S(12)	119.3(1)	-64.5 ± 0.9

Отрицательный знак δ_{aniso} обнаруживают мостиковые лиганды с большими значениями углов S–P–S: $113.8\text{--}119.3^\circ$ (для сравнения, в терминальных лигандах этот угол составляет $101.47\text{--}113^\circ$). В полиядерных комплексах **большим** углам S–P–S отвечает и более высокая прочность связей M–S, а, следовательно, меньшее значение δ_{iso} и большее значение $|\delta_{aniso}|$. Таким образом, отрицательный знак анизотропии хим. сдвига (δ_{aniso}) ^{31}P в четырехъядерном и полиядерных комплексах цинка, таллия(I) и золота(I) отражает преимущественно мостиковую структурную функцию дитиофосфатных лигандов. А, исходя из представления о соответствии большему значению $|\delta_{aniso}|$ больших углов S–P–S, на примере четырехъядерного комплекса цинка показана возможность практического отнесения шести резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям фосфора в шести мостиковых лигандах (таблица 1).

Четвертая глава посвящена изучению строения (на молекулярном и надмолекулярном уровне) структурно-неоднородных систем комплексов элементов подгруппы цинка с дибутил-, пентаметилен-, гексаметилен-, морфолин-дитиокарбаматными лигандами. Получены и исследованы магнитноразбавленные модельные системы дитиокарбаматов меди(II), корректно моделирующие различные типы структурной неоднородности.

При использовании в спектроскопии ЭПР методического приема магнитного разбавления парамагнитных комплексов создаются возможности для химического взаимодействия между парамагнитным компонентом и диамагнитной матрицей, которому до настоящего времени не уделялось должного внимания. Исследование методом спектроскопии ЭПР магнитноразбавленных систем дитиокарбаматных комплексов меди(II) позволило установить, что во многих случаях парамагнитный металл одновременно представлен двумя и даже тремя структурно-неэквивалентными центрами (таблица 2).

Таблица 2 – Параметры ЭПР координационных соединений меди(II), реализующихся в магнитноразбавленных системах типа [Cu(II)/M(II)–Dtc]

Комплекс	*A ¹ _{Cu} , Э	g ¹	*A ² _{Cu} , Э	g ²	*A ³ _{Cu} , Э	g ³	структ. сост.	геометрия хромофора
[Cu(BDtc) ₂]	156/167	2.087	44	2.026	44	2.026	I	Квадрат
[CuZn(BDtc) ₄]	139/149	2.103	35	2.025	9.0	2.036	II	ТБП
[CuZn ₂ (BDtc) ₆]	153	2.093	39	2.030	39	2.030	III	ТП
[CuCd(BDtc) ₄]	140/150	2.100	40	2.035	8.5	2.024	II	ТБП
[CuCd ₂ (BDtc) ₆]	151/161	2.093	41	2.032	41	2.032	III	ТП
[Cu(HmDtc) ₂]	156/167	2.085	43	2.025	43	2.025	I	Квадрат
[CuHg(HmDtc) ₄]	144/154	2.110	33	2.035	9.5	2.024	II	ТБП
[Cu(MfDtc) ₂]	157/168	2.085	45	2.026	45	2.026	I	Квадрат
[CuCd(MfDtc) ₄]	136/146	2.105	25	2.034	25	2.034	II	Тетраэдр
[CuCd ₂ (MfDtc) ₆]	153/164	2.103	35	2.028	35	2.028	III	ТП
[Cu(PmDtc) ₂]	157/168	2.085	45	2.026	45	2.026	I	Квадрат
[CuCd(PmDtc) ₄]	127/136	2.108	22	2.032	22	2.032	II	Тетраэдр
[CuCd ₂ (PmDtc) ₆]	142/152	2.102	32	2.030	32	2.030	III	ТП
[Cu(L)(EDtc) ₂]**	155/166	2.102	38	2.028	38	2.028		ТП
[Cu(L')(EDtc) ₂]**	150/161	2.104	37	2.030	37	2.030		ТП

* Значения констант СТС даны для нуклидов меди ⁶³Cu/⁶⁵Cu.

** Литературные данные для тетрагонально-пирамидальных аддуктов бис-(диэтилдитиокарбамато)меди(II) с аксиальной координацией серосодержащих донорных оснований (L – молекулы О-бутил-N-метил- или О-бутил-N,N-диэтилтионокарбамата; L' – циклические органические сульфиды: 2-метилтетрагидротиофен, 2-гексилтиан, 3-амилтиан).

Сравнительный анализ анизотропных параметров ЭПР позволил установить, что одно из структурных состояний меди – (I) во всех исследованных системах обусловлено мономерными комплексами плоско-квадратного строения. Параметры ЭПР второго структурного состояния (II) необходимо связать с координационными полиэдрами меди(II), имеющими неплоскостное строение: искаженное квадратно-пирамидальное, тригонально-бипирамидальное или тетраэдрическое. Стабилизация координационных полиэдров неплоскостного строения достигается за счет образования гетеробиядерных медно-цинковых, медно-кадмиевых и медно-ртутных комплексов. Возможность их образования обусловлена одинаковым типом молекулярной структуры соответствующих дитиокарбаматов меди, с одной стороны, и цинка, кадмия и ртути – с другой. Очевидно, что в первом случае меди(II) зондирует фазу мономерных плоско-квадратных комплексов, во втором – фазу димерных молекул. Значения параметров ЭПР структурных положений третьего типа в целом являются промежуточными между двумя остальными. И поэтому их нельзя связать, собственно, ни с мономером, ни с димером. Анализ экспериментальных данных для структурных состояний третьего типа и аксиальных аддуктов дитиокарбаматов

меди(II) с серосодержащими донорными основаниями позволил отметить практически полное совпадение как характера спектров, так и параметров ЭПР. Отсюда формально следует, что полиэдр меди в структурном состоянии III имеет квадратно-пирамидальное строение.

Характерной особенностью обсуждаемых магнитноразбавленных систем является одновременное присутствие в образцах мономерных и биядерных дитиокарбаматных комплексов. Поэтому, для выяснения природы структурного состояния III, были получены и исследованы магнитноразбавленные системы, моделирующие эту структурную ситуацию. При получении модельных систем

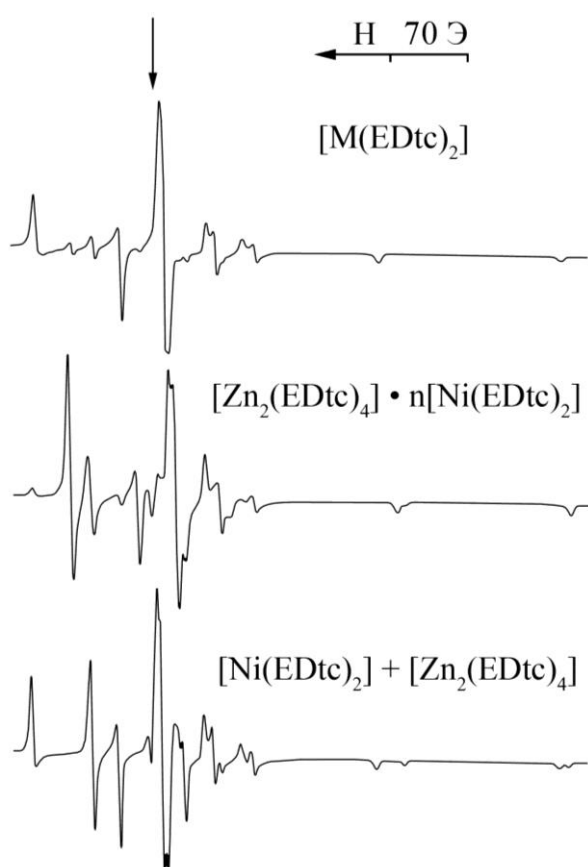


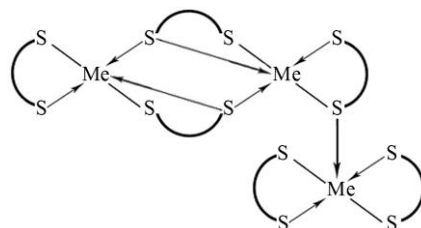
Рисунок 8 – Спектры ЭПР модельных систем $[^{63}\text{Cu(II)/Ni(II)-Zn(II)-EDtc}]$: а) преобладают мономерные $[\text{M(EDtc)}_2]$ формы комплексов; б) доминируют полиядерные формы $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4] \cdot n[\text{Ni(EDtc)}_2]$; и механической смеси $[\text{Ni(EDtc)}_2] + [\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$ (в).
Во всех случаях $\text{Ni} : \text{Zn} = 1 : 1$
и $^{63}\text{Cu} : \text{M} = 1 : 1000$

соосаждались дитиокарбаматные комплексы, кардинально различающиеся типом молекулярной структуры. С одной стороны использовались комплексы никеля мономерного плоско-квадратного строения. А с другой – комплексы цинка, кадмия и ртути биядерного строения с квадратно-пирамидальными, тригонально-бипирамидальными или тетраэдрическими полиэдрами металлов. Таким образом, в модельных системах изначально на молекулярном уровне задавалась структурная неоднородность. При этом удобство моделей заключалось в том, что можно достаточно просто количественно задавать соотношение мономерной и димерной форм комплексов.

Из экспериментальных спектров ЭПР следует, что медь в составе модельных систем так же, как и в составе моделируемых комплексов, присутствует в

трех структурно-неэквивалентных положениях (рисунок 8). При этом одновременное присутствие в составе образцов мономерных и димерных молекул со-

здает возможности для различных вариантов структурной организации образцов на надмолекулярном уровне. От фазовой микрогетерогенности, когда образец построен из локальных пространственно протяженных областей однородных по молекулярному составу, до равномерного распределения по объему образцов и мономерных и димерных молекул. В последнем случае невозмущенное плоско-квадратное строение мономерных комплексов не может быть реализовано по причине окружения неплоскостными биядерными молекулами. Частичная координационная ненасыщенность меди приводит к достраиванию квадратного полигона до квадратной пирамиды за счет дополнительной координации в аксиальное положение одного из атомов серы соседней биядерной молекулы, что соответствует образованию трехъядерного комплекса. В условиях магнитного разбавления при низких содержаниях меди рассматриваемое трехъядерное образование может включать только один атом меди: в составе мономерной или димерной части. При этом медь замещает атомы цинка, кадмия или ртути в «димерной» части тримера с вероятностью вдвое большей, чем в «мономерной». Поэтому в спектре ЭПР тримера соответствующее соотношение интенсивностей компонент СТС будет равным ~2:1. Однако анализ экспериментальных спектров показывает, что оно может быть как большим, так и меньшим. Первое свидетельствует о присутствии в образце части димерных молекул, не связанных с мономерными молекулами. Во втором случае, очевидно, что на каждую димерную молекулу будет приходиться большее количество мономерных молекул, вплоть до четырех. Это соответствует образованию полиядерных комплексов $[Me_2(Dtc)_4 \cdot nMe(Dtc)_2]$.



Дополнительная структурная информация о гетерополиядерных комплексах в составе модельных систем была получена при исследовании независимым методом MAS ЯМР спектроскопии. ЯМР спектры исходного комплекса никеля на ядрах ^{13}C и ^{15}N отражают структурную эквивалентность лигандов в составе centrosymmetric молекулы. Дублетный характер спектров димерного комплекса цинка указывает на присутствие терминальных и мостиковых лигандов. Спектры ЯМР модельных систем, кроме того, характеризуются присутствием новых сигналов, отнесенных к «мономерной» части в составе полиядерных образований (рисунок 9).

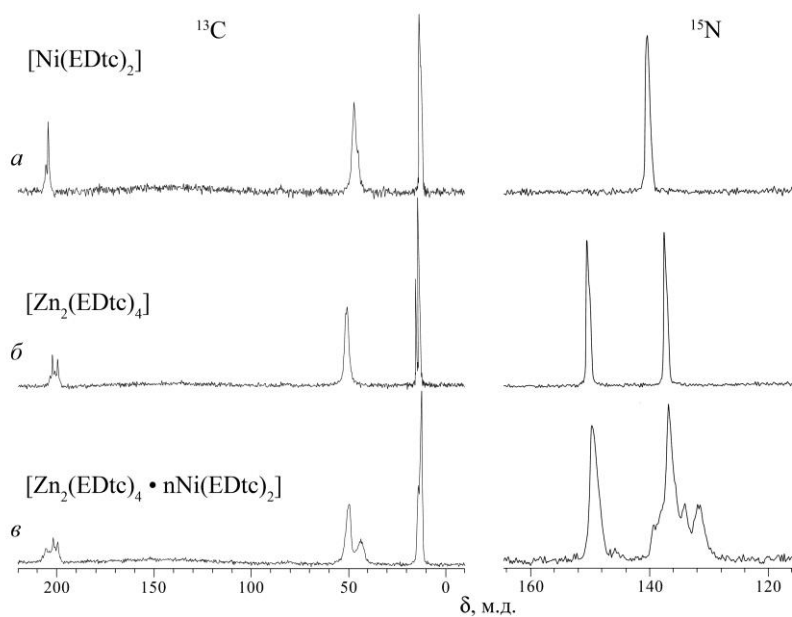


Рисунок 9 – Спектры ЯМР ^{13}C и ^{15}N поликристаллических комплексов состава: $[\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$ (а), $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$ (б), $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4 \cdot n\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$ в составе модельной системы $[\text{Ni}(\text{II})\text{--Zn}(\text{II})\text{--EDtc}]$ ($\text{Ni}:\text{Zn} = 1:1$) (в)

Таким образом, совместное осаждение разнородных металлов при получении магнитноразбавленных систем сопровождается образованием полиядерных и гетерополиядерных соединений.

Полиядерные дитиокарбаматные комплексы меди(II)–цинка (–кадмия, –ртути), таллия(I) и меди(II)–таллия(I) исследованы по данным ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии, РСА, СТА. Проведен расчет спиновой плотности на атомах таллия.

Особенностью магнитноразбавленной системы $[\text{Cu}(\text{II})/\text{Hg}(\text{II})\text{--HmDtc}]$ является наличие в спектрах ЭПР компонент димерного гетероядерного комплекса тригонально-бипирамидальное строения и мономерного плоско-квадратного комплекса. При этом промежуточные компоненты СТС от полиядерных комплексов отсутствуют. Полученные данные прямо указывают на возможность формирования гексаметилендитиокарбаматами ртути(II) и меди(II) двух молекулярных форм, которым отвечают моноядерная плоско-квадратная и биядерная молекулярные структуры. В связи с этим представляет интерес препаративно выделить и исследовать строение *цикло*-гексаметилендитиокарбамата меди(II) методом РСА. Необычность структурной организации комплекса обусловлена чередованием в его кристаллической решетке слоев моноядерных, $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ и биядерных, $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ молекул. При этом на каждый слой биядерных молекул приходится два слоя моноядерных молекул (рисунок 10).

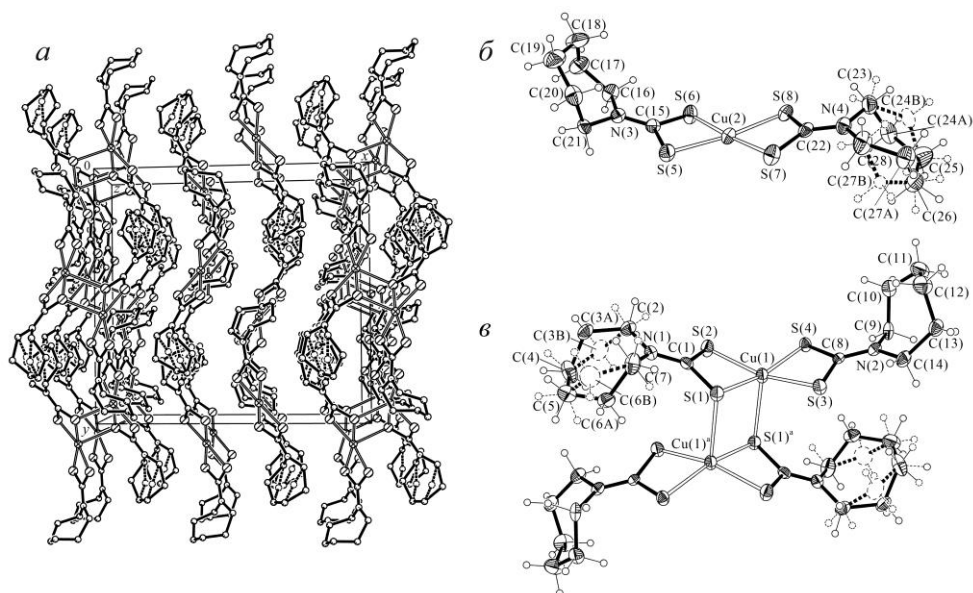


Рисунок 10 – Упаковка структурных единиц в кристалле соединения $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4] \cdot 2[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ (а). Молекулярные структуры моноядерной (б) и биядерной (в) форм комплекса. Эллипсоиды 50% вероятности

В моноядерных молекулах комплексообразователь S,S'-бидентатно координирует два структурно-неэквивалентных Dtc лиганда и находится в окружении 4 атомов серы. Геометрия хромофора $[\text{CuS}_4]$ близка к плоскостной, что обусловлено sp^2d -гибридным состоянием комплексообразователя. Центросимметричные биядерные молекулы являются результатом объединения моноядерных фрагментов двумя дополнительными связями Cu–S при участии двух Dtc лигандов со смешанной (терминально-мостиковой) функцией. Каждый из атомов меди находится в окружении пяти атомов серы, геометрия которого преимущественно тетрагонально-пирамидальная с незначительным (3.85%) вкладом ТБП составляющей. Существование N,N-цикло-гексаметилендитиокарбаматного комплекса меди(II) одновременно в двух молекулярных формах, соотносящихся как мономер и димер, соответствует проявлению координационной полимерии.

Образование гетерополиядерных соединений обнаружено и при магнитном разбавлении гексаметилендитиокарбамата меди(II) таллием(I). При их получении использовался методический прием постадийной хемосорбции катионов меди(II) полимерным цикло-гексаметилендитиокарбаматом таллия(I). Хемосорбционное связывание меди(II) из раствора сопровождается постепенным изменением окраски свежесозданного комплекса таллия(I): с возрастанием глубины сорбции цвет образца изменяется со светло-желтого до темно-

коричневого. Одновременно отмечается переформирование осадка, сопровождающееся изменением как размера, так и формы частиц. Значения сорбционной емкости сорбента соответствуют замещению более 80% атомов таллия(I) на медь. Для идентификации образующихся в сорбционной системе гетерополиядерных комплексов был использован метод ЭПР. Использование процедуры двойного дифференцирования экспериментальных спектров выявило, что каждая из компонент СТС и пик ДП разрешаются триплетами (1:2:1) компонент ДСТС за счет взаимодействия неспаренного электрона меди с ядрами двух эквивалентных атомов таллия (рисунок 11).

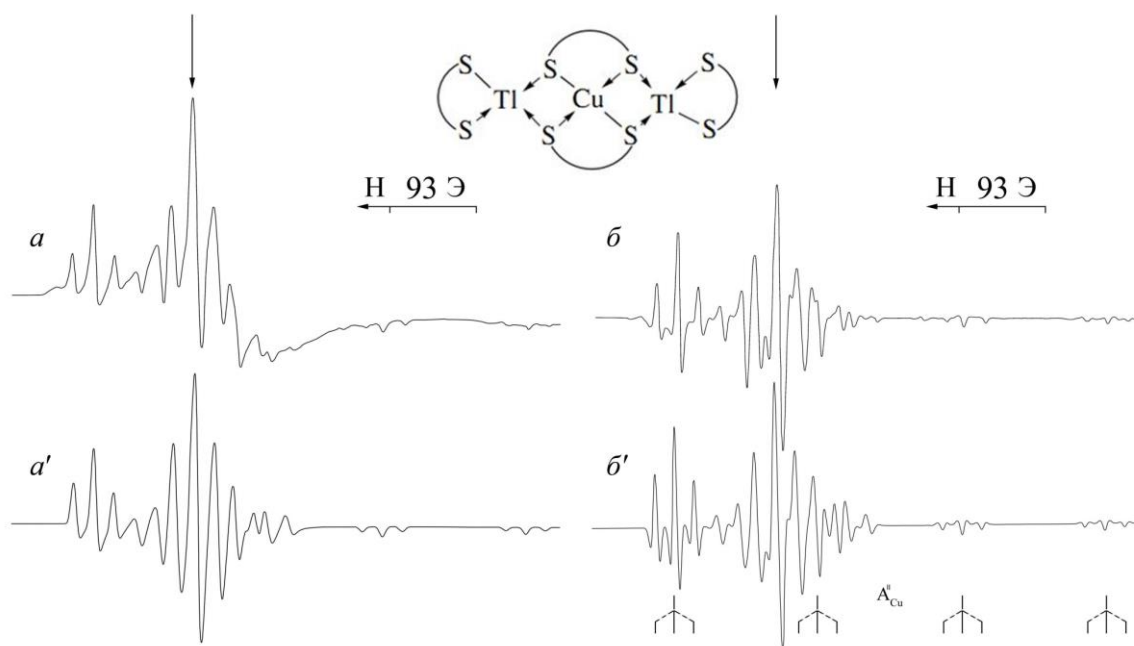


Рисунок 11 – Экспериментальные (*a, б*) и модельные (*a', б'*) спектры ЭПР магнитноразбавленного комплекса состава $\beta\text{-}[\text{}^{63}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ в форме первой (*a, a'*) и третьей (*б, б'*) производных

Отсюда ясно, что структура образовавшегося на первой стадии адсорбции соединения включает атом меди и два структурно равноценных атома таллия. Параметры ЭПР свидетельствует об S-гомогенном характере ближайшего окружения меди и строении хромофора близком к плоско-квадратному с преимущественной локализацией неспаренного электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -АО меди. Стабилизация структуры гетерополиядерного медно(II)-таллиевого(I) комплекса достигается за счет координации атомами таллия атомов серы дитиокарбаматных групп, входящих во внутреннюю координационную сферу меди(II). Образование трехядерного комплекса с соотношением $\text{Cu} : \text{Tl} = 1 : 2$ является результатом замещения 50% атомов таллия на медь. Экспериментально установ-

ленному замещению 75–80% атомов таллия будет соответствовать гетерополиядерное соединение с отношением $\text{Cu} : \text{Tl} = 3 : 2$.

Проявление в экспериментальных спектрах ЭПР разрешенной ДСТС от атомов таллия позволило рассчитать константу изотропной ДСТС и анизотропную часть ДСТС. При этом величина A_s количественно отражает спиновую плотность на $6s$ -АО таллия, тогда как анизотропная часть ДСТС обусловлена суммарной спиновой плотностью на соответствующих угловых орбиталях. Соотнесение экспериментальных и соответствующих теоретически рассчитанных величин позволило выполнить не только оценку величины спиновой плотности на атомах таллия ($\rho_{\text{Tl}} = 0.15\%$), но и характера ее распределения по орбиталям таллия (обусловленного гибридным состоянием атома таллия): $\rho_s = 0.036\%$; $\rho_p = 0.116\%$. Вклад $6s$ -орбитали составляет 23.7 %, что близко к sp^3 -гибридному состоянию атома таллия с $\text{КЧ} = 4$.

Сложная структурная организация была установлена и для дитиокарбаматов таллия, строение которых рассмотрим на примере пентаметилендитиокарбаматного комплекса. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{15}N обнаруживают присутствие сигналов (2:1:1) от четырех групп структурно-неэквивалентных лигандов (рисунок 12). По данным РСА в структуре комплекса присутствует три типа структурно-неэквивалентных биядерных молекул: «А» (с атомами $\text{Tl}(1)$, $\text{Tl}(2)$), «В» ($\text{Tl}(3)$, $\text{Tl}(3)^b$) и «С» ($\text{Tl}(4)$, $\text{Tl}(4)^d$), различающихся длиной связей Tl-S и КЧ металла-комплексообразователя (рисунок 12).

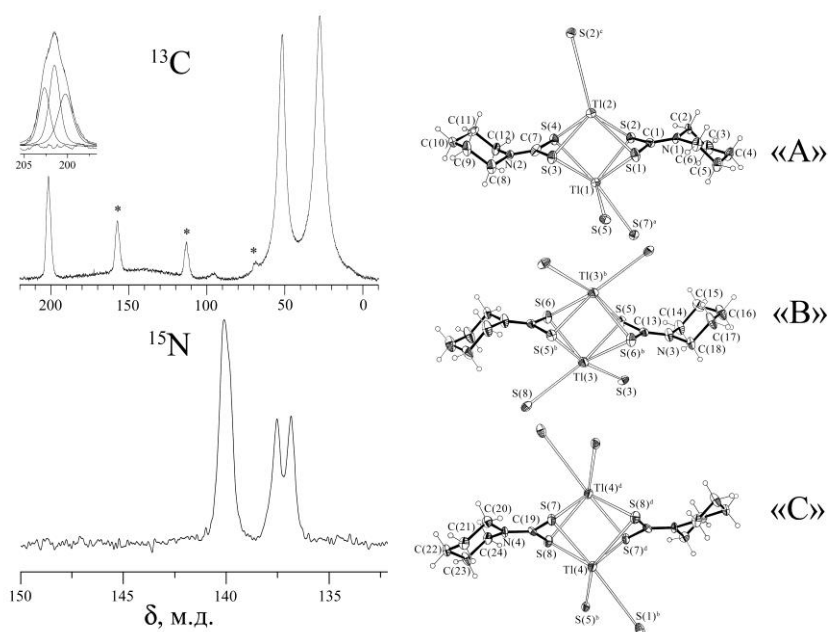


Рисунок 12 – Спектры ЯМР (^{13}C , ^{15}N) и структуры биядерных молекул «А», «В» и «С» комплекса $[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5)_2]_n$

Биядерная молекула «А» нецентросимметрична и включает два структурно неэквивалентных дитиокарбаматных лиганда, в то время как молекулы «В» и «С» центросимметричны. Характер структурных различий между биядерными молекулами «А», «В» и «С» позволяют классифицировать их как конформационные изомеры. Димеры характеризуются искаженно-октаэдрическим строением с вершинным расположением атомов таллия, каждый из которых одновременно координирует 4 атома серы двух PmDtc лигандов. Последние образуют экваториальную плоскость октаэдра. Таким образом, дитиокарбаматные группы выполняют тетрадентатно-мостиковую структурную функцию при участии обоих атомов серы. В димерах, несмотря на одновременную координацию металлом всех четырех атомов серы, координационное насыщение таллия не достигается. Поэтому дальнейшая самоорганизация комплекса на надмолекулярном уровне заключается в ассоциации биядерных молекул в более сложные (полиядерные) образования за счет формирования дополнительных связей Tl–S.

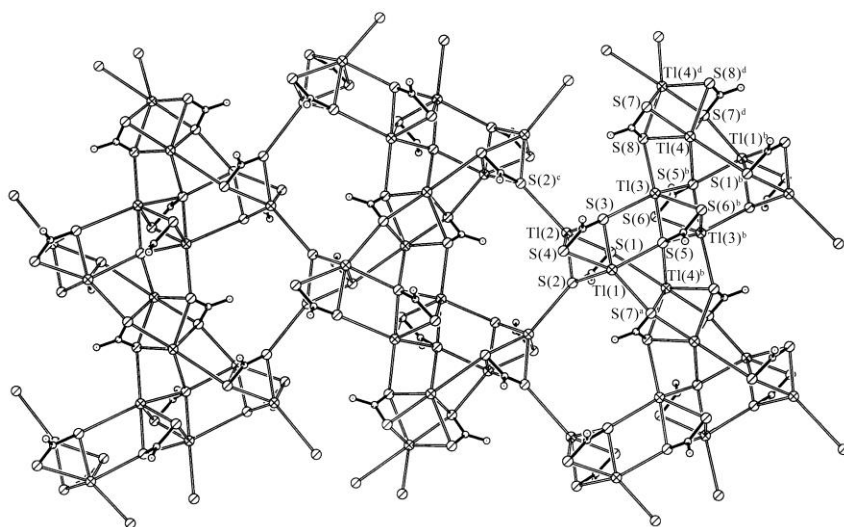


Рисунок 13 – Проекция структуры $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]_n$ на плоскость уз. Пентаметиленовые фрагменты для ясности опущены

Такое структурирование комплекса приводит к образованию зигзагообразных полимерных цепей, сформированных при участии чередующихся центросимметричных димеров «В» и «С» за счет дополнительных связей Tl–S. Полимерные цепи, в свою очередь, объединяются в двумерные слои при участии нецентросимметричных биядерных молекул «А» (рисунок 13). За счет дополнительных связей Tl–S с соседними биядерными молекулами КЧ таллия повышается до 5 и 6. При этом координационные полиэдры атомов Tl(1), Tl(3) и Tl(4) (КЧ = 6) следует аппроксимировать искаженной тригональной призмой, а Tl(2) (КЧ = 5) – искаженной тетрагональной пирамидой. Исследование термического поведения полученных соединений методом синхронного термического анализа установило образование CuS и Tl₂S в качестве конечных продуктов термодеструкции.

В пятой главе, по данным ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd), РСА, термического анализа проведено сравнительное исследование способности биядерных диметил-, диэтил-, ди-*изо*-бутил- и морфолиндитиокарбаматных комплексов меди(II), цинка и кадмия к связыванию органических N-донорных оснований (диалкиламинов, пиридина, морфолина и пиперидина), а также образующихся в результате этого супрамолекулярных комплексов, обобщенно называемых аддуктами. Последние представляют практический интерес, как прекурсоры нанопорошков и пленочных сульфидов металлов.

Анализ экспериментальных спектров ЭПР изотопно-замещенных аддуктов меди(II) в магнитноразбавленном состоянии позволил установить ряд общих признаков: трехосная анизотропия g - и A^{Cu} -тензоров, присутствие квартетов разрешенной СТС от ядер Cu во всех трех ориентациях, а также наличие в высокопольной области спектров пиков ДП высокой интенсивности.

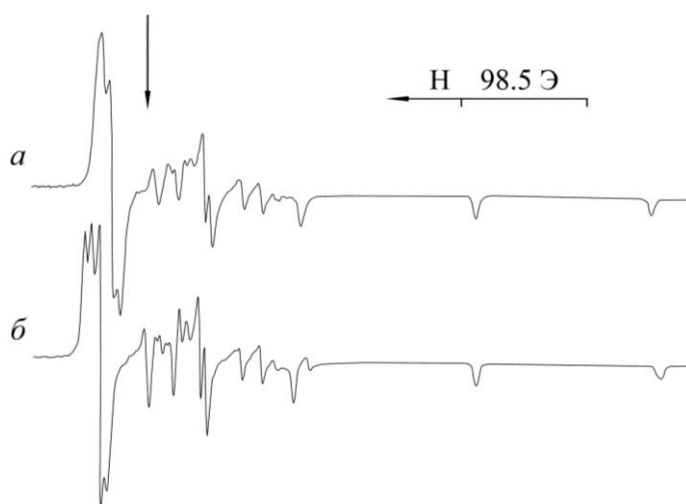


Рисунок 14 – Спектры ЭПР магнитноразбавленного цинком поликристаллического аддукта $[\text{}^{63/65}\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ при 298 К (а) и 77 К (б)

A_1^{Cu} , Э	137/147
g_1	2.118
A_2^{Cu} , Э	30.3/32.5
	32.5/34.8
g_2	2.036
	2.047
A_3^{Cu} , Э	5.6/6.0
g_3	2.019

В большинстве случаев исследованные аддукты представлены единственными молекулярными формами. Однако для аддукта диэтилдитиокарбамата меди с пиридином регистрация спектров в области низких температур и компьютерное моделирование спектров ЭПР позволило выявить присутствие двух неэквивалентных молекул с близкими параметрами, на что очевидным образом указывают дублеты компонент СТС в перпендикулярной ориентации спектра (рисунок 14). Изотопно-замещенные аддукты, полученные количественной абсорбцией паров пиперидина поликристаллическими образцами диметилдитиокарбамата меди по данным ЭПР также обнаруживает способность к образованию двух изомерных форм (рисунок 15).

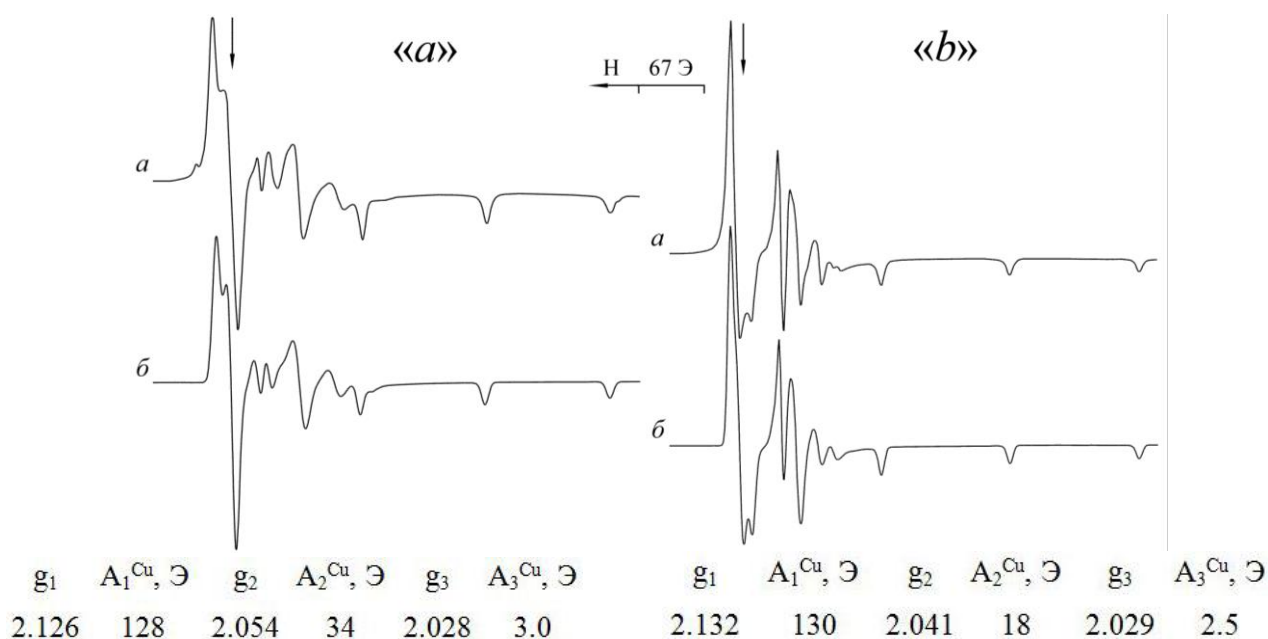


Рисунок 15 – Спектры ЭПР магнитно-разбавленного цинком(II) аддукта $[\text{}^{63}\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (формы «a» и «b»): а) экспериментальные, б) теоретически построенные

Характер трехосной анизотропии параметров ЭПР позволяет сделать вывод, что геометрия ближайшего окружения комплексообразователя в исследуемых аддуктах является промежуточной между тетрагонально-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной, а основное состояние неспаренного электрона является результатом смешивания $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ -АО меди. Для количественной оценки вклада ТП/ТБП-составляющих в геометрию полиэдров меди был использован параметр $\Delta = A_1^{\text{Cu}} - A_2^{\text{Cu}}$, в соответствии с которым аддукты в порядке возрастания вклада ТБП-составляющей в геометрию полиэдра меди представлены в таблице:

Комплекс	Δ	ТБП, %
$[\text{Cu}/\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	115	~4
$[\text{}^{63}\text{Cu}/\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	112	~8
$[\text{Cu}/\text{Cd}\{\text{NC}_5\text{H}_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	112	~8
$[\text{Cu}/\text{Zn}\{\text{NC}_5\text{H}_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	105–107	~50–45
$[\text{Cu}/\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	103	~56
$[\text{}^{63}\text{Cu}/\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	94	<60
$[\text{Cu}/\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	73	~75
$[\text{Cu}/\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	48	~80
$[\text{Cu}/\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	32	>85
$[\text{Cu}/\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	29	>85
$[\text{Cu}/\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	17	>>85

Важно отметить, что на качественном уровне переход от квадратно-пирамидального состояния к тригонально-бипирамидальному сопровождается

появлением в экспериментальных спектрах ЭПР третьей, высокопольной ориентации с g -фактором, значение которого близко к чисто спиновому ($g_3 \approx 2.00$). При этом последовательное возрастание вклада тригонально-бипирамидальной (или уменьшение квадратно-пирамидальной) составляющей в геометрию полиэдров меди приводит к антибатному изменению значений A_1^{Cu} и A_2^{Cu} таким образом, что константы СТС низкопольной ориентации уменьшаются, а промежуточной - возрастают (то есть происходит взаимное сближение их абсолютных значений).

По данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии все аддукты включают по два дитиокарбаматных лиганда с S,S' -бидентатно-терминальной функцией. Синглетные резонансные сигналы ^{15}N координированных оснований указывают на существовании аддуктов в единственных молекулярных формах. Исключение составляет аддукт диэтилдитиокарбамата цинка с пиридином. Для исследования аддуктов комплексов кадмия дополнительно использовали MAS ЯМР ^{113}Cd спектроскопию. В соответствии с экспериментальным спектром ЯМР ^{113}Cd аддукта ди-*изо*-бутилдитиокарбамата кадмия с пиридином кадмий занимает единственное структурное положение (рисунок 16).

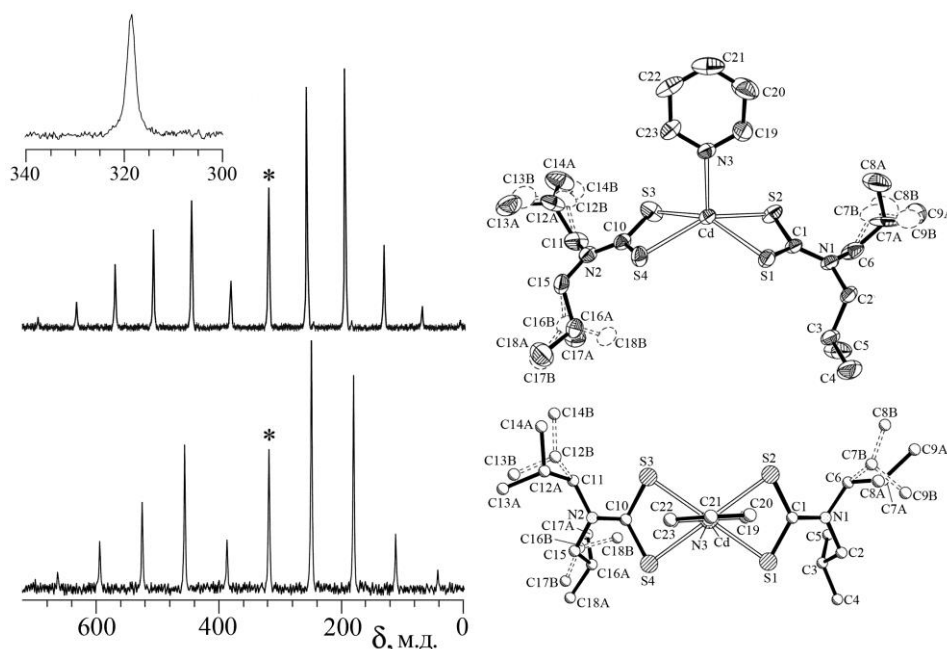


Рисунок 16 – Спектры MAS ЯМР ^{113}Cd и молекулярная структура аддукта состава $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$

Полученное значение $\eta = 0.25\text{--}0.26$ указывает на преимущественно аксиально-симметричный тензор хим. сдвига ^{113}Cd . По данным РСА кадмий образу-

ет моноядерный аддукт, в котором комплексообразователь монодентатно связывает молекулу пиридина и S,S'-бидентатно две дитиокарбаматные группы (рисунок 16). Геометрия полиэдра кадмия была количественно охарактеризована с использованием параметра $\tau = (\alpha - \beta) / 60$. В молекуле обсуждаемого аддукта два наибольших S–Cd–S угла практически совпадают: 151.890 и 151.891°. То есть, значение параметра τ близко к 0, что указывает на идеальную ТП геометрию полиэдра кадмия без примеси ТБП компоненты.

Сольватация аддуктов при участии органических молекул различной химической природы – бензола, толуола, четыреххлористого углерода, морфолина сопровождается образованием супрамолекулярных соединений клатратного типа. Сравнительный анализ данных ЭПР позволяет прийти к заключению, что на локальном уровне сольватация кристаллических аддуктов сопровождается искажением тетрагонально-пирамидальных полиэдров меди(II) в направлении ТБП (до 59–79%), что отражает возрастание вклада $3d_{z^2}$ -АО в основное состояние неспаренного электрона.

СОЕДИНЕНИЕ	g_1	* A_1^{Cu} , Э	g_2	* A_2^{Cu} , Э	g_3	* A_3^{Cu} , Э
[Cu(Py)(EDtc) ₂]	2.118	137/147	2.036 2.047	30.3/32.5 32.5/34.8	2.019	5.6/6.0
[Cu(Py)(EDtc) ₂]•2CCl ₄	2.118	130/139	2.051	44/47	2.014	10.4/11.2
[Cu(Py)(EDtc) ₂]•C ₆ H ₆	2.115	122/130	2.065	60/64	2.015	23.0/24.6

На молекулярном уровне сольватация сопровождается структурной унификацией исходных изомерных молекул аддукта с переходом в качественно новое структурное состояние, характеризующееся приближением валентных углов S_{ax} –Zn– S_{ax} и S_{eq} –Zn– S_{eq} к 180° и 120°, а также пространственной переориентацией плоскости координированных гетероциклов (рисунок 17).

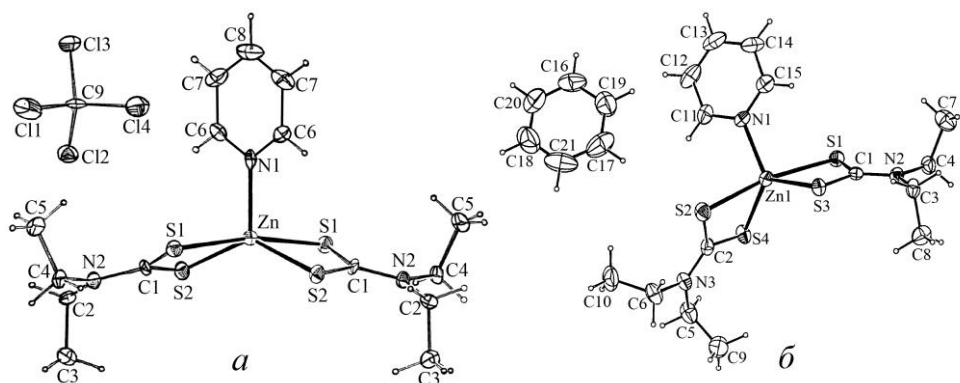


Рисунок 17 – Молекулярные структуры сольватов аддуктов $[Zn(C_5H_5N)\{S_2CN(C_2H_5)_2\} \cdot 2CCl_4$ (a) и $[Zn(C_5H_5N)\{S_2CN(C_2H_5)_2\} \cdot C_6H_6$ (б)

На надмолекулярном уровне перестройка структуры организации сопровождается формированием системы молекулярных каналов и полостей, заселенных внешнесферными сольватными молекулами. ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральные характеристики последних не сильно отличаются от соответствующих индивидуальных веществ, что согласуется с их сольватной природой (рисунок 18).

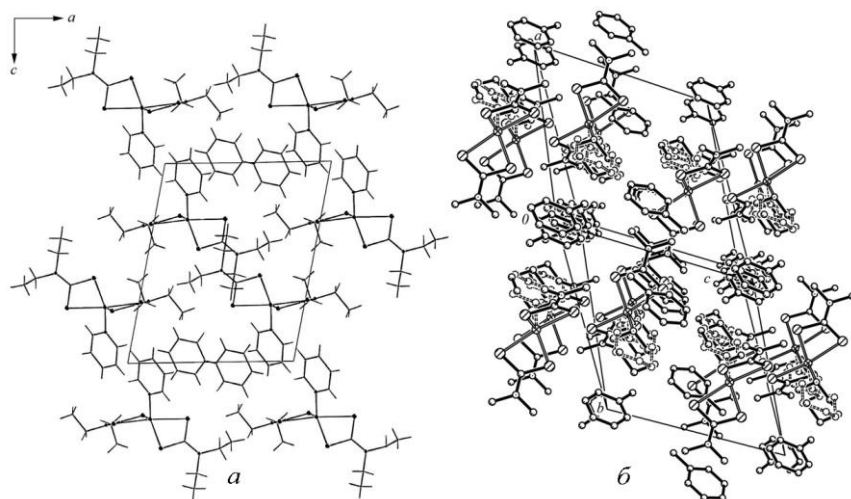


Рисунок 18 – Проекция кристаллических структур сольватов аддуктов $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (а) и $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\} \cdot 2\text{CCl}_4$ (б)

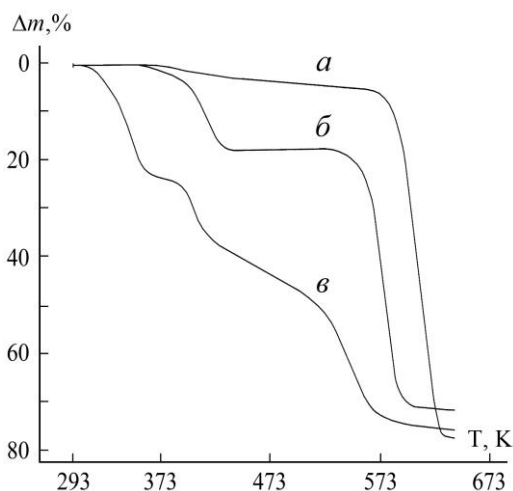


Рисунок 19 – Кривые ТГ комплексов:
а) $[\text{Zn}_2(\text{MfDtc})_4]$;
б) $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$;
в) $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$

Исследование термического поведения полученных аддуктов и их сольватов позволило установить характер протекания термической деструкции и конечные продукты термических превращений. Термическая деструкция аддуктов и сольватов протекает в две или три стадии и включает десорбцию сольватных молекул (для сольватов), координированных молекул органических оснований и термолиз «дитиокарбаматной части» комплексов. Установлено последовательное смещение в низкотемпературную область температурного диапазона термической деструкции «дитиокарбаматной части» аддуктов состава $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ и их сольватов, в сравнении с исходными биядерными комплексами. Обнаруженный эффект может представлять интерес при регулировании количества дефектных центров в сульфидах металлов за счет температурного фактора. Конечными продуктами термической деструкции исследованных соединений являются порошки

сульфидов цинка, кадмия или меди.

Шестая глава посвящена исследованию закономерностей хемосорбционного связывания золота(III) из растворов ($\text{H[AuCl}_4\text{]}$ в 2М HCl) свежесажденными дитиокарбаматами кадмия. Известно, что золото, проявляющее выраженное сродство к сере, образует с серосодержащими лигандами устойчивые комплексы с низкими значениями произведений растворимости. Однако неустойчивость дитиокарбаматов щелочных металлов в кислых средах ограничивает их применение для прямого осаждения золота из растворов. Свободными от этого недостатка являются свежесажденные диалкилдитиокарбаматные комплексы переходных металлов, которые представляют собой объемные осадки с низкими значениями произведений растворимости, развитой поверхностью, высокой концентрацией дитиогрупп, устойчивые в кислых средах. Установлена высокая эффективность связывания золота(III) из растворов в широком интервале концентраций. Процесс связывания протекает по механизму хемосорбции в две стадии, для каждой из которых характерно образование индивидуальных форм связывания золота(III).

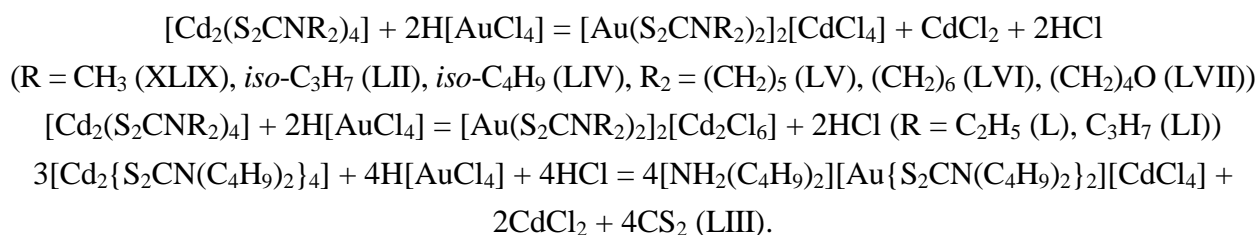
Исследование зависимости степени сорбции золота(III) от времени контакта сорбентов с растворами $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ проводили в статическом режиме (таблица 3).

Таблица 3 – Динамика связывания золота(III) сорбентами VII–XV

Сорбент	Концентрация Au^{3+} , мг/мл*	Степень сорбции (%) при продолжительности контакта, мин					
		1	10	20	30	60	90
VII. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]$	5.74	99.5	99.7	99.8	99.9	99.9	100.0
	10.84	99.4	99.5	99.6	99.6	99.8	99.9
VIII. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$	5.74	90.1	92.1	92.6	93.9	94.8	94.9
	10.84	75.7	86.4	87.6	89.5	89.6	90.0
IX. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$	4.30	50.8	63.4	78.6	84.4	90.6	98.2
	8.34	34.1	39.6	12.8	1.4	17.4	22.3
X. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$	4.97	98.7	95.2	93.5	92.2	92.6	90.1
	8.94	86.9	90.2	90.3	88.8	89.0	90.20
XI. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$	3.81	55.1	56.4	56.8	59.8	66.9	82.0
	9.31	31.2	34.1	34.1	38.0	51.4	58.8
XII. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$	3.22	56.2	75.2	85.9	90.5	–	96.0
	9.80	51.7	61.8	67.7	70.9	–	73.7
XIII. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$	4.97	88.2	99.3	98.1	96.3	98.9	99.7
	8.94	77.9	85.8	86.5	88.8	92.4	92.3
XIV. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$	4.25	77.4	97.8	99.6	99.5	99.8	99.8
	7.91	20.4	29.2	50.3	50.3	31.1	51.6
XV. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]$	4.97	96.9	98.9	99.0	99.3	99.4	99.5
	8.94	84.5	93.8	94.9	95.2	95.6	96.1

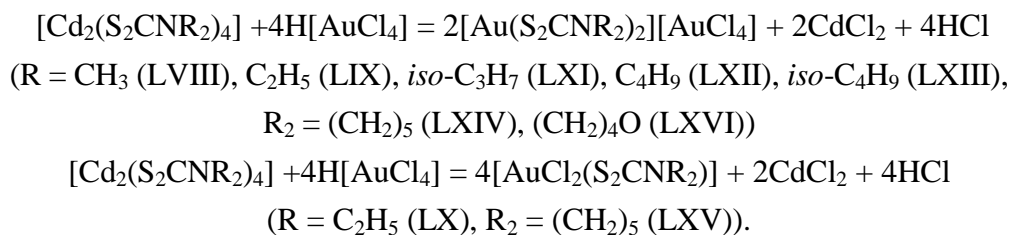
Использовались рабочие растворы с различными концентрациями Au^{3+} объемом по 10 мл и свежееосажденные сорбенты массой по 100 мг. Белые осадки сорбентов уже в первые минуты контакта изменяли окраску на желтую с постепенным ее углублением до желто-оранжевой в процессе насыщения и одновременным обесцвечиванием рабочих растворов. Совокупность наблюдаемых изменений свидетельствует об изменении химического состава сорбентов и образовании новых соединений в обсуждаемых сорбционных системах.

Анализ энергодисперсионных спектров комплексов кадмия до и после контакта с растворами хлорида золота(III) позволяет в последнем случае отметить появление в образцах как золота, так и хлора, при одновременном снижении интенсивности пиков кадмия. Исследованиями стехиометрических соотношений установлено, что на первой стадии насыщения сорбента примерно половина кадмия переходит в раствор. При этом каждый атом кадмия в составе сорбента обменивается на два атома золота. Результатом гетерогенных реакций явилось формирование гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия различного состава:



Установленному составу полученных комплексов XLIX– LVII отвечает теоретическая сорбционная ёмкость исходных дитиокарбаматов кадмия в 557.8 (VII), 481.6 (VIII), 423.5 (IX, X), 252.0 (XI), 378.0 (XII), 455.0 (XIII), 427.2 (XIV), 450.8 (XV) мг золота на 1 г хемосорбента, что формально отвечает связыванию двух катионов Au^{3+} каждой биядерной молекулой сорбента. Связывание золота(III) сорбентом XI из сильно кислых сред сопровождается необратимым распадом трети дибутилдитиокарбаматных групп. Поэтому сорбционная ёмкость дибутилдитиокарбамата кадмия оказывается существенно сниженной. Среди изученных дитиокарбаматных комплексов кадмия следует особо отметить VIII и IX, связывание биядерными молекулами которых двух молекул AuCl_3 не сопровождается выходом токсичного кадмия в раствор. Поэтому оба эти соединения представляют наибольший интерес как хемосорбенты для извлечения и концентрирования золота из кислых технологических растворов.

Результатом взаимодействия хемосорбентов VII–XV с более концентрированными растворами золота(III) является формирование полиядерных комплексов, включающих золото(III) в составе и катионной и анионной части:



В соответствии с установленным составом комплексов LVIII–LXVI предельная хемосорбционная ёмкость исходных комплексов кадмия составляет 1115.6 (VII), 963.2 (VIII), 847.0 (X), 756.0 (XI, XII), 910.0 (XIII), 901.6 (XV) мг золота на 1 г сорбента. Для контроля состояния хемосорбентов в процессе взаимодействия с растворами золота(III) был использован метод MAS ЯМР ¹¹³Cd. Спектры MAS ЯМР ¹¹³Cd исходных сорбентов близки случаю аксиально-симметричного тензора хим. сдвига, что отражает присутствие кадмия в составе хромофоров [CdS₅] тетрагонально-пирамидального строения. При контакте комплексов-хемосорбентов с растворами золота(III), интенсивность исходных спектров MAS ЯМР ¹¹³Cd падает, но одновременно с этим появляются, быстро нарастая, новые группы линий (рисунок 20). Их интенсивность достигает максимума при формировании комплексов общего состава [Au(S₂CNR₂)₂]₂[CdCl₄], когда спектры исходных комплексов кадмия полностью исчезают.

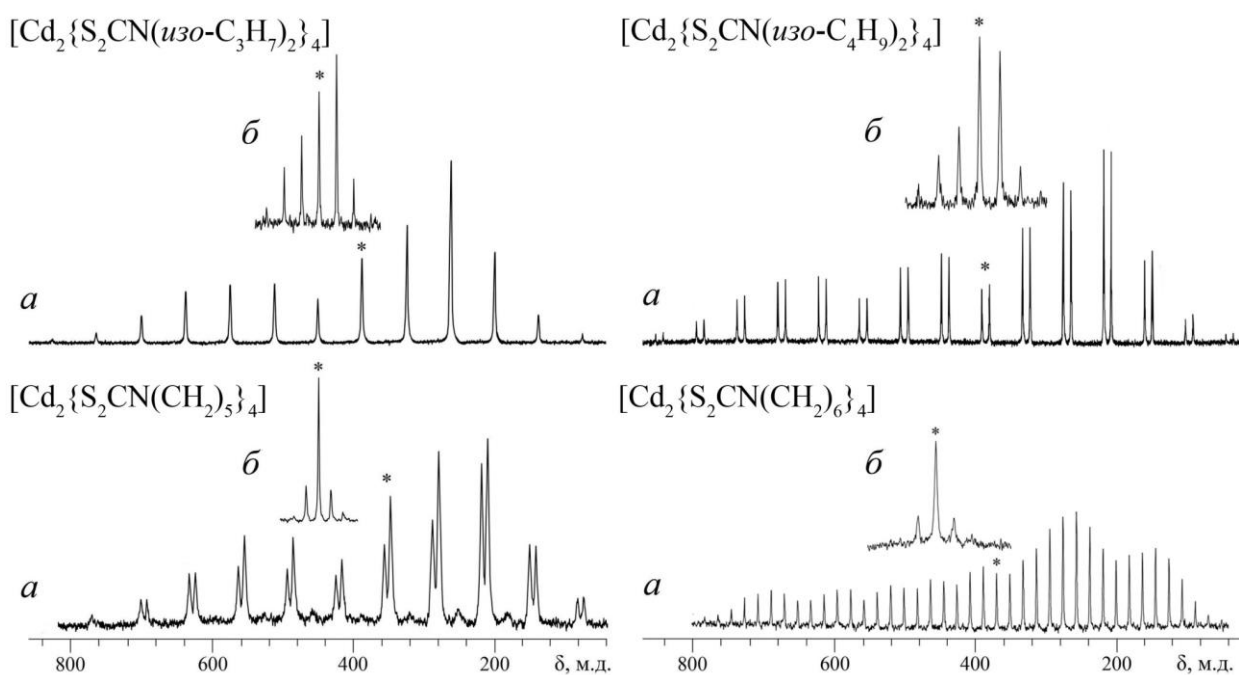


Рисунок 20 – Полные MAS ЯМР ¹¹³Cd спектры: а) исходных комплексов-хемосорбентов, б) вид спектров после насыщения хемосорбентов золотом(III)

Форма новых MAS ЯМР ^{113}Cd спектров свидетельствует о возрастании вклада ромбической компоненты в тензоры хим. сдвига ^{113}Cd , а многократно уменьшенная анизотропия хим. сдвига ^{113}Cd указывает на высокосимметричное ближайшее окружение кадмия. Литературные данные для комплексных анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ позволяют сделать вывод, что в гетерополиядерных комплексах кадмий формирует тетраэдрическое окружение атомов хлора. Более глубокое насыщение хемосорбентов приводит к уменьшению интенсивности, а затем и полному исчезновению спектров MAS ЯМР ^{113}Cd , что указывает на полный выход кадмия из состава сорбентов в раствор. Совокупность изменений, отмеченных в ЯМР спектрах комплексов-хемосорбентов, отражает образование новых комплексов в исследуемых сорбционных системах.

Для полной структурной идентификации препаративно выделенных новых соединений из среды органических растворителей были получены кристаллы гетерополиядерных комплексов XLIX–LVII и полиядерных комплексов LVIII–LXVI. Необычно сложные супрамолекулярные структуры всех выделенных соединений, включающие в качестве структурных единиц в различных сочетаниях моноядерные $[\text{Au}(\text{Dtc})_2]^+$, биядерные $[\text{Au}_2(\text{Dtc})_4]^{2+}$ и трехъядерные $\{[\text{Au}_2(\text{Dtc})_4][\text{AuCl}_4]\}^+$ комплексные катионы, моноядерные ($[\text{CdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{AuCl}_4]^-$) и биядерные ($[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[\text{Au}_2\text{Cl}_8]^{2-}$) комплексные анионы, а также полимерные цепи типа $([\text{Au}(\text{Dtc})_2]^+)_n$, $([\text{Au}_2(\text{Dtc})_4]^{2+} \cdot [\text{Au}(\text{Dtc})_2]^+)_n$, $([\text{Au}(\text{Dtc})_2]^{2+} \cdot [\text{AuCl}_4]^-)_n$ и $([\text{Au}(\text{Dtc})\text{Cl}_2])_n$, установлены прямым методом РСА.

Во всех случаях центральный атом золота формирует плоско-квадратный хромофор $[\text{AuS}_4]$ или $[\text{AuCl}_4]$ ($KЧ = 4$), чему соответствует низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние золота(III). В составе тетрахлорокадмат(II)-иона или centrosимметричного гексахлородикадмат(II)-иона центральные атомы металла находятся в искаженно-тетраэдрическом окружении четырех атомов хлора, $[\text{CdCl}_4]$ (sp^3 -гибридизация). В каждом комплексном ионе $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$, атом золота S,S'-бидентатно координирует дитиокарбаматные лиганды, формируя два плоских четырехчленных хелатных цикла $[\text{AuS}_2\text{C}]$ с центральным атомом в спиро-позиции. Малые размеры циклических фрагментов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ могут быть охарактеризованы межатомными расстояниями $\text{Au}\cdots\text{C}$ и $\text{S}\cdots\text{S}$, которые существенно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов соответству-

ющих пар атомов: 3.36 Å и 3.60 Å. Таким образом, позиции атомов золота и углерода оказываются существенно сближенными, что может объясняться прямым *транс*-аннулярным взаимодействием между ними и высокой концентрацией π -электронной плотности, делокализованной внутри циклов.

Несмотря на близкий характер структурной организации ионных комплексов, они обнаруживают различные типы структурной неэквивалентности. Катионная часть комплексов в большинстве случаев представлена двумя (соединения L–LIII, LXII–LXIV, LXVI), тремя (соединения LIV, LVI) или даже четырьмя (соединение LVII) изомерными формами. А в соединениях LIII, LXI, LXII и LXVI парами изомеров представлены и комплексные анионы. Основные различия между обсуждаемыми неэквивалентными ионами заключаются в значениях длин связей и валентных углов, что позволяет классифицировать их как конформационные изомеры.

Структурная самоорганизация комплексов на супрамолекулярном уровне достигается за счет относительно слабых взаимодействий невалентного типа (т.н. вторичные связи) $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$, $\text{Au}\cdots\text{Au}$ между комплексными ионами или комплексными молекулами. Тем не менее, эти взаимодействия играют главную роль в структурной самоорганизации комплексов и определяют их структурное многообразие и сложность супрамолекулярных структур.

Рассмотрим основные типы структур ионных комплексов золота(III)-кадмия и золота(III) (рисунки 21–23). Основу структуры комплекса XLIX составляют чередующиеся биядерные катионы золота(III) $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]^{2+}$, как результат объединения мономерных катионов за счет вторичных связей $\text{Au}-\text{S}$, и искаженно-тетраэдрические анионы $[\text{CdCl}_4]^{2-}$. В комплексах L и LI формируются полимерные цепи $(\cdots\langle\text{A}\rangle\cdots\langle\text{B}\rangle\cdots\langle\text{A}\rangle\cdots\langle\text{B}\rangle\cdots)_n$, построенных из чередующихся по их длине изомерных комплексных катионов золота(III) «А» и «В» в соотношении 1:1. Между полимерными цепями располагаются биядерные комплексные анионы $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. В комплексе LII катионы «А» образуют centrosymmetric биядерные катионы, тогда как катионы «В» участвуют в построении зигзагообразных полимерных цепей. Своеобразие структурной организации LIII состоит в том, что в построении зигзагообразных полимерных цепей участвуют, чередуясь по их длине, изомерные катионы дибутиламмония

и изомерные анионы $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, образующие водородные связи. Обсуждаемые полимерные катион-анионные цепи пролегают внутри своеобразных решетчатых каркасов, образованных дискретными комплексными катионами золота. В основе структуры соединения LIV лежат зигзагообразные полимерные цепи, по длине которых чередуются три изомерных катиона золота «А», «В» и «С» в соотношении 2:1:1. Структурное упорядочение комплекса LV на супрамолекулярном уровне осуществляется за счет невалентных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$, в результате чего формируются биядерные катионы. Последние, в свою очередь, за счет вторичных аурофильных взаимодействий формируют зигзагообразные полимерные цепи.

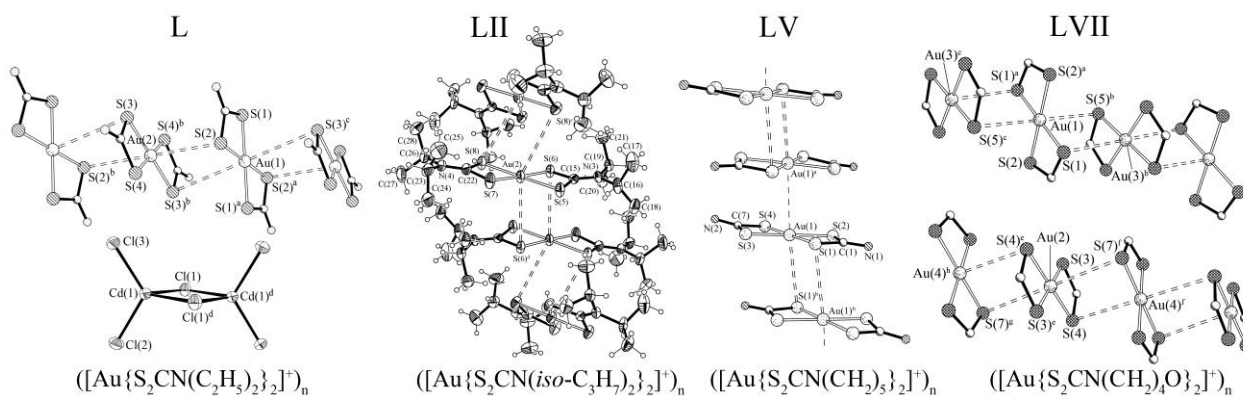


Рисунок 21 – Фрагменты полимерных цепей в молекулярных структурах гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия

Соединение LVI представляет пример более сложно организованного на супрамолекулярном уровне комплекса вследствие присутствия трех типов изомерных катионов «А», «В» и «С» (в соотношении 2:1:1) с различными структурными функциями. Катионы «А» образуют centrosymmetric димеры, которые совместно с катионами «В» участвуют в построении зигзагообразных полимерных цепей. Катионы «С» структурно изолированы. Молекулярная структура гетерополиядерного комплекса LVII включает четыре (1:1:1:1) структурно неэквивалентных centrosymmetric комплексных катиона, которые на супрамолекулярном уровне структурно самоорганизуются в независимые полимерные линейные цепи двух типов: $(-\langle\text{A}\rangle-\langle\text{C}\rangle)_n$ и $(-\langle\text{B}\rangle-\langle\text{D}\rangle)_n$. Наблюдаемое взаимное расположение цепей и чередующихся катионов в цепях приводит к пространственному обособлению в структуре комплекса парных полостей типа каналов, заселенных стопками тетраэдрических анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$.

В соединении LVIII каждый анион $[\text{AuCl}_2]^-$ связан с двумя соседними ка-

тионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]^+$ так, что чередующиеся катионы и анионы образуют зигзагообразные катион-анионные ленты. Параллельно расположенные ленты также взаимодействуют между собой посредством образования многочисленных невалентных связей и объединяются в складчатые слои. В супрамолекулярной структуре комплекса LXI полимерные цепи построены из чередующихся катионов и анионов. В структуре соединения LXI из двух симметричных изомерных анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ во вторичных взаимодействиях принимает участие только один («А»). В результате образуется трехъядерная структурная единица, $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{AuCl}_4]\}^+$ которая совместно с изолированными анионами «В» составляет основу структуры комплекса.

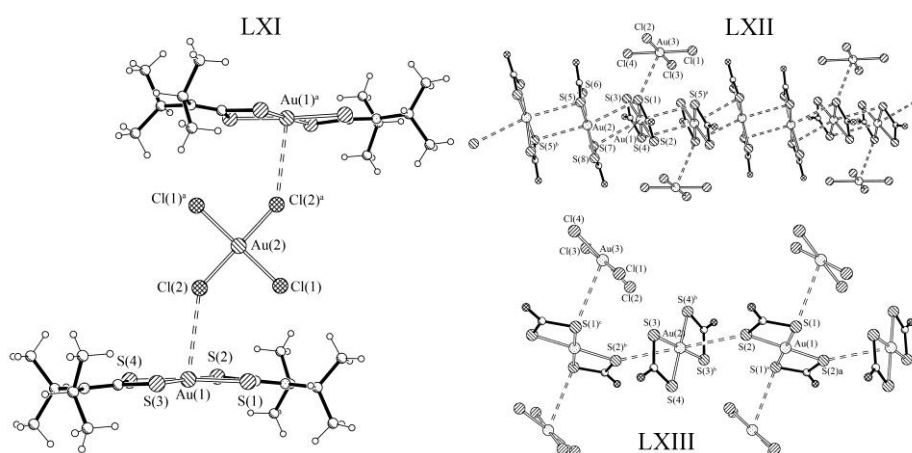


Рисунок 22 – Трехъядерная структурная единица состава $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{AuCl}_4]\}^+$ в комплексе LXI. Структурные фрагменты полимерных цепей комплексов LXII $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ и LXIII $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$

В комплексе LXII присутствуют как изомерные катионы, так и анионы, что определяет своеобразие структурной организации на надмолекулярном уровне. Пары изомерных катионов «А» и «В» участвуют в построении зигзагообразных полимерных цепей типа $(\dots\langle\text{A}\rangle\dots\langle\text{A}\rangle\dots\langle\text{B}\rangle\dots\langle\text{B}\rangle\dots)_n$. Справа и слева от них чередуются анионы «С», взаимодействуя только с катионами «А». Изолированные анионы «D» расположены по краям цепей. Построение полимерной цепи дополнительно усложняется тем, что в парах нецентросимметричных катионов ‘А–А’ и ‘В–В’ их взаимная ориентация антипараллельна. При формировании супрамолекулярной структуры комплекса LXIII оба конформера «А» и «В» участвуют в формировании линейных полимерных цепей типа $(\dots\langle\text{A}\rangle\dots\langle\text{B}\rangle\dots\langle\text{A}\rangle\dots\langle\text{B}\rangle\dots)_n$. Справа и слева полимерных цепей регулярно чередуются анионы $[\text{AuCl}_4]^-$.

Комплекс LXIV обнаруживает совершенно иной тип структуры, для которой характерно образование 2D-полимерной сетки, построенной из трехъядерных фрагментов $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{AuCl}_4]_2\}^-$, каждая из ячеек которой заселена дискретными катионами золота с различной пространственной ориентацией. Самоорганизация комплекса LXVI на супрамолекулярном уровне обусловлена построением сложно организованных трехъядерных образований $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_6]^{3+}$, слева и справа от которых чередуются комплексные анионы «С» и «D». Анионы «С» состава $[\text{AuCl}_4]^-$ являются изолированными, в то время как анионы «D» за счет вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ образуют димеры $[\text{Au}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (рисунок 23).

Структурное упорядочение комплексов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ (LX) и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}\text{Cl}_2]$ (LXV) на супрамолекулярном уровне осуществляется за счет вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ между молекулами. В структуре LXV образуется полимерная цепь. Соединение LX представлено двумя структурно-неэквивалентными молекулами, каждая из которых участвует в построении самостоятельной полимерных цепи.

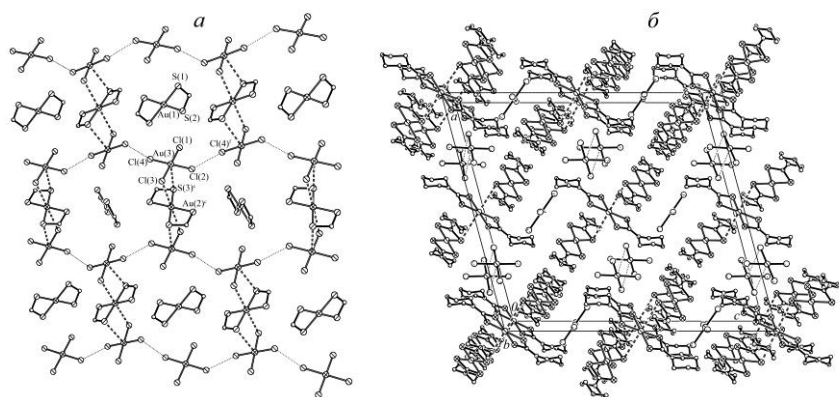


Рисунок 23 – Полимерная сетка из трехъядерных фрагментов $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{AuCl}_4]_2\}^-$ в кристалле LXIV, ячейки заселены изолированными катионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$ (а).

Элементарная ячейка соединения LXVI $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_6][\text{AuCl}_4][\text{Au}_2\text{Cl}_8]$ (б)

Следует отметить, что структуры исследованных гетерополиядерных комплексов XLIX–LVII и полиядерных комплексов LVIII–LXVI характеризуются преобладанием различных типов взаимодействий. Так, супрамолекулярная структура гетерополиядерных комплексов формируется преимущественно за счет вторичных катион-катионных взаимодействий. В случае полиядерных комплексов LVIII–LXVI наблюдаемые вторичные взаимодействия более многообразны. Для соединений LVIII, LIX, LXI, LXIV характерны исключительно

катион-анионные взаимодействия; супрамолекулярные структуры LXII и LXIII образованы как за счет катион-катионных, так и катион-анионных вторичных связей; уникальность комплекса LXVI заключается в сочетании катион-катионных и анион-анионных взаимодействий. Структурная самоорганизация полиядерных соединений LX и LXV обусловлена межмолекулярными невалентными взаимодействиями.

Исследование термического поведения препаративно выделенных из хемосорбционных систем комплексов позволило выявить условия регенерации связанного золота. Термодеструкция гетерополиядерных золото-кадмиевых комплексов протекает в несколько этапов и включает термолит дитиокарбаматной части комплексов и анионов с восстановлением металлического золота и высвобождением CdCl_2 с последующим его испарением (рисунок 24, I). Для полиядерных комплексов золота основная потеря массы протекает в относительно узком температурном интервале с восстановлением золота и по катиону и по аниону (через стадии Au_2S и AuCl) (рисунок 24, II). При вскрытии тиглей после завершения термолитза, когда вес стабилизируется, на дне обнаружены тончайшие матовые золотые листочки неправильной формы с рыхлой поверхностью. По достижении $T_{\text{пл}}$ формируются золотые сферы и шарики диаметром от 0.3 до 0.003 мм. В большинстве случаев выход металлического золота близок к расчетному.

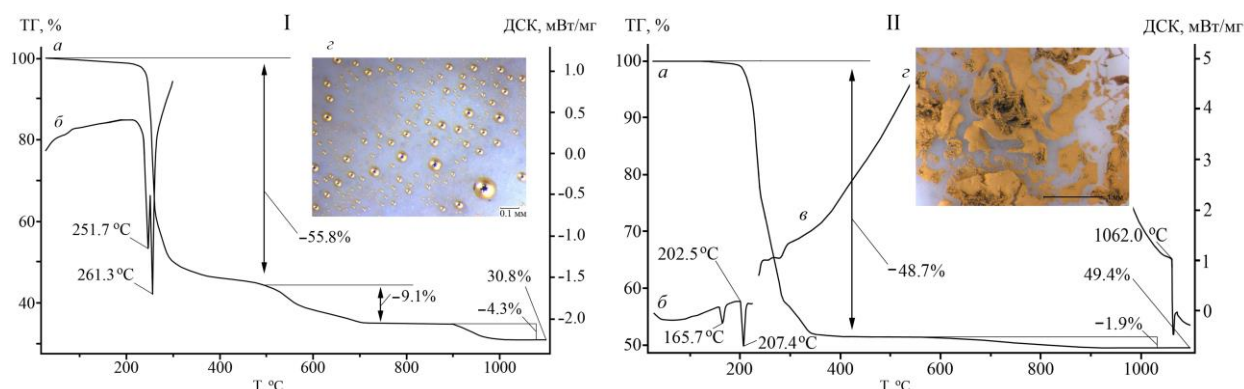


Рисунок 24 – Кривые ТГ (а) и ДСК – низкотемпературный участок (б) снят в алюминиевом тигле – соединений $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{CdCl}_4])_n$ (I) и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}\text{Cl}_2])_n$ (II). Укрупненный план внутренней поверхности тигля с восстановленным золотом (з)

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что хемосорбционное связывание золота(III) из кислых растворов свежесажденными диалкилдитиокарбаматами кадмия сопровождается формированием сложноорганизованных в структурном отношении, гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия и полиядерных комплексов золота(III), которые были препаративно выделены и идентифицированы по данным ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd) спектроскопии и РСА. Выявлены комплексы-хемосорбенты, связывание золота которыми не сопровождается выходом кадмия в раствор. Для полиядерных комплексов золота(III) и золота(III)-кадмия установлен характер протекания термолиза. Регенерация связанного золота проходит в относительно мягких температурных условиях. Конечным продуктом термических превращений является тонкодисперсное восстановленное золото.

2. Структурное многообразие полиядерных и гетерополиядерных комплексов золота(III) и золота(III)-кадмия обусловлено разнообразием и изомеризацией их структурных субъединиц (комплексные молекулы, моноядерные, би-ядерные и трехъядерные комплексные ионы, 1D- и 2D-полимерные образования типа цепей и сеток), объединяемых вторичными взаимодействиями $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$ и аурофильными связями $\text{Au}\cdots\text{Au}$, которые играют определяющую роль в супрамолекулярной самоорганизации полученных соединений.

3. Получены, структурно и MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) спектрально охарактеризованы новые кристаллические диалкилдитиофосфатные комплексы платины(II), золота(I), цинка, таллия(I). Для ди-*втор*-бутилдитиофосфата платины(II) и О,О'-ди-*цикло*-гексилдитиофосфата таллия(I) установлена способность к образованию двух кристаллических модификаций. Из полных MAS ЯМР спектров исследованных комплексов рассчитаны параметры анизотропии хим.сдвигов ^{31}P и ^{195}Pt (δ_{aniso} и η). Выполнено отнесение резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора в разрешенных молекулярных структурах.

4. Выявлен различный характер анизотропии хим. сдвигов ^{31}P О,О'-диалкилдитиофосфатных лигандов, выполняющих в составе комплексов различные структурные функции. Установлено, что вне зависимости от химической природы комплексообразователя, δ_{aniso} мостиковых лигандов всегда имеет

отрицательный знак. В области отрицательных значений δ_{aniso} обнаружена симбатная зависимость δ_{aniso} от величины валентного угла S–P–S: большему углу S–P–S соответствует большее значение $|\delta_{aniso}|$. Полученные данные позволяют проводить надежное отнесение сигналов ЯМР ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора в молекулах дитиофосфатных комплексов.

5. При изучении магнитноразбавленных систем диалкилдитиокарбаматных комплексов меди(II)-цинка, -кадмия и -ртути(II) установлено формирование полиядерных образований состава $[\text{M}_2(\text{Dtc})_4 \cdot n\text{M}(\text{Dtc})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}; n = 1-4$). Поскольку исследуемые дитиокарбаматы способны к существованию в мономерной и димерной формах, их одновременное присутствие приводит к супрамолекулярной самоорганизации систем в более сложные, полиядерные образования. Получены модельные системы, адекватно отражающие особенности структурной организации структурно-неоднородных систем дитиокарбаматных комплексов и их поведение при различных типах структурной реорганизации.

6. Получены и структурно охарактеризованы комплексы меди(II), таллия(I) и меди(II)-таллия(I) с циклическими дитиокарбаматными лигандами. Установлено, что хемосорбция ионов $^{63}\text{Cu}^{2+}/^{65}\text{Cu}^{2+}$ свежесаженым $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$ сопровождается формированием трехъядерного комплекса $[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$, изотопно-замещенные формы которого идентифицированы по данным ЭПР с расчетом спиновой плотности на АО таллия. Для N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамата меди(II) обнаружено проявление координационной полимерии: в структуре отмечается чередование слоев моноядерных, $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ и биядерных, $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ молекул. Показано, что 2D-полимерная структура N,N-цикло-пентаметилен-дитиокарбамата таллия(I) формируется при участии трех неэквивалентных биядерных молекул $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]$, выполняющих различные структурные функции: построение полимерных цепей и “сшивка” цепей в полимерную сетку.

7. Предложен способ получения межмолекулярных комплексов (аддуктов) хемосорбцией N-донорных оснований из газовой фазы кристаллическими порошками биядерных дитиокарбаматов $[\text{M}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Cd}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{iso-C}_4\text{H}_9, \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$), что сопровождается координацией молекул N-донорных оснований и диссоциацией биядерных комплексов. Геометрия поли-

эдров металлов в аддуктах промежуточно между тетрагональной пирамидой (ТП) и тригональной бипирамидой (ТБП), а основное состояние неспаренного электрона в соединениях меди(II) формируется как комбинация $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ -АО. Для аддуктов состава $[M(B)(S_2CNR_2)_2]$ ($M = Zn, Cu$; $B = Py, Pip, H_2N(C_3H_7)$; $R = CH_3, C_2H_5$) найдены условия формирования изомерных молекулярных форм, которые были препаративно выделены и охарактеризованы методами ЭПР и MAS ЯМР ($^{13}C, ^{15}N$) спектроскопии.

8. Сольватация кристаллических аддуктов сопровождается образованием супрамолекулярных соединений клатратного типа. Кристаллические решетки сольватов аддуктов включают упорядоченные системы молекулярных каналов, заселенных внешнесферными сольватными молекулами. На молекулярном уровне сольватация сопровождается структурной унификацией изомерных форм исходных аддуктов с переходом в новое состояние, характеризующееся возрастанием вклада ТБП-составляющей в геометрию полиэдра металла.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Иванов А.В., Родина Т.А. Супрамолекулярные комплексы дитиокарбаматов металлов с N-донорными основаниями // Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2013. 236 с.

2. Rodina T.A., Korneeva E.V., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. Supramolecular self-organisation and conformational isomerism of a binuclear O,O'-dipropyl dithiophosphate gold(I) complex, $[Au_2\{S_2P(OC_3H_7)_2\}_2]$: Synthesis, ^{13}C and ^{31}P CP/MAS NMR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction study and thermal behavior // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2015. V. 149. P. 881–888.

3. Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Loseva O.V., Antzutkin O.N., Sergienko V.I. Fixation modes of gold(III) from solutions using cadmium(II) dithiocarbamates. Preparation, supramolecular structure and thermal behaviour of polynuclear and heteropolynuclear gold(III) complexes: bis(N,N-dialkyldithiocarbamate-S,S')gold(III) polychlorometallates, $[Au(S_2CNR_2)_2]_nX$ ($n = 1: X = [AuCl_4]^-$; $n = 2: X = [CdCl_4]^{2-}, [Cd_2Cl_6]^{2-}$) // Polyhedron. 2012. V. 40, № 1. P. 53–64.

4. Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Lutsenko I.A., Ivanov M.A., Hanna J.V., Antzutkin O.N., Sergienko V.I. Crystalline O,O'-di-sec-butyl and O,O'-diethyldithiophosphate platinum(II) complexes: synthesis, ^{13}C and ^{31}P CP/MAS

NMR, single-crystal X-ray diffraction studies and thermal behaviour // Polyhedron. 2011. V. 30, № 13. P. 2210–2217.

5. Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Ivanov M.A., Zaeva A.S., Philippova T.S., Antzutkin O.N. A pyridine adduct of bis(di-*iso*-butyldithiocarbamato-*S,S'*)cadmium(II): Multinuclear (^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd) CP/MAS NMR spectroscopy, crystal and molecular structure, and thermal behavior // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 368. P. 263–270.

6. Ivanov A.V., Rodina T.A., Antzutkin O.N. Structural Organization of [Ni(II)-Me(II)-Dtc] (Me = Zn, Cd, Hg) Dithiocarbamate Complexes: ESR, ^{13}C and ^{15}N CP/MAS NMR Studies // Polyhedron. 1998. V. 17, № 18. P. 3101–3109.

7. Корнеева Е.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В., Ларссон А.-К. Полимерный ди-*изо*-бутилдитиофосфат золота(I), $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$: получение, супрамолекулярная самоорганизация (роль аурофильного взаимодействия), MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) и термическое поведение // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 10. С. 631–640.

8. 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.

9. Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В. Формы связывания золота(III) из растворов диэтилдитиокарбаматом кадмия: термическое поведение и роль вторичных взаимодействий в супрамолекулярной самоорганизации полимерных комплексов $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]_n$ // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 2. С. 99–107.

10. 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 // Доклады РАН. 2013. Т. 452, № 4. С. 401–407.

11. Родина Т.А., Лосева О.В., Иванов А.В., Заева А.С., Корнеева Е.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Формирование ионного комплекса золота(III) состава $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_6][\text{Au}_2\text{Cl}_8][\text{AuCl}_4]$ в хемосорбционных системах $[\text{Me}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n - [\text{AuCl}_4]^- / 2\text{M HCl}$ (Me = Cd, Zn): супрамолекулярная структура и термическое поведение // Коорд. химия. 2013. Т. 39, № 10. С. 584–593.

12. Родина Т.А., Лосева О.В., Герасименко А.В., Иванов А.В. Форма связывания золота(III) в хемосорбционной системе $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n - [\text{AuCl}_4]^- / 2\text{M HCl}$: получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетерополиядерного комплекса состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{CdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 9. С. 1233–1242.

13. Родина Т.А., Иванов А.В., Лосева О.В., Заева А.С., Герасименко А.В. Хемосорбционное взаимодействие цикло-пентаметилендитиокарбамата кадмия с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ и индивидуальные формы связывания золота (III): супрамолекулярная структура и термическое поведение полиядерных комплексов состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}\text{Cl}_2])_n$ // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 3. С. 390–401.

14. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н. Структурная организация дитиокарбаматных гетерополиядерных комплексов золота(III)–кадмия по данным РСА и MAS ЯМР ^{113}Cd спектроскопии // Журн. структ. химии. 2013. Т. 54, № 3. С. 544–552.

15. Родина Т.А., Филиппова Т.С., Иванов А.В., Заева А.С., Анцуткин О.Н., Лосева О.В. СР/MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd), термическое поведение и сорбционные свойства ди-изо-бутилдитиокарбамата кадмия: форма связывания золота(III) из растворов // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57, № 11. С. 1582–1588.

16. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Форма связывания золота(III) при хемосорбционном взаимодействии с цикло-гексаметилендитиокарбаматом кадмия: структурная организация и термическое поведение гетерополиядерного комплекса состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O})_n$ // Коорд. химия. 2011. Т. 37, № 12. С. 901–911.

17. Заева А.С., Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В. Сольватированный толуолом аддукт диметилдитиокарбамата цинка с пиперидином $[Zn\{NH(CH_2)_5\}\{S_2CN(CH_3)_2\}_2] \cdot 2CH_3-C_6H_5$: получение, структура и термические свойства // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 8. С. 1388–1393.

18. Лосева О.В., Иванов А.В., Герасименко А.В., Родина Т.А., Филиппова Т.С. Форма связывания золота(III) при хемосорбции ди-изо-бутилдитиокарбаматом кадмия: строение и термические свойства полиядерного комплекса золота-кадмия, $[Au\{S_2CN(изо-C_4H_9)_2\}_2]_{2n}[CdCl_4]_n$ // Коорд. химия. 2010. Т. 36, № 1. С. 30–36.

19. Родина Т.А., Иванов А.В., Лосева О.В., Бредюк О.А. Хемосорбционные свойства полимерного N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамата таллия(I), $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_n$ и формы закрепления меди(II) // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 12. С. 2046–2050.

20. Родина Т.А., Иванов А.В., Конфедератов В.А., Митрофанова В.И., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н. Синтез, строение и MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) кристаллических модификаций полиядерного O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфатного комплекса таллия(I), $[Tl\{S_2P(O-cyclo-C_6H_{11})_2\}]_n$ // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 11. С. 1858–1867.

21. Родина Т.А., Бредюк О.А., Иванов А.В., Заева А.С., Герасименко А.В. Структурная организация и термические свойства кристаллического N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамата меди(II): проявление координационной полимерии // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 8. С. 1310–1317.

22. Родина Т.А., Луценко И.А., Герасименко А.В., Иванов А.В. Получение, строение, термические свойства и мультиядерный (^{13}C , ^{15}N , ^{195}Pt) MAS ЯМР O,O'-ди-изо-бутилдитиофосфата платины(II): модель структурного состояния платины в куперите // Коорд. химия. 2009. Т.35, № 7. С. 543–549.

23. Родина Т.А., Иванов А.В., Бредюк О.А., Герасименко А.В. Синтез, строение и термические свойства N,N-циклопентаметилендитиокарбамата таллия(I), $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]_n$ по данным PCA, MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектроскопии и термического анализа (пример сложной структурной организации) // Коорд. химия. 2009. Т.35, № 3. С. 172–180.

24. Иванов А.В., Родина Т.А., Иванов М.А., Герасименко А.В., Анцуткин

О.Н. Кристаллический O,O'-ди-изо-бутилдитиофосфат платины(II) – модель структурного состояния платины в куперите: получение, строение и мультаядерная (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) MAS ЯМР спектроскопия // Доклады РАН. 2008. Т. 423, № 3. С. 355–360.

25. Иванов А.В., Заева А.С., Герасименко О.В., Родина Т.А. Аддукты диметил- и диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди с пиперидином: получение, ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) и РСА // Коорд. химия. 2008. Т.34, № 9. С. 696–705.

26. Родина Т.А., Иванов А.В., Лаврентьева С.И., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н. Структурная организация тетраядерного диизопропилдитиофосфатного комплекса цинка, $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$ по данным РСА и MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 52, № 7. С. 1098–1109.

27. Иванов А.В., Заева А.С., Новикова Е.В., Родина Т.А., Форшлинг В. Аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с диалкиламинами: синтез, ЭПР и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 5. С. 756–762.

28. Иванов А.В., Лескова С.А., Мельникова М.А., Родина Т.А., Лунд А. Аддукты морфолиндитиокарбаматных комплексов цинка и меди с морфолином состава $[\text{M}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ и $[\text{M}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]\text{Mf}$: получение, термография, ЭПР и ЯМР ^{13}C спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // Журн. неорган. химии. 2003. Т.48, № 3. С. 485–491.

29. Иванов А.В., Форшлинг В., Анцуткин О.Н., Критикос М., Родина Т.А., Луценко И.А. Структурная реорганизация бис-(диэтилдитиокарбамато)пиридин-цинка(II) и –меди(II) при клатратообразовании с CCl_4 по данным ЭПР, ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе и рентгеноструктурного анализа // Доклады РАН. 1999. Т. 366, № 5. С. 643–648.

30. Иванов А.В., Критикос М., Анцуткин О.Н., Родина Т.А. Клатратообразование бис-(диэтилдитиокарбамато)пиридин-цинка (II) и –меди(II) с бензолом по данным ЭПР, ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе и рентгеноструктурного анализа // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43, № 9. С. 1488–1496.

31. Иванов А.В., Митрофанова В.И., Родина Т.А., Мельникова М.А. Ад-

дуктообразование в твердой фазе диэтилдитиокарбаматного гетеробиядерного комплекса состава $\text{CuZn}(\text{Edtc})_4$ с циклическими азотсодержащими донорными основаниями по данным спектроскопии ЭПР и термографии // Коорд. химия. 1997. Т.23, № 11. С. 838–842.

32. Иванов А.В., Митрофанова В.И., Родина Т.А. Состав и строение координационных соединений в магнитноразбавленных системах дитиокарбаматов меди(II) типа $\text{Cu/M}(\text{Dtc})_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) // Журн. неорган. химии. 1997. Т.42, № 4. С. 644–648.

Подписано в печать XX.XX.2016 г.
Печать офсетная. Формат 60/84x16. Усл. печ. листов 2.9.
Заказ № XXX. Тираж 120.

Отпечатано в типографии АмГУ