

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант –
д.х.н., проф. А.В. Иванов

Благовещенск – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ		11
ГЛАВА I	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	23
I.1	Молекулярное строение дитиокарбаматных и дитиофосфатных комплексов никеля(II), цинка, кадмия, ртути(II), меди(II), платины(II), золота(III), золота(I) и таллия(I) по данным РСА	27
I.2	Образование гетерополиядерных комплексов в составе магнитноразбавленных систем по данным ЭПР	43
I.3	Аддуктообразование бис-хелатных комплексов переходных металлов в растворах и твердой фазе	47
I.3.1	Аддуктообразование в растворах	49
I.3.2	Аддуктообразование в твердой фазе	51
I.3.3	Сольваты аддуктов дитиокарбаматных комплексов переходных металлов	55
ГЛАВА II	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	60
II.1	Используемые реагенты	60
II.2	Синтез координационных соединений	62
II.2.1	Синтез исходных дитиокарбаматов натрия	62
II.2.2	Дитиофосфатные комплексы	64
II.2.2.1	Моноядерные дитиофосфатные комплексы платины(II)	64
II.2.2.2	Тетраядерный O,O'-ди-изо-пропилдитиофосфатный комплекс цинка(II)	64
II.2.2.3	Полиядерный O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфатный комплекс таллия(I)	65
II.2.2.4	Полиядерные дитиофосфатные комплексы золота(I)	66
II.2.3	Дитиокарбаматные комплексы	67
II.2.3.1	Дитиокарбаматные комплексы цинка(II)	67
II.2.3.2	Дитиокарбаматные комплексы кадмия(II)	67
II.2.3.3	Дитиокарбаматные комплексы меди(II)	69

П.2.3.4	Дитиокарбаматные комплексы таллия(I) и меди(II)-таллия(I)	69
П.2.3.5	Гетерополиядерные дитиокарбаматные комплексы	70
П.2.3.6	Модельные системы дитиокарбаматных комплексов	70
П.2.4	Аддукты дитиокарбаматных комплексов	71
П.2.4.1	Аддукты дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с диалкиламинами	71
П.2.4.2	Аддукты дитиокарбаматных комплексов цинка, кадмия и меди(II) с пиридином	73
П.2.4.3	Аддукты дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с морфолином	74
П.2.4.4	Аддукты дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиперидином	75
П.2.5	Сольваты аддуктов дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиридином, морфолином и пиперидином	76
П.2.6	Полиядерные и гетерополиядерные дитиокарбаматные комплексы золота(III) и золота(III)-кадмия	78
П.3	Методики измерений	81
П.3.1	Измерения ЭПР	81
П.3.2	Измерения MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt	82
П.3.3	Рентгеноструктурные измерения	85
П.3.4	Элементный анализ	87
П.3.5	Элементный микроанализ	88
П.3.6	Электронная растровая микроскопия	88
П.3.7	Рентгенодифракционные измерения	88
П.3.8	Порошковая рентгенография	89
П.3.9	Термический анализ	89
П.3.10	Измерение температур плавления	90

ГЛАВА III	КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТЫ ПЛАТИНЫ(II), ЦИНКА(II), ТАЛЛИЯ(I) И ЗОЛОТА(I): ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И МУЛЬТИЯДЕРНАЯ (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) MAS ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ	91
III.1	Структурная организация кристаллических комплексов платины(II) с диалкилдитиофосфатными лигандами	92
III.1.1	MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) спектральное исследование диалкилдитиофосфатных комплексов платины(II)	92
III.1.2	Данные рентгеноструктурного анализа	99
III.1.3	Термическое поведение диалкилдитиофосфатных комплексов платины(II)	103
III.2	Структурная организация тетраядерного ди-изо-пропилдитиофосфатного комплекса цинка, $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$	105
III.2.1	Данные мультаядерной MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии	105
III.2.2	Молекулярная и кристаллическая структура комплекса $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$ по данным РСА	108
III.2.3	Отнесение резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям атомов в разрешенной молекулярной структуре $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$	111
III.3	Структурная организация полиядерного O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфатного комплекса таллия(I), $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$	121
III.3.1	Данные мультаядерной MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии	121
III.3.2	Молекулярная и кристаллическая структура O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфата таллия(I)	126
III.4	Полимерные кристаллические комплексы золота(I) с диалкилдитиофосфатными лигандами	130

III.4.1	Данные мультаядерной MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии	131
III.4.2	Молекулярная и супрамолекулярная структура полиядерных диалкилдитиофосфатов золота(I)	134
III.4.3	Термическое поведение полиядерных диалкилдитиофосфатов золота(I).	139
ГЛАВА IV	ПОЛИЯДЕРНЫЕ И ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С ДИТИОКАРБАМАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ	144
IV.1	Гетерополиядерные комплексы переходных металлов в магнитноразбавленных системах дитиокарбаматов меди(II) типа Cu(II)/Me(II)-Dtc (где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$)	144
IV.1.1	Структурная организация магнитноразбавленных систем комплексов меди(II) с дибутил- и циклическими дитиокарбаматными лигандами по данным спектроскопии ЭПР	144
IV.1.2	Получение и исследование строения магнитноразбавленных систем типа $[\text{Ni(II)-Me(II)-Dtc}]$ (где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$), моделирующих структурную неоднородность	149
IV.1.2.1	ЭПР спектроскопическое исследование	150
IV.1.2.2	Данные порошковой рентгенографии и ЯМР ^{13}C и ^{15}N спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе	156
IV.2	Проявление координационной полимерии в комплексе меди с <i>N,N</i> -цикло-гексаметилендитиокарбаматным лигандом	167
IV.2.1	Данные ЭПР спектроскопии	167
IV.2.2	Молекулярная и кристаллическая структура <i>N,N</i> -цикло-гексаметилендитиокарбамата меди(II)	170
IV.2.3	Термическое поведение <i>цикло</i> -гексаметилендитиокарбаматного комплекса меди(II)	174

IV.3	Полиядерные диалкилдитиокарбаматные комплексы таллия(I) и меди(II)-таллия(I)	176
IV.3.1	Хемосорбционные свойства полимерного N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамата таллия(I) и формы закрепления меди в процессе сорбции	177
IV.3.1.1	Данные сорбционных экспериментов и электронной микроскопии	177
IV.3.1.2	Данные ЭПР спектроскопии	178
IV.3.1.3	Расчет спиновой плотности на атомах таллия(I)	184
IV.3.2	Строение полиядерного N,N-цикло-пентаметилендитиокарбамата таллия(I), $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]_n$, по данным РСА, MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектроскопии и термического анализа	185
IV.3.2.1	MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) кристаллического N,N-цикло-пентаметилендитиокарбамата таллия(I)	186
IV.3.2.2	Молекулярная и кристаллическая структура N,N-цикло-пентаметилендитиокарбамата таллия(I)	188
IV.3.2.3	Термическое поведение N,N-цикло-пентаметилендитиокарбамата таллия(I)	193
ГЛАВА V	ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССАХ АДДУКТООБРАЗОВАНИЯ С N-ДОНОРНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ И СОЛЬВАТАЦИИ	197
V.1	Аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с симметрично-замещенными диалкилами-нами	198
V.1.1	Исследование изотопно-замещенных аддуктов меди(II) методом ЭПР	199
V.1.2	MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование аддуктов цинка	204

V.2	Аddituctы диалкилдитиокарбаматных комплексов меди(II), цинка, кадмия с циклическими N-донорными основаниями	209
V.2.1	ЭПР спектральное исследование магнитноразбавленных аддуктов диалкилдитиокарбаматов меди(II) с пиридином, морфолином и пиперидином	210
V.2.2	MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N и ^{113}Cd) спектральные свойства аддуктов диалкилдитиокарбаматов цинка и кадмия с пиридином, морфолином и пиперидином	219
V.2.3	Молекулярная и кристаллическая структура аддукта $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	230
V.2.4	Сравнительное исследование молекулярных структур $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (XLIV) и $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (XLVb)	233
V.3	Сольваты аддуктов диалкилдитиокарбаматных комплексов меди(II) и цинка с циклическими N-донорными основаниями	237
V.3.1	ЭПР спектральное исследование магнитноразбавленных сольватов аддуктов диалкилдитиокарбаматов меди(II)	238
V.3.2	MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральные свойства сольватированных аддуктов диалкилдитиокарбаматов цинка	241
V.3.3	Молекулярные и кристаллические структуры сольватов $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{L}$ (где $\text{L} = 2\text{CCl}_4$ и C_6H_6)	245
V.3.4	Молекулярная и кристаллическая структура сольвата аддукта $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	250
V.4	Исследование термических свойств морфолиндитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II)	252

ГЛАВА VI	ПОЛИЯДЕРНЫЕ И ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III) И ЗОЛОТА(III)-КАДМИЯ: УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	257
VI.1	Данные сорбционных экспериментов	258
VI.2	Данные MAS ЯМР ^{13}C , ^{113}Cd	262
VI.3	Структурная организация гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия по данным РСА	269
VI.4	Структурная организация полиядерных комплексов золота(III) по данным РСА	290
VI.5	Термическое поведение гетерополиядерных и полиядерных комплексов золота(III)-кадмия и золота(III) по данным СТА	309
	ВЫВОДЫ	319
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	322
	ПРИЛОЖЕНИЕ	361

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

μ – ядерный магнитный момент

δ – изотропный химический сдвиг

δ_{aniso} – анизотропный химический сдвиг

g – фактор спектроскопического расщепления

B – молекула органического донорного основания

Am – аммиак

$2,2'$ - $BiPy$ – 2,2'-бипиридил

$4,4'$ - $BiPy$ – 4,4'-бипиридил

I – ядерный спин

Dtl – дитиолиганд

Dtc – дитиокарбамат-ион

$MDtc$ – диметилдитиокарбамат-ион, $^{-}S_2CN(CH_3)_2$

$EDtc$ – диэтилдитиокарбамат-ион, $^{-}S_2CN(C_2H_5)_2$

$PDtc$ – дипропилдитиокарбамат-ион, $^{-}S_2CN(C_3H_7)_2$

iso - $PDtc$ – дипропилдитиокарбамат-ион, $^{-}S_2CN(iso-C_3H_7)_2$

$BuDtc$ – дибутилдитиокарбамат-ион, $^{-}S_2CN(C_4H_9)_2$

iso - $BuDtc$ – ди-*изо*-бутилдитиокарбамат-ион, $^{-}S_2CN(iso-C_4H_9)_2$

sec - $BuDtc$ – ди-*втор*-бутилдитиокарбамат-ион, $^{-}S_2CN(sec-C_4H_9)_2$

$MfDtc$ – морфолиндитиокарбамат-ион, $^{-}S_2CN(CH_2)_4O$

$PmDtc$ – пентаметилендитиокарбамат-ион, $^{-}S_2CN(CH_2)_5$

$HmDtc$ – гексаметилендитиокарбамат-ион, $^{-}S_2CN(CH_2)_6$

$DtPh$ – дитиофосфат-ион

IUPAC – International Union Pure and Apply Chemistry (Международный союз по теоретической и прикладной химии)

Hmi – гексаметиленимин

M – металл

Mf – морфолин

$Phen$ – 1,10-фенантролин

Pip – пиперидин
Py – пиридин
TMS – тетраметилсилан
Xan – ксантогенат-ион
АО – атомная орбиталь
Ат.% – атомный процент
ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота
ДП – дополнительное поглощение
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
ДСТС – дополнительная сверхтонкая структура
ДФПГ – α,α -дифенил- β -пикрилгидразил
КЧ – координационное число
М.д. – миллионная доля
ПР – произведение растворимости
РСА – рентгеноструктурный анализ
СТА – синхронный термический анализ
СТВ – сверхтонкое взаимодействие
СТС – сверхтонкая структура
ТГ – термогравиметрия
ТБП – тригональная бипирамида
ТП – тетрагональная пирамида
Хим. сдвиг – химический сдвиг
ЦС – циклические органические сульфиды
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
Я.М. – ядерный магнетон
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

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-комплексообразователя 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 строе-

ния, 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-комплексобразователя, 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.

При выполнении работы в качестве базовых методов исследования применяли: ЭПР (с использованием приема магнитного разбавления изотопно-замещенных комплексов меди(II) [^{63}Cu – 99.3 ат.% и ^{65}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»).

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, MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) спектроскопии и СТА; установление 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 циклическими 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 их строения, спектральных характеристик и термического поведения 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 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 свежесажженных 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.

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 аурофильные связи ($\text{Au}\cdots\text{Au}$) определяют сложный характер супрамолекулярной самоорганизации и структурное многообразие образующихся соединений;

- по данным MAS ЯМР ^{31}P спектроскопии и PCA для $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ и $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]_n$ 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 трехъядерного медно(II)-таллиевого(I) комплекса состава

$[^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$, полученного хемосорбционным связыванием ионов Cu^{2+} полимерным $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$, включая расчет спиновой плотности на атомах таллия и установление характера ее распределения по АО таллия;

- в магнитноразбавленных структурно-неоднородных системах дитиокарбаматных комплексов типа $[\text{Cu}(\text{II})-\text{M}(\text{II})-\text{Dtc}]$ (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 $|\delta_{\text{aniso}}|$ коррелирует с величиной валентного угла $\text{S}-\text{P}-\text{S}$: большему углу $\text{S}-\text{P}-\text{S}$ соответствует большее значение $|\delta_{\text{aniso}}|$;

- абсорбция N -донорных органических оснований из газовой фазы кристаллическими порошками комплексов состава $[\text{M}_2(\text{Dtc})_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}$, Cd , $^{63/65}\text{Cu}$) приводит к диссоциации биядерных молекул с образованием межмолекулярных комплексов (аддуктов) состава $[\text{M}(\text{B})(\text{Dtc})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}$, Cd , $^{63/65}\text{Cu}$; $\text{B} = \text{NHR}_2$, Py , Mf , 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}C , ^{15}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 $[\text{M}(\text{B})(\text{Dtc})_2] \cdot \text{L}$ ($\text{M} = ^{63/65}\text{Cu}$, Zn ; $\text{B} = \text{Py}$, Mf , Pip ; $\text{Dtc} = \text{MDtc}$, EDtc , MfDtc ; $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6$, 2CCl_4 , $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Mf); кристаллические решетки последних характеризует наличие системы упорядоченных каналов, за-

селенных 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)–галлия(I), основанного на взаимодействии свежееосажденных 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 $\text{Cu(II)}/[\text{Ni(II)}-\text{M(II)}-\text{Dtc}]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$), 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 (2М HCl) растворов в широком интервале концентраций; среди дитиокарбаматов кадмия обнаружены комплексы, $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$), 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.

Работа выполнена в соответствии с тематическими планами НИР Амурского государственного университета (№ гос. регистрации 01200957386); поддержана Конкурсным центром фундаментального естествознания Министерства общего и профессионального образования РФ (1995–1996 гг., грант 95–0–9.3–35; 2003–2004 гг., грант E02–5.0–150), грантом РФФИ–ДВО РАН (программа «Дальний Восток» 2006–2007 гг., проект № 06–03–96009), Российским фондом фундаментальных исследований (2008–2010 гг., проект № 08–03–00068), Президиумом РАН (программа фундаментальных исследований «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов», 2012–2014 гг., проект № 12–I–П8–01), Президиумом Дальневосточного отделения РАН (2012–2014 гг., проект № 12–III–А–04–040; 2015–2017 гг., проект № 15–I–3–001), Министерством образования и науки РФ (выполнение государственной работы «Проведение научно-исследовательских работ (фундамен-

тальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)» в рамках базовой части государственного задания 2014–2016 гг., проект № 1452.2014/9).

На защиту выносятся следующие положения:

- 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 $\text{Cu(II)}/[\text{Ni(II)}-\text{M(II)}-\text{Dtc}]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$), 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 значений 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.

Апробация работы. Материалы диссертации 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; Владивосток, 2010); II Международном конгрессе «Цветные металлы Сибири – 2010» (Красноярск, 2010); VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер – 2012» (Новосибирск, 2012); IX и X Всероссийской конференции с международным участием «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2012, 2013), III Всероссийской конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2014).

Личный вклад автора и публикации. Научным консультантом диссертационного исследования является д.х.н., проф. А.В. Иванов. 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, 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.

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 конференций и симпозиумов.

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.

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 изотопнозамещенные 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, установлена зависимость параметра анизотропии химического сдвига ^{31}P (δ_{aniso}) от величины угла SPS.

Четвертая глава посвящена изучению строения (на молекулярном и надмолекулярном уровне) структурно-неоднородных систем комплексов элементов подгруппы цинка с дибутил-, пентаметилен-, гексаметилен-, морфолиндитиокарбаматными лигандами. Получены и исследованы магнитноразбавленные модельные системы дитиокарбаматов меди(II), корректно моделирующие различные типы структурной неоднородности. По данным ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии, РСА, СТА исследованы полиядерные дитиокарбаматные комплексы меди(II)–цинка (–кадмия, –ртути), таллия(I) и меди(II)–таллия(I). Проведен расчет спиновой плотности на атомах таллия.

В пятой главе, по данным ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd), РСА, термического анализа исследованы процессы аддуктообразования биядерных диметил-, диэтил-, ди-*изо*-бутил- и морфолиндитиокарбаматных комплексов меди(II), цинка, кадмия с диалкиламинами, пиридином, морфолином и пиперидином. По данным ЭПР и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии обнаружена способность аддуктов $[\text{M}(\text{Py})(\text{EDtc})]$ и $[\text{M}(\text{Pip})(\text{MDtc})]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$) к образованию изомерных молекулярных форм. Изучены закономерности процессов сольватации кристаллических аддуктов органическими растворителями, которые сопровождаются структурной унификацией изомерных молекулярных форм аддуктов, формированием системы молекулярных каналов в кристаллической решетке для размещения внешнесферных сольватных молекул и, в конечном итоге, приводят к образованию сольватов со структурами клатратного типа. Структурная организация и спектральные свойства полученных сольватов установлены методами ЭПР и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии, РСА.

Шестая глава посвящена исследованию закономерностей хемосорбционного взаимодействия свежееосажденных дитиокарбаматов кадмия с растворами $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в 2М HCl . Показана высокая эффективность связывания золота(III) из растворов в широком интервале концентраций. Процесс связывания протекает в две стадии, для каждой из которых характерно образование специфических форм связывания золота(III). В исследованных хемосорбционных системах были идентифицированы (методом MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd) и препаративно выделены индивидуальные формы связывания золота(III), представляющие собой

гетерополиядерные комплексы золота(III)-кадмия (образуются на первой стадии) и полиядерные соединения золота(III) (вторая стадия). Среди изученных дитиокарбаматных комплексов кадмия выявлены перспективные соединения, для которых первая стадия характеризуется связыванием двух молекул AuCl_3 каждой биядерной молекулой комплекса-хемосорбента $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$) и не сопровождается выходом токсичного кадмия в раствор. 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. Исследование термического поведения позволило выявить условия регенерации связанного золота.

ГЛАВА I

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

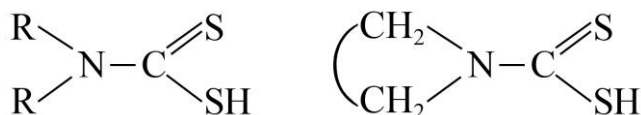
Устойчивый интерес к химии координационных соединений металлов с производными дитиокарбаминовой и дитиофосфорной кислот сохраняется на протяжении многих десятков лет. Во многом это обусловлено широкими возможностями практического применения этих соединений в аналитической химии и химической технологии. Серосодержащие органические реагенты и образуемые ими комплексные соединения используют в медицине [1–4], в гистологии и микробиологии в качестве ингибиторов роста бактерий, в сельском хозяйстве вследствие проявления ими фунгицидной и инсектицидной активности [5, 6], в химической технологии в качестве ускорителей процесса вулканизации каучука [7]. Дитиокарбаматы и дитиофосфаты обладают сильными собирательными свойствами по отношению к сульфидам и некоторым окисленным минералам цветных металлов. Способность флотировать окисленные минералы объясняется сульфидизирующим действием этих реагентов [8–10]. Поэтому их широко применяют во флотационном обогащении минерального сырья.

Гидролитическая и термическая стабильность, устойчивые смазывающие свойства, минимальная коррозионность по отношению к цветным металлам обусловили применение этих соединений в качестве противоизносных присадок к смазочным маслам [9, 10]. А способность предотвращать химическую реакцию масла с кислородом воздуха в условиях высоких температур и перемешивания определило их использование как ингибиторов окисления [11]. Ингибирующее действие проявляется либо в результате связывания свободных радикалов, либо при взаимодействии с пероксидами, вследствие чего замедляется процесс роста вязкости масла.

Дитиокарбаматы переходных металлов являются технологичными предшественниками наночастиц и пленок сульфидов металлов высокой чистоты, используемых в качестве материалов электронной промышленности [12–18]. Применение дитиокарбаматов в аналитической химии и химической технологии обусловлено их высокими экстракционными свойствами [10, 19].

Для координационной химии дитиокарбаматные и дитиофосфатные лиганды представляют интерес в связи с их способностью к образованию моно-, би- и, в общем случае, полиядерных комплексов, что определяется различным способом их координации к комплексообразователю.

Комплексообразующие свойства дитиокарбаматов в первую очередь определяются наличием в их составе $-(S)S^-$ группы, в состав которой входят два типа атомов серы: «тиольный» и «тионный».



«Тиольный» атом серы связан с углеродом ординарной σ -связью. Атом серы «тионного» типа находится в состоянии π -сопряжения с остальной частью молекулы [10, 20–23]. Обычно координация дитиокарбаматных лигандов к металлу-комплексообразователю осуществляется бидентатно посредством двух атомов серы по донорно-акцепторному механизму, следствием чего является формирование малоразмерного четырехчленного металлоцикла $[MS_2C]$. Однако, при участии вакантных d-орбиталей серы, возможно, дополнительное упрочнение связей металл–лиганд и за счет дативного механизма.

При формировании малоразмерных четырехчленных металлоциклов плоскостного строения, бидентатная координация дитиокарбаматных лигандов приводит к заметному выравниванию длины обеих связей металл–серы и, в определенной степени, к усреднению структурных состояний «тионного» и «тиольного» атомов серы. Однако, вопреки утверждениям целого ряда авторов [21–23], в полной мере структурная унификация обсуждаемых атомов не достигается, что следует, например, из данных РСА для многочисленных дитиокарбаматных комплексов.

Взаимодействие металл–лиганд осуществляется с участием несвязывающих и слабосвязывающих π -электронов серы. В этом случае формируются многоцентровые π -молекулярные орбитали, характеризующиеся делокализацией электронной плотности, в частности, по атомам четырехчленных хелатных металлоциклов типа $[MS_2C]$. Как указано в работе [21] через π -систему хелатного

узла, сопряженного с остальной частью лиганда, можно эффективно воздействовать на характер связи металл-лиганд, заменяя группы в радикальной части лиганда. Наличие в дитиокарбаматных лигандах заселенных π -орбиталей, проявляющих донорные свойства, а также вакантных многоцентровых π -орбиталей, делокализованных по лиганду, может приводить к большому разнообразию взаимодействий при координации лиганда к металлу.

Диалкилзамещенные производные дитиофосфорной кислоты [24] также относятся к бидентатным S,S' -координирующим лигандам.



Их электронное строение в целом очень сходно с электронным строением производных дитиокарбаминовой кислоты. Существующие отличия в свойствах этих соединений в значительной степени обусловлены различной величиной $3p$ -электронной плотности на атомах серы [20]. При комплексообразовании атом металла замещает водород SH-группы кислоты и образует донорно-акцепторную связь с атомом серы группы $P=S$. Координационная связь тионной серы достаточно прочна и обуславливает более высокую устойчивость дитиофосфатных комплексов, чем дитиокарбаматных [20, 25]. Так, например многие комплексы никеля(II) и цинка с дитиокислотами фосфора(V) перегоняются в вакууме без разложения. Тем не менее, в дитиофосфатах центральный атом фосфора сильнее смещает электронное облако серы по направлению к центру, чем углерод в молекуле дитиокарбамата. Связь фосфора с серой прочнее, а связь серы с металлом слабее, что является причиной повышения растворимости дитиофосфорных солей по сравнению с дитиокарбаминовыми.

Устойчивость комплексов увеличивается при введении в молекулы лигандов группировок с более выраженными электронодонорными свойствами [26–28]. Кроме того существенное влияние оказывают стерические эффекты алкоксильных заместителей при атоме фосфора [29, 30]. Устойчивость комплексов металлов с дитиокислотами фосфора(V) зависит также и от природы металла и увеличивается в ряду $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Hg(II)}$.

Такой же порядок повышения устойчивости характерен и для других серосодержащих лигандов [31].

Строение и свойства координационных соединений металлов с дитиореагентами определяются многими факторами. Бидентатные лиганды, координируясь к комплексообразователю, могут выполнять различные структурные функции: терминальную, мостиковую или смешанную – терминально-мостиковую. Поэтому, характер координации лигандов на нескольких металлических центрах существенно отличается от координации тех же лигандов в моноядерных соединениях. Следовательно, участие полидентатных лигандов с хелатной группировкой, способных к связыванию двух или более ионов металлов или их комплексов с другими лигандами, играет важную роль при формировании полиядерных структур [32].

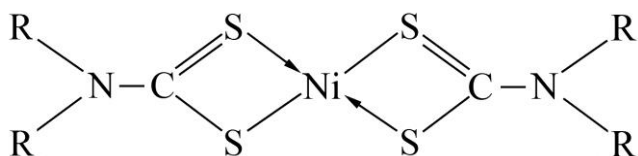
Полиядерные соединения в структурном отношении весьма разнообразны. В их состав могут входить как атомы одного металла в одинаковой (гомоядерные комплексы) или в разных (гетеровалентные комплексы) состояниях окисления, так и атомы различной химической природы (гетероядерные комплексы) [33]. По числу атомов металлов в полиядерном соединении различают би-, три-, тетра- и, в общем случае, полиядерные комплексы. При этом структурная организация металлоостова может быть отнесена к одному из следующих структурных типов: полиэдр, цепь, цикл, каркас или представлять собой комбинацию этих простейших структурных элементов [34].

Таким образом, полиядерные координационные соединения представляют значительный теоретический и практический интерес, так как их строение и свойства могут одновременно определяться атомами металлов, различающихся химической природой, состоянием окисления, электронным состоянием, магнитными характеристиками ядер и электронов, типом гибридизации атомных орбиталей и т.д. Все это позволяет прогнозировать образование комплексов с необычным типом структурной организации и физико-химическими свойствами.

I.1 Молекулярное строение дитиокарбаматных и дитиофосфатных комплексов никеля(II), цинка, кадмия, ртути(II), меди(II), платины(II), золота(III), золота(I), и таллия(I) по данным РСА

Никель

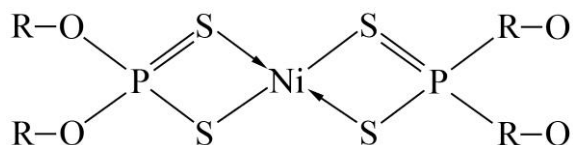
Соединения никеля(II) с дитиокарбаматными лигандами относятся к наиболее исследованным [35–47]. Различные комплексы с циклическими и диалкилзамещенными производными дитиокарбаминовой кислоты обнаруживают две характерные особенности структурной организации. Первая определяется способом координации дитиокарбаматных групп, выполняющих исключительно терминальную функцию. Вторая отражает формирование мономерных центросимметричных молекулярных структур:



Центральный атом никеля находится в плоско-квадратном окружении четырех атомов серы $[\text{NiS}_4]$ и характеризуется dsp^2 -гибридным состоянием валентных атомных орбиталей. Расстояния Ni–S в разных $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]$ комплексах варьируются от 2.173 Å ($R = iso\text{-C}_3\text{H}_7$) [40] до 2.224 Å ($R = \text{H}$) [43], составляя в среднем 2.20 Å. Несмотря на практически изобидентатный характер координации лигандов, наблюдается незначительная неэквивалентность связей Ni–S. Так как однородные связи никель–сера занимают *транс*-положения, плоско-квадратный хромофор NiS_4 испытывает некоторое ромбическое искажение. Другой тип искажения связан с отклонением атомов серы от плоскостного расположения в пределах ± 0.019 Å. При этом направление отклонения двух диагонально расположенных атомов серы противоположно по направлению отклонения двух других, что приводит к тетраэдрическому искажению.

Сравнительный анализ структурных характеристик показал, что строение молекул во всех комплексах никеля мало отличается друг от друга. Размеры заместителей в группе NR_1R_2 на молекулярную структуру комплекса существенного влияния не оказывают.

Соединения никеля(II) были одними из первых дитиофосфатных комплексов, изученных по данным РСА [48–54]. Установлено, что для комплексов никеля(II) общего состава $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ [48], C_2H_5 [49], $n\text{-C}_3\text{H}_7$ [50], $iso\text{-C}_3\text{H}_7$ [51], $iso\text{-C}_4\text{H}_9$ [50], $cyclo\text{-C}_5\text{H}_9$ [52], $cyclo\text{-C}_6\text{H}_{11}$ [53]) характерны мооядерные молекулярные структуры с плоскостным строением хелатного узла $[\text{NiS}_4]$:



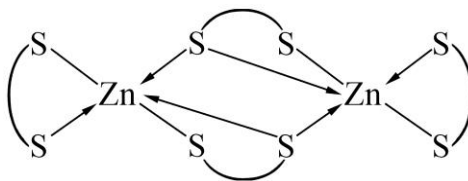
Значения длин связей Ni–S в обсуждаемых комплексах очень близки, что, в общем, типично для 1,1-дитиолатных комплексов никеля(II), но в целом существенно выше (2.212 \AA), чем в дитиокарбаматных комплексах (2.202 \AA), что свидетельствует о меньшей прочности связывания дитиофосфатных групп. Анизобидентатный характер координации лигандов, проявляющийся в незначительной неэквивалентности связей металл–сера, приводит к растяжению вдоль одной из молекулярных осей и ромбическому искажению плоскостных хромофоров.

Различия в длине связей P–S в плоскостном центральном фрагменте $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P})_2]$ также не слишком значительны, что свидетельствует о делокализации π -электронной плотности в системе двух четырехчленных металлоциклов $[\text{NiS}_2\text{P}]$. Атом фосфора находится в искаженно тетраэдрическом окружении $[\text{S}_2\text{O}_2]$ (состояние sp^3 -гибридизации). При этом плоскости, включающие атомы PS_2 и PO_2 , образуют угол близкий к прямому. Отсутствие парамагнитных свойств у обсуждаемых комплексов никеля(II) отражает низкоспиновое dsp^2 -гибридное состояние комплексообразователя.

Цинк

В отличие от дитиокомплексов никеля кристаллическим дитиокарбаматам цинка [55–67] свойственно формирование биядерных молекулярных структур. В этом случае два лиганда выполняют мостиковую функцию (объединяя соседние атомы металла), а каждый из двух других – терминальную, координируя к металлу бидентатно. При этом лиганды с однотипными структурными функциями в парах структурно эквивалентны. Геометрия координационного

полиэдра имеет неплоскостное строение, а для комплексообразователя характерно пентакоординационное строение ближайшего окружения.



Единственным исключением является моноядерный ди-цикло-гексилдитиокарбаматный комплекс $[Zn\{S_2CN(cyclo-C_6H_{11})_2\}_2]$ тетраэдрического строения [63]. Присутствие в составе лиганда двух объемных циклических алкильных заместителей приводит к стерической невозможности формирования биядерной молекулярной структуры.

В биядерных комплексах цинка состава $[Zn_2\{S_2CNR_2\}_4]$ с симметричными ($R = C_2H_5$ [55–57], $n-C_3H_7$ [58], $iso-C_3H_7$ [59], $n-C_4H_9$ [60]) и асимметрично замещенными ($R_1 = C_2H_5$, $R_2 = cyclo-C_6H_{11}$ [61], $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$; $n-C_3H_7$; $iso-C_3H_7$; $n-C_4H_9$ [64]) дитиокарбаматными лигандами, координационный полиэдр комплексообразователя имеет строение промежуточное между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой. Каждый атом цинка образует связи с четырьмя атомами серы двух бидентатно-координированных лигандов; расстояние $M-S$ лежит в пределах от 2.33 до 2.81 Å. Кроме того, на расстоянии ~ 2.38 Å от атома металла располагается атом серы, лежащий в основании соседней пирамиды и дополняющий координацию центрального атома до 5.

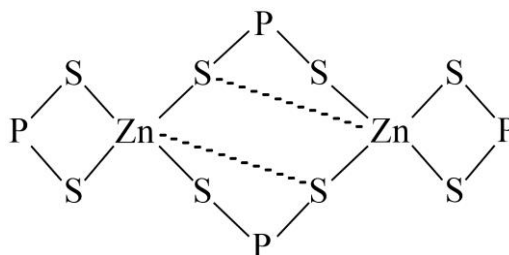
И для терминальных, и для мостиковых лигандов характерен анизобидентатный способ координации, так как одна из связей $Zn-S$ заметно короче другой. Тем не менее, в сравнении с терминальными, мостиковые лиганды образуют с металлом несколько более прочные связи. В результате координации терминальных дитиокарбаматных лигандов образуются малоразмерные четырехчленные металлоциклы $[ZnS_2C]$ плоскостного строения. Мостиковые лиганды объединяют соседние атомы цинка в димер, в результате чего образуются протяженные восьмичленные металлоциклы $[Zn_2S_4C_2]$, имеющие конформацию «кресла» [55–59, 62–64].

Среди дитиокарбаматов цинка известно лишь два соединения, в которых стабилизация восьмичленных металлоциклов осуществляется в конформации

«ванна» – это *бис*-(ди-*n*-бутилдитиокарбамато)цинк [60] и *бис*-(диметилдитиокарбамато)цинк [65, 66]. Особенностью диметилдитиокарбаматного комплекса цинка, построенного из димерных молекул, является также искаженное тетраэдрическое строение координационного полиэдра комплексообразователя. Отличие тетраэдрической геометрии полиэдра от тригонально-бипирамидальной заключается в предельном ослаблении одной из пяти связей Zn–S.

Необычная структурная организация на молекулярном уровне установлена для кристаллического ди-*изо*-бутилдитиокарбаматного комплекса цинка, элементарная ячейка которого одновременно включает моно-, $[Zn\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]$, и биядерную, $[Zn_2\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_4]$, молекулы в соотношении 1:1 [60, 61].

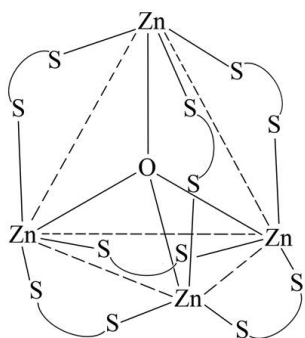
Тенденция к образованию биядерных структур проявляется и в случае комплексообразования цинка с другим классом родственных бидентатных S,S'–координирующих лигандов – O,O'-диалкилзамещенными производными дитиокислот фосфора(V) [68–71]. Биядерные диалкилдитиофосфатные комплексы цинка общего состава $[Zn_2\{S_2P(OR)_2\}_4]$, характеризуются присутствием двух пар структурно-неоднородных лигандов. Два терминальных лиганда, координируясь к металлу бидентатно, образуют плоские четырехчленные металлоциклы $[ZnS_2P]$. Два других лиганда являются мостиковыми и связывают два атома цинка, участвуя в формировании протяженных восьмичленных металлоциклов $[Zn_2S_4P_2]$ (пространственная конформация «седло»).



По данным MAS ЯМР ^{31}P спектроскопии идентифицированы 7 биядерных комплексов цинка с симметричными O,O'-диалкилдитиофосфатными лигандами, $[Zn_2\{S_2P(OR)_2\}_4]$, где R = *n*-C₃H₇; *iso*-C₃H₇; *n*-C₄H₉; *iso*-C₄H₉; *sec*-C₄H₉; *iso*-C₅H₁₁; *cyclo*-C₆H₁₁ [71]. При этом молекулярная структура только двух из них установлена прямым методом [68, 69]. По данным РСА в биядерных O,O'-ди-*изо*-пропилдитиофосфате цинка [68] и O,O'-ди-*цикло*-гексилдитиофосфате цин-

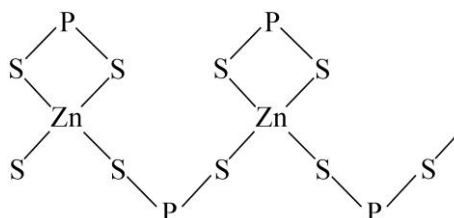
ка [69] атомы металла находятся в искаженно-тетраэдрическом окружении четырех атомов серы. В обоих комплексах значения длин связей P–S лежат в интервале между соответствующими величинами для чисто ординарной P–S (2.14 Å) и двойной P=S (1.94 Å) связей, что соответствует частично двойному характеру связей фосфор–сера. В каждом случае мостиковые лиганды координированы к атому металла практически изобидентатно, в то время как терминальные лиганды образуют с комплексообразователем одну более короткую и одну более длинную связь. Данные РСА указывают на большую прочность связывания с комплексообразователем мостиковых лигандов по сравнению с терминальными.

Известно, что цинк(II) способен к формированию не только биядерных комплексов с S-гомогенной координационной сферой, но также и смешанно-лигандных соединений, включающих μ_4 атом кислорода или атом серы [70–73].



В обсуждаемых тетраэдрных комплексах общей формулы $[Zn_4X\{S_2P(OR)_2\}_6]$ стабилизация тетраэдрического металлоостова $[Zn_4O]$ и $[Zn_4S]$ осуществляется благодаря центральному атому кислорода [70–72] или серы [73]. Шесть практически изобидентатных дитиофосфатных лигандов выполняют мостиковую структурную функцию, участвуя в попарном связывании соседних атомов цинка, с образованием шестичленных металлоциклов $[OZn_2S_2P]$ (или $[SZn_2S_2P]$).

Примером полиядерного типа структуры [74] является O,O'-диэтилдитиофосфатный комплекс цинка, $[Zn\{S_2P(OC_2H_5)_2\}_2]_n$:



В рассматриваемом соединении, также как и в биядерных комплексах цинка [68, 69], бидентатно-терминальные и мостиковые лиганды присутствуют в соотношении 1:1. Однако в связывании соседних атомов цинка принимает участие единственный, а не пара Dtpf лигандов, в результате чего происходит

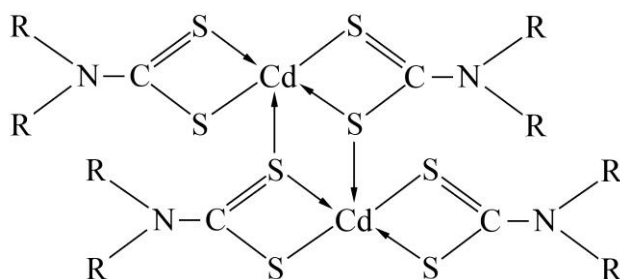
формирование бесконечной полимерной зигзагообразной цепи. Связи Zn–S в полимерной цепи (2.337 и 2.345 Å) несколько прочнее, чем в хелатных циклах (2.350 и 2.401 Å). Напротив, более прочные связи P–S отмечаются в терминальных лигандах 1.973 и 1.987 Å (для сравнения, в мостиковых лигандах соответствующие значения составляют 1.992 и 2.001 Å) [74].

Кадмий

С дитиокарбаматными лигандами кадмий образует комплексы моноядерного, биядерного и полиядерного строения. Однако наиболее характерным является формирование биядерных молекул [75–86]. Такой тип молекулярной структуры установлен для целого ряда N,N-диалкилдитиокарбаматных комплексов кадмия общего состава $[Cd_2\{S_2CNR_2\}_4]$, где R = C₂H₅ [75–77], n-C₃H₇ [78, 79], iso-C₃H₇ [80, 81], n-C₄H₉, [82], iso-C₄H₉, [81, 83], cyclo-C₆H₁₁, [81], C₂H₅, cyclo-C₆H₁₁, [81], R₂ = (CH₂)₅ [84], (CH₂)₆ [85].

Анализ рентгеноструктурных данных, а также данных ЭПР и ЯМР (¹³C, ¹⁵N, ¹¹³Cd) спектроскопии [79, 83] показывает, что основной структурной единицей комплексов являются centrosymmetric биядерные молекулы, образованные в результате объединения соседних атомов кадмия в составе мономерных фрагментов $[Cd\{S(S)CNR_2\}_2]$ двумя дополнительными связями мостиковых атомов серы двух дитиокарбаматных групп. Два других лиганда являются терминальными и координируются к атому металла бидентатно, посредством двух атомов серы с образованием четырехчленных плоскостных металлоциклов $[CdS_2C]$. При участии мостиковых лигандов формируется протяженный металлоцикл $[Cd_2S_4C_2]$ неплоскостного строения. При этом в большинстве известных комплексов кадмия металлоцикл принимает конформацию несколько искаженного «кресла». Единственное известное исключение составляет дибутилдитиокарбаматный комплекс, в котором восьмичленный металлоцикл имеет конформацию «ванна» [82]. В обсуждаемых димерах атом кадмия находится в окружении пяти атомов серы. Геометрия координационного полиэдра металла может быть аппроксимирована квадратной пирамидой с тригонально-бипирамидальным искажением. Четыре атома серы образуют экваториальную

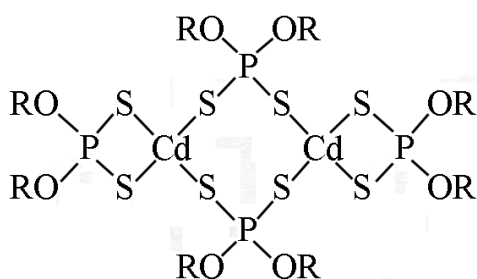
плоскость и практически копланарны, а пятый координируется к комплексообразователю аксиально. Атом кадмия выходит из плоскости четырех атомов серы в направлении аксиального атома примерно на 0.7 Å. Длина всех связей Cd–S различна, но одна из них заметно больше всех остальных. Эта связь образуется с одним из атомов серы терминального лиганда.



Для ди-*изо*-бутил- и пентаметилендитиокарбамата кадмия(II) установлено присутствие в кристаллической структуре соединений двух типов изомерных молекул, несколько различающихся значениями длин связей и валентных углов, а также вкладом тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной составляющих в геометрию координационного полиэдра металла [83, 84].

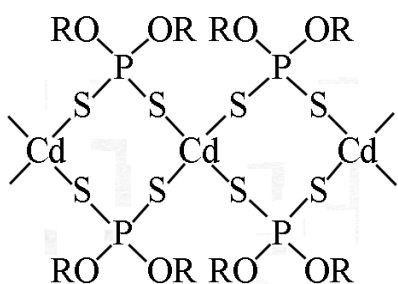
Таким образом, биядерные дитиокарбаматные комплексы кадмия на молекулярном уровне проявляют сходный тип структурной организации, практически не зависящий от природы алкильных заместителей в составе лигандов.

Для дитиофосфатных комплексов кадмия в кристаллическом состоянии установлено существование только двух типов молекулярных структур. Так, ди-*изо*-пропил-, ди-*втор*-бутил- и ди-*цикло*-гексилдитиофосфатные лиганды (включающие –OCH= группы) образуют комплексы, представленные дискретными биядерными молекулами общего состава $[Cd_2\{S_2P(OR)_2\}_4]$, в которых два лиганда являются терминальными, координируя к металлу бидентатно, с обра-



зованием четырехчленных металлоциклов CdS_2P плоскостного строения [68, 87–89]. Два другие – мостиковые объединяют соседние атомы кадмия в димер, формируя протяженные восьмичленные металлоциклы $[Cd_2S_4P_2]$.

Основное различие между ди-цикло-гексил- и ди-изо-пропил-, ди-втор-бутилдитиофосфатными комплексами кадмия состоит в том, что для первого восьмичленный гетероцикл имеет конформацию «искаженного кресла», а для второго и третьего – конформацию «седла». Интересно отметить, что O,O'-ди-изо-пропилдितिофосфат кадмия и ранее обсуждавшийся O,O'-ди-изо-пропилдितिофосфат цинка [68] являются изоструктурными на молекулярном уровне.



Напротив, для диметил- [90], дипропил- [91], дибутил- [91] и ди-изо-бутилдитиофосфатных лигандов [92, 93] характерны полиядерные комплексы общего состава $[Cd\{S_2P(OR)_2\}_2]_n$. В обсуждаемых соединениях каждый атом кадмия координирует монодентатно четыре дитиофосфатных лиганда и находится в искаженно тетраэдрическом окружении четырех атомов серы, а все лиганды выполняют бидентатно-мостиковую функцию, участвуя в построении бесконечной зигзагообразной полимерной цепи.

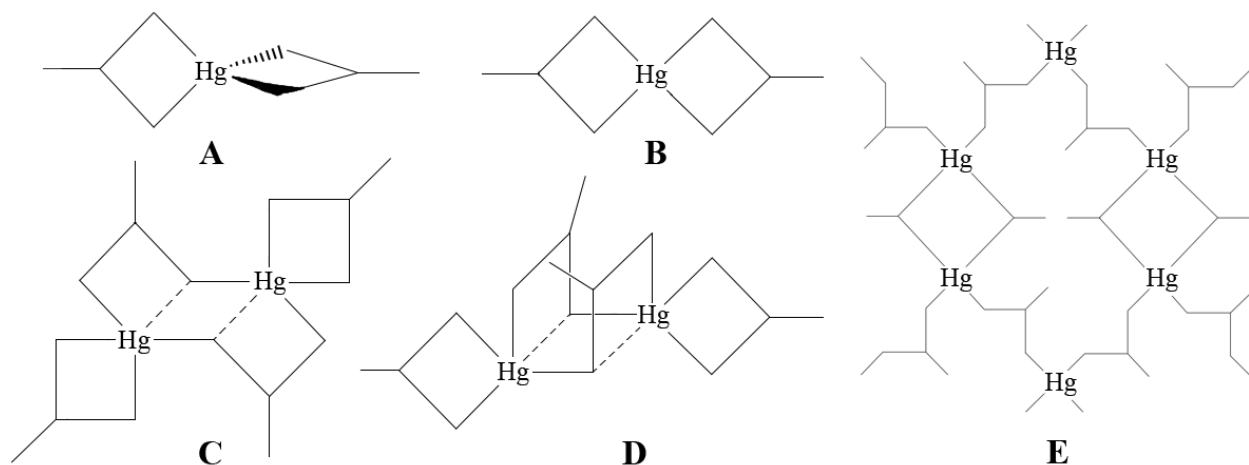
Своеобразие структурного распределения дитиофосфатных групп в трех последних комплексах состоит в попарном чередовании структурно неэквивалентных лигандов по длине цепи, когда каждый из восьмичленных металлоциклов $[Cd_2S_4P_2]$ формируется при участии двух эквивалентных лигандов. При этом для гетероциклов, образованных при участии менее прочно связанных лигандов, характерна конформация «кресло». Гетероциклы, образованные более прочно связанными лигандами имеют конформацию «седло». Таким образом, для обсуждаемых соединений характерно чередование конформационно различающихся («седло» - «кресло») восьмичленных металлоциклов.

Кристаллические комплексы кадмия, в разных сочетаниях включающие O,O'-диалкилдитиофосфатные лиганды с неоднородными структурными функциями, были детально охарактеризованы по данным мультиядерной MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd) спектроскопии [87, 89, 91–93]. Из полученных данных следует, что терминальные и мостиковые дитиофосфатные группы обнаруживают различную совокупность параметров анизотропии тензора химического сдвига ^{31}P .

Ртуть

Дитиокарбаматные комплексы ртути(II) демонстрируют многообразие типов молекулярной структуры [94–101]. В соответствии с классификацией, предложенной в работе [94], можно выделить 5 вариантов структурной организации.

К первому структурному типу **A** относятся мономерные комплексы с искаженно-тетраэдрическим окружением ртути общего состава $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]$, где $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$ [96], $\text{iso-C}_4\text{H}_9$ [94], $\text{R}_2 = \text{iso-C}_3\text{H}_7$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ [94]. Во всех случаях каждый из двух дитиокарбаматных лигандов выполняет терминальную функцию и координируется к комплексообразователю анизобидентатно ($\text{КЧ} = 4$), образуя с ним одну более короткую и одну более длинную связь.



Второй структурный тип **B** также включает моноядерные молекулы с анизобидентанной координацией симметричных терминальных дитиокарбаматных групп. Однако в этом случае комплекс имеет плоскостное строение. Среди исследованных соединений к этому структурному типу отнесены $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ [97] и $\beta\text{-}[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ [98, 99].

Два следующих структурных типа, **C** и **D**, характерны для комплексов биядерного строения. Центросимметричными молекулами типа **C** являются $\alpha\text{-}[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$ [99], $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_4]$ [94] и $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ [100]. Дитиокарбаматные лиганды в соединениях структурно неэквивалентны: два из них выполняют бидентатно-терминальную функцию, а два являются мостиковыми, координируясь одновременно к двум атомам ртути и участвуя в формировании димера. Образующийся в результате

восьмичленный гетероцикл $[\text{Hg}_2\text{S}_4\text{C}_2]$ стабилизирован в конформации «кресло». Таким образом, геометрия координационного полиэдра ртути является промежуточной между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой.

Биядерный комплекс $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ [96], относящийся к структурному типу **D**, при общей аналогии с **C** типом, проявляет ряд структурных особенностей. Лиганды, выполняющие мостиковую функцию, располагаются не по разные, а по одну сторону центрального фрагмента Hg_2S_2 , благодаря чему протяженный восьмичленный цикл $[\text{Hg}_2\text{S}_4\text{C}_2]$ в обсуждаемом комплексе имеет конформацию «ванна».

Структурный тип **E** обнаружен у дитиокарбаматного комплекса ртути элементарного состава $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CNH}_2\}_2]$ [101], субъективной единицей которого является димерная молекула, включающая два атома ртути и два дитиокарбаматных лиганда. Эти димеры далее объединяются посредством мостиковых дитиокарбаматных групп в двумерные слои. В структуре формируется два типа циклов: 8-членный, находящийся в конформации «кресло», и 16-членный. Таким образом, структурный тип **E** характерен для соединений полимерного строения.

Диалкилдитиофосфатные комплексы ртути проявляют склонность к ассоциации и в твердом состоянии являются полимерными, в то время как в растворах органических растворителей существует равновесное состояние между мономерной и димерной формами [102, 103]. Диэтилдитиофосфат ртути представляет собой линейные полимерные цепи, содержащие атомы металла и только мостиковые лиганды [104]. Бидентатные дитиофосфатные группы связывают атомы ртути попарно с образованием восьмичленного цикла $[\text{Hg}_2\text{S}_4\text{P}_2]$, стабилизированного в конформации «ванна». Ди-*изо*-пропилдитиофосфат ртути также имеет полимерную структуру [105, 106]. Один из лигандов выполняет хелатную функцию и координируется к комплексообразователю бидентатно, а второй является мостиковым и связывает два соседних атома ртути, формируя зигзагообразные цепи. Атомы фосфора в полиядерных комплексах ртути имеют искаженно-тетраэдрическое окружение $[\text{S}_2\text{O}_2]$.

Медь

Дитиокарбаматные комплексы меди(II) характеризуются реализацией различных типов структурной организации: мономерной [46, 107–111], димерной [55, 111–114] и полимерной [115]. При этом во всех случаях медь находится в чисто серном окружении дитиокарбаматных лигандов.

Мономерные комплексы имеют centrosymmetric плоское-квадратное строение с небольшим ромбическим искажением, что соответствует dsp^2 -гибридному состоянию атомных орбиталей комплексообразователя. Атом меди координирует в плоскости атомы серы двух дитиокарбаматных лигандов, имея КЧ = 4 [CuS₄]. В случае присутствия в составе комплексов объемных алкильных или циклических заместителей создаются стерические препятствия для возникновения межмолекулярных Cu–S взаимодействий, что приводит к стабилизации мономерных структур. Такой тип структурной организации характерен для целого ряда дитиокарбаматов меди(II) [Cu(R₂NCS₂)₂], где R = *iso*-C₃H₇ [107, 108], R₂ = (CH₂)₄ [109], (CH₂)₅ [110], R = CH₃, C₆H₅ [46].

В целом для кристаллических диалкилдитиокарбаматов меди(II) доминирует тенденция к формированию димерных молекул [55, 111–114]. Формирование димерной структуры происходит вследствие дополнительной координации атома серы одного из дитиокарбаматных лигандов соседней молекулы в аксиальное положение комплексообразователя. В результате координационный полиэдр меди имеет квадратно-пирамидальное строение с КЧ = 5 [CuS₅]. Биядерное строение установлено для *бис*-(диэтилдитиокарбамато)-меди(II), [Cu{(C₂H₅)₂NCS₂}₂]₂ [55, 112, 113] и *бис*-(ди-*n*-пропилдитиокарбамато)меди(II), [Cu{(n-C₃H₇)₂NCS₂}₂]₂ [114]. В каждом случае атом меди находится в плоскости, образованной четырьмя атомами серы двух дитиокарбаматных групп, и несколько выходит из нее (0.26 и 0.38 Å, соответственно) в направлении пятого атома серы [112, 114]. Основание квадратной пирамиды координационного полиэдра ромбически искажено за счет некоторой неэквивалентности связей Cu–S. Связь с пятым атомом серы наиболее длинная, 2.851 и 2.741 Å, расположена практически перпендикулярно к плоскости основания. В составе биядерной мо-

лекулы дитиокарбаматные лиганды выполняют различные структурные функции. Два из них являются терминальными и координируются к комплексообразователю бидентатно, а два других – тридентатно-мостиковыми.

Интересной представляется структурная организация бис-(ди-*n*-бутилдитиокарбамато)меди(II), исследование которой позволило установить способность к существованию комплекса как в мономерном плоско-квадратном состоянии, $[\text{Cu}\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCS}_2\}_2]$, так и в форме биядерных молекул неплоскостного строения, $[\text{Cu}\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCS}_2\}_2]_2$ [111]. Преобладание той или иной формы зависит от условий проведения кристаллизации. При этом длины Cu–S связей в экваториальной плоскости как мономерной, так и димерной молекул очень близки и составляют 2.30 и 2.31 Å, соответственно. Связь с пятым атомом серы в димерной молекуле существенно длиннее, 2.899 Å, чем в других биядерных комплексах меди, и, следовательно, наименее прочная.

Бис-(диметилдитиокарбамато)медь(II), $[\text{Cu}\{(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2\}_2]_n$, является единственным примером реализации полимерной структуры. Для металла формируются координационные полиэдры искаженно-октаэдрического строения [115]. В этом случае все лиганды выполняют смешанную – терминально-мостиковую функцию. Атом меди образует в экваториальной плоскости связи с четырьмя атомами серы, которые попарно эквивалентны. Аксиальные связи Cu–S характеризуются наибольшей длиной среди всех исследованных дитиокарбаматов меди – 3.159 Å.

Исследование комплексов меди(II) с алкильными производными дитиофосфорной кислоты показало их низкую устойчивость ввиду восстановления меди(II) до одновалентного состояния [29, 116–118]. Стабилизация диалкилдитиофосфатов меди(II) происходит лишь в магнитноразбавленных системах в растворах, в связи с чем данные рентгеноструктурных исследований этого класса соединений отсутствуют.

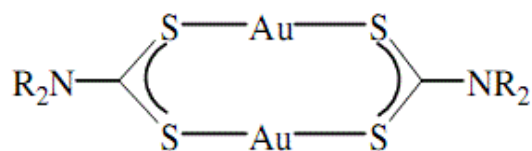
Платина, золото

Координационные соединения платины(II) с серосодержащими лигандами до сегодняшнего дня остаются малоизученными. Смешаннолигандные ком-

плексы, включающие дитиокарбаматные лиганды, а также молекулы аминов и диаминов или атомы галогенов исследовались методами ИК- и ПМР-спектроскопии [119–121], в то время как рентгеноструктурные данные для дитиокарбаматов платины отсутствуют.

Большинство известных к настоящему времени O,O' -диалкилдитиофосфатных комплексов платины представляют собой жидкие или маслообразные вещества [122]. Структурно охарактеризованы лишь три кристаллических комплекса платины состава $[Pt\{S_2P(OR)_2\}_2]$ ($R = C_2H_5$ [122], *iso*- C_3H_7 [123], *cyclo*- C_6H_{11} [124]). Все обсуждаемые соединения имеют мономерное строение. Атом платины S,S' -бидентатно координирует два дитиофосфатных лиганда с образованием плоско-квадратного хромофора $[PtS_4]$. Длины связей $Pt-S$ во всех трех комплексах отличаются незначительно и в среднем составляют 2.33 \AA . Это значение больше, чем $Ni-S$ в аналогичных комплексах никеля (2.22 \AA) [49, 51, 53], что можно объяснить различием атомных радиусов металлов. В целом же комплексы платины проявляют существенное сходство структурной организации с соединениями никеля. Так, длины связей $P-S$ и $P-O$ (в среднем 2.00 и 1.56 \AA , соответственно) и значения валентных углов SPS , OPO и SPO (в среднем 102 , 96 и 115° , соответственно) очень близки соответствующим величинам в дитиофосфатах никеля. При этом, так же, как и в никелевых комплексах, алкильные заместители в составе лигандов располагаются перпендикулярно плоскости хелатного узла.

Первое упоминание о биядерном комплексе золота, содержащем пару дитиокарбаматных лигандов относится к 1959 г. [125]. В дальнейшем димерная структура была установлена для соединений золота(I) общего состава $[Au_2(S_2CNR_2)_2]$ ($R = C_3H_7$, C_4H_9 , *iso*- C_4H_9 , C_5H_{11} , $(CH_2)_{10}O_4$ [126–130]. Ряд производных ($R = n-C_8H_{17}$, $n-C_{12}H_{25}$, *cyclo*- C_6H_{11} , $-C_3H_5$, $C_6H_5CH_2-$; $R_2 = (CH_2)_4O$, $(CH_2)_5$) был исследован по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии [131]. Димерные молекулы дитиокарбаматов золота(I) включают два атома металла, каждый из которых S,S' -бидентатно координирует два лиганда с образованием восьмичленного металлоцикла $[Au_2S_4C_2]$:



Длины связей Au–S имеют близкие значения и составляют ~ 2.28 Å. Группировки лигандов $[S_2CNC_2]$ практически плоскостные. При этом планарные группы двух лигандов наклонены относительно друг друга так, что молекула приобретает форму пропеллера с осевым расположением двух атомов золота.

Атомы золота в димерах характеризуются короткими межатомными расстояниями: $2.76\text{--}2.78$ Å [127–130], что существенно короче суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов золота (3.32 Å) [132–134] и даже межатомного расстояния в металлическом золоте (2.88 Å) [135], что свидетельствует о наличии внутримолекулярного взаимодействия атомов металла. В то же время междимерные расстояния Au–Au, 3.40 Å, указывают на отсутствие прямого взаимодействия между молекулами в структуре соединения.

Полимерное строение установлено для дитиокарбаматов золота(I) общего состава $[Au_2\{S_2CNR_2\}_2]_n$, где R = C_2H_5 [136] или $C_2H_4OCH_3$ [137]. Структура соединений состоит из дискретных димерных молекул, проявляющих значительное сходство с рассмотренными выше биядерными комплексами. Однако, наряду с образованием внутридимерных связей Au–Au, наблюдаются также короткие междимерные контакты (3.00 и 3.16 Å, соответственно), благодаря которым биядерные фрагменты объединяются в полимерные линейные цепи, основу которых составляют чередующиеся атомы золота. Дитиокарбаматные группы располагаются по обе стороны цепей.

Аналогичную полимерную организацию имеет также структурно охарактеризованный ди-*изо*-пропилдитиофосфатный комплекс золота(I), включающий два типа кристаллографически независимых димерных молекул $[Au_2\{S_2P(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)_2\}_2]$ [138]. По сравнению с дитиокарбаматами золота обсуждаемое соединение характеризуется более слабыми взаимодействиями между атомами металла. Особенность ди-*цикло*-гексилдитиофосфата золота(I) заключается в том, что биядерные молекулы комплекса связаны в полимерную цепь не аурофильными связями, а посредством вторичных $Au\cdots S$ взаимодействий [139].

Дитиокарбаматные комплексы золота(III) с *n*-бутилдитиокарбаматным лигандом состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]\text{Br}$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuBr}_4]$ были получены и исследованы методами кондуктометрии и ИК и УФ спектроскопии [140]. Структурная организация бромида *бис*-(*N,N*-ди-*n*-бутилдитиокарбамато)-золота(III) была разрешена методом РСА [140]. В кристаллической решетке присутствуют изолированные комплексные катионы золота(III) и бромид-ионы. Золото(III) *S,S'*-бидентатно координирует два структурно-эквивалентных дитиокарбаматных лиганда, находясь в плоско-квадратном окружении четырех атомов серы. Длины связей Au–S достоверно различаются и составляют 2.309 и 2.334 Å.

На основе ди-*n*-бутилдитиокарбаматного лиганда были получены изоморфные гетеровалентные комплексы золота(III)–золота(I) $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Структура $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuBr}_2]$ определена прямым методом [141] и включает чередующиеся комплексные катионы золота(III) и анионы золота(I). В комплексных катионах D_{2с} лиганды структурно-эквивалентны и координированы к комплексообразователю избидентатно, длины связей Au–S составляют 2.332 и 2.333 Å. Комплексные анионы $[\text{AuBr}_2]^-$ линейного строения centrosимметричны и характеризуются *sp*-гибридным состоянием комплексообразователя.

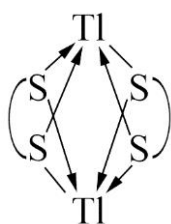
К настоящему времени синтезированы разнообразные гетеровалентные соединения, содержащие атомы золота в различных степенях окисления [например, 142]. В основном это металлоорганические соединения и кластеры, имеющие молекулярную структуру. Ионные гетеровалентные комплексы золота в большинстве составлены из линейных анионов $[\text{AuX}_2]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и объемных катионов золота(III) с квадратным каркасом, в лигандах которых присутствует хелатная составляющая (*N–N*, *N–N–N*, *S–S*). При этом показано, что ион $[\text{AuBr}_4]^-$, являясь мягким окислителем, способен восстанавливаться до $[\text{AuBr}_2]^-$ -иона в присутствии органических растворителей, например, ацетона [140, 142–144].

Таллий

В комплексных соединениях с дитиокарбаматными лигандами таллий(I) характеризуется высокими координационными числами, КЧ = 5, 6, 7 [145–151].

Поэтому за счет единственного дитиолиганда невозможно координационное насыщение металла-комплексообразователя, что достигается формированием полиядерных структур. Полиядерное строение было установлено для ряда комплексов таллия(I) с диалкилдитиокарбаматными лигандами, $[Tl_2\{S_2CNR_2\}_2]_n$ ($R = CH_3$ [145], C_2H_5 [146], C_3H_7 [147], *iso*- C_3H_7 [148], C_4H_9 [149], *iso*- C_4H_9 [150], $R_2 = (CH_2)_6$ [151]).

В кристаллическом состоянии все соединения имеют сходное строение: структурной единицей являются биядерные молекулы $[Tl_2\{S_2CNR_2\}_2]$, в кото-



рых два мостиковых дитиокарбаматных лиганда связывают оба атома таллия, образуя октаэдр. Четыре атома серы формируют экваториальную плоскость октаэдра; атомы таллия занимают вершинные положения. Каждый атом таллия в составе димеров

образует четыре связи с атомами серы двух дитиолигандов. Эти расстояния принимают минимальное (2.88 Å) и максимальное (4.37 Å) значения в случае пропилдитиокарбамата таллия(I). За счет дополнительных взаимодействий каждый из атомов таллия, входящих в состав биядерной молекулы, образует связи с соседними димерными фрагментами. Междимерные длины связей Tl–S находятся в диапазоне от 3.38 Å (TlPrDtc) до 4.19 Å (TlBuDtc). Эти связи участвуют в формировании зигзагообразных полимерных цепей, которые в свою очередь, объединяются в слои. Строение координационного полиэдра комплексообразователя, его координационное число, а также значения межатомных расстояний таллий–серы и таллий–таллий в значительной степени определяются алкильными заместителями в составе дитиокарбаматных лигандов.

Так, наибольшее значение КЧ = 7 характерно только для метилового комплекса таллия [145]. В составе диэтил- [146], дибутил- [149] и гексаметилендитиокарбаматного [151] комплексов таллия(I) отмечается координация таллия с шестью атомами серы. Интересная особенность характерна для дипропилдитиокарбамата таллия [147], в котором два атома таллия в составе димера имеют разные КЧ равные 5 и 6. В случае гомологов разветвленного строения ($R = iso-C_3H_7, iso-C_4H_9$) координационное насыщение атома таллия достигается за

счет только пяти атомов серы дитиолигандов [148, 150]. Строение координационного полиэдра металла в приведенных соединениях может описываться тетрагональной пирамидой ($KЧ = 5$) и тригональной призмой ($KЧ = 6$ и 7).

Комплексы таллия(I) с родственными O,O'-диалкилдитиофосфатными лигандами, изученные в значительно меньшей степени, проявляют структурное подобие [152, 153]. Так, для ди-*изо*-пропилдитиофосфатного комплекса таллия(I), исследованного по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии и РСА, установлено образование полимерных цепей, построенных из моноядерных молекул $[Tl\{S_2P(O-iso-C_3H_7)_2\}]$ [152]. Необычной для комплексов таллия(I) представляется структурная организация диэтилдитиофосфата таллия(I) [153]. В соединении атом таллия S,S'-бидентатно координирует только один дитиолиганд, имея $KЧ = 2$. Длины связей Tl–S равны, соответственно, 3.13 и 3.16 Å, а значение валентного угла S–Tl–S составляет 63.3°.

I.2 Образование гетерополиядерных комплексов в составе магнитноразбавленных систем по данным ЭПР

Впервые возможность образования парамагнитных гетерополиядерных координационных соединений в составе магнитноразбавленных систем методом спектроскопии ЭПР была установлена для дитиокарбаматных комплексов меди(II) [154–159]. Было показано, что роль катионов диамагнитных металлов: цинка, кадмия, ртути(II) или свинца(II) при совместном осаждении с медью(II) не исчерпывается механическим разбавлением последних. Между парамагнитным компонентом и диамагнитной матрицей осуществляется химическое взаимодействие, результатом которого является образование парамагнитных гетерополиядерных соединений состава $[CuMe(Dtc)_4]$.

Возможность такого взаимодействия обусловлена значительной степенью подобия молекулярных структур соответствующих дитиокарбаматов меди(II) [55, 112, 115], с одной стороны, и цинка [55–57, 62, 65], кадмия [75–87], ртути(II) [94, 99] – с другой. (В некоторых случаях вообще имеет место полная изоструктурность). Координационные полиэдры металлов в этих димерах по

данным рентгеноструктурного анализа имеют неплоскостное строение и являются промежуточными между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой. При этом в комплексах кадмия и ртути имеет место преимущественно координация квадратно-пирамидальная, тогда как в соединениях цинка – преимущественно тригонально-бипирамидальная.

Никель с дитиокарбаматными лигандами образует мономерные плоско-квадратные комплексы [35–47]. Поэтому в матрице координационных соединений никеля медь(II) также стабилизируется в составе моноядерных комплексов с плоско-квадратным строением координационных полиэдров [158], характеризующихся различной степенью ромбического искажения.

В матрицах диамагнитных соединений никеля, цинка, кадмия, ртути координационная сфера меди(II) сохраняет S-гомогенный характер. Однако формирование координационных полиэдров различного типа геометрии (CuS_4 – плоский квадрат или искаженный тетраэдр; CuS_5 – искаженные квадратная пирамида или тригональная бипирамида) обуславливает различие в экспериментальных параметрах ЭПР. Сравнительный анализ экспериментальных данных работ [154–160] показывает, что каждому типу геометрии координационных полиэдров меди(II) в дитиокарбаматных комплексах соответствует своя совокупность параметров ЭПР и спектральных особенностей.

Так, плоско-квадратный хромофор CuS_4 характеризуется экстремальными параметрами ЭПР (таблица 1). При этом константы СТС принимают максимальные, а g-факторы – минимальные значения среди всех комплексов меди(II) с чисто серным окружением комплексообразователя. Для димерного диметилдитиокарбамата цинка $[\text{Zn}_2(\text{MDtc})_4]$ по данным РСА [65] установлен тетраэдрический тип геометрии координационного полиэдра комплексообразователя. Спектры ЭПР магнитноразбавленной системы $[\text{CuZn}(\text{MDtc})_4]$ отличаются минимальными значениями констант СТС и в параллельной и в перпендикулярной ориентациях по сравнению со всеми другими типами геометрии.

Координационный полиэдр меди(II) CuS_5 характеризуется промежуточными значениями констант СТС и g-факторов по сравнению с выше рассмотренными.

ренными типами геометрии. При этом между полиэдрами квадратно-пирамидального и тригонально-бипирамидального строения не существует резкой границы и тригональную бипирамиду можно аппроксимировать квадратной пирамидой с тетраэдрически искаженным основанием. Возрастание степени такого искажения, т.е. возрастание вклада тригонально-бипирамидальной составляющей в геометрию координационного полиэдра комплексобразователя сопровождается появлением трехосной анизотропии параметров ЭПР.

Таблица 1 – Параметры ЭПР магнитноразбавленных дитиокарбаматных комплексов меди(II)

Комплекс	*A ¹ _{Cu} , Э	g ¹	*A ² _{Cu} , Э	g ²	*A ³ _{Cu} , Э	g ³	Геометрия хромофора
[Cu/Ni(EDtc) ₂]	163/174	2.084	42/45	2.024	39/42	2.020	плоский квадрат [160]
[Cu/Ni(MDtc) ₂]	163/174	2.084	42/45	2.024	39/42	2.020	плоский квадрат [160]
[Cu/Ni(BDtc) ₂]	159/170	2.086	42/45	2.023	39/42	2.019	плоский квадрат [160]
[Cu/Ni(PmDtc) ₂]	163/174	2.083	42/45	2.023	39/42	2.020	плоский квадрат [160]
[Cu/Ni(HmDtc) ₂]	162/173	2.084	42/45	2.023	40/43	2.019	плоский квадрат [160]
[Cu/Ni(MfDtc) ₂]	160/171	2.092	40/43	2.024	37/40	2.020	плоский квадрат [160]
[CuCd(EDtc) ₄]	152/163	2.103	29	2.030	29	2.030	квадр. пирамида [154]
[CuHg(EDtc) ₄]	151/162	2.103	29	2.030	29	2.030	квадр. пирамида [154]
[CuZn(EDtc) ₄]	147/158	2.107	29	2.033	6.5	2.023	тригон. бипирам. [154]
[CuZn(MDtc) ₄]	136/146	2.108	21	2.031	21	2.031	тетраэдр [158]

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

Исследование дитиокарбаматных комплексов меди(II) магнитноразбавленных соответствующими соединениями таллия(I) позволило идентифицировать целый ряд трех-, четырех-, пяти- и семиядерных медно(II)-таллиевых(I) [163–165] комплексов. Возможность формирования гетерополиядерных комплексов обусловлена дополнительной координацией атомами таллия серы, входящей в состав дитиокарбаматных лигандов соседних структурных фрагментов.

Так, в магнитноразбавленной системе Cu(II)–Tl(I)–Dtc (Dtc – диэтил-(EDtc), дибутил- (BDtc) и гексаметилендитиокарбаматный (HmDtc) лиганды) установлено образование трехъядерных комплексов [CuTl₂(Dtc)₄]. В спектрах ЭПР всех этих комплексов каждая из компонент СТС от ядра атома меди(II) в параллельной и перпендикулярной ориентациях расщепляется на триплет (1:2:1) компонент ДСТС от двух магнитно- и структурно-эквивалентных атомов таллия.

Сравнительный анализ параметров экспериментальных спектров ЭПР с данными для бис-(диэтилдитиокарбамато)меди(II) в низкотемпературных стеклах при 77 К [166] и в решетке бис-(диэтилдитиокарбамато)никеля [167] (таблица 2) позволил установить, что в трехъядерных комплексах сохраняется плоскоквadrатное строение хромофора CuS_4 :

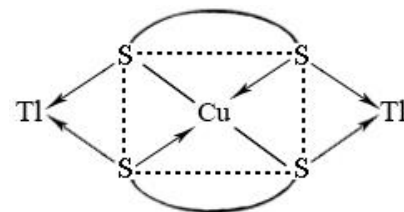
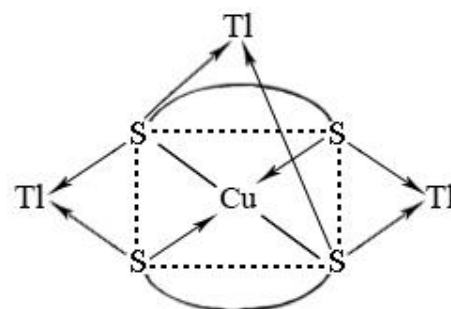


Таблица 2 – Параметры ЭПР гетерополиядерных медно(II)-таллиевых(I) дитиокарбаматных комплексов в условиях магнитного разбавления

Комплекс	$A_{Cu}^{\parallel}, \text{Э}$	g^{\parallel}	$A_{Cu}^{\perp}, \text{Э}$	g^{\perp}	$A_{Tl}^{\parallel}, \text{Э}$	$A_{Tl}^{\perp}, \text{Э}$	
$[CuTl_2(EDtc)_4]$	157	2.086	41	2.025	9.8	11.0	[164]
$[CuTl_2(HmDtc)_4]$	159	2.086	43	2.025	40.6	42.6	[157]
$[CuTl_2(BDtc)_4]$	157	2.087	41	2.025			[164]
$[CuTl_3(MDtc)_5]$	157	2.087	41	2.026	51; 13.7	57; 15.5	[164]
$[Cu(EDtc)_2]$ толуол, 77 К	158	2.087	42	2.025			[166]
$[Cu/Ni(EDtc)_2]$	157	2.087	44	2.023			[167]

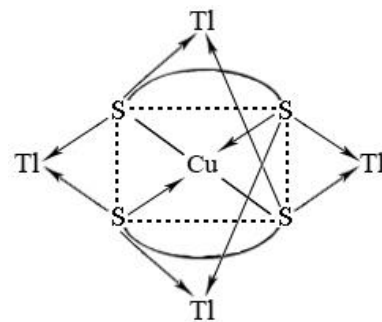
Анализ спектров системы на основе диметилдитиокарбаматного лиганда показал образование четырехъядерного комплекса состава $[CuTl_3(MDtc)_5]$ [164]. В экспериментальных спектрах обсуждаемого соединения также наблюдается ДСТС от двух магнитно-эквивалентных ядер таллия. Однако в данном случае каждая из компонент триплета ДСТС дополнительно расщепляется на дублет линий (1:1) с меньшей константой от атома таллия неэквивалентного по отношению к двум вышеупомянутым. В итоге каждая компонента СТС от атома меди в спектре ЭПР представлена секстетом линий (1:1:2:2:1:1) ДСТС.

В составе комплекса атом меди и два структурно-эквивалентных атома таллия лежат в одной плоскости. Третий атом таллия внеплоскостной и находится в аксиальном положении атома меди:



При изучении трехъядерного комплекса состава $[CuTl_2(EDtc)_4]$ [165] в широком интервале температур, была показана возможность его существования в двух изомерных формах: α - и β -. Характер спектральной неидентичности изомерных форм (наиболее существенно проявляющийся в значениях констант ДСТС) и

расчет спиновой плотности на атомах таллия позволили установить, что в β -форме комплекса медь(II) дополнительно координирует атом серы в аксиальное положение. Вблизи температуры плавления в системе обнаружен пятиядерный комплекс состава $[\text{CuTl}_4(\text{EDtc})_6]$, в котором атом меди в двух взаимно перпендикулярных плоскостях имеет окружение четырех атомов серы (первая координационная сфера) и четырех атомов таллия (вторая координационная сфера):



Образование новой формы гетерополиядерного комплекса в спектре ЭПР проявляется в возникновении в области низкопольных компонент СТС параллельной ориентации слабоинтенсивных семикомпонентных мультиплетов, соотношение интенсивностей компонент в которых близко к 1:2:3:4:3:2:1. Учитывая возможность внеплоскостной координации атомов таллия, семикомпонентные мультиплеты были объяснены взаимодействием неспаренного электрона меди с двумя экваториальными ($A_{\text{Tl}}^{\parallel} = 8.9 \text{ Э}$) и двумя аксиально расположенными атомами таллия ($A_{\text{Tl}}^{\perp} = 4.4 \text{ Э}$).

Таким образом, в гетерополиядерных комплексах возможна реализация координационных полиэдров различных типов геометрии. Использование метода спектроскопии ЭПР для исследования магнитноразбавленных систем позволяет определить не только тип молекулярной структуры и геометрию координационного полиэдра комплексообразователя, но также установить тонкие детали структурной организации образцов надмолекулярного уровня.

I.3 Аддуктообразование бис-хелатных комплексов переходных металлов в растворах и твердой фазе

Координационные соединения металлов с бидентатными S, S' -координирующими лигандами обнаруживают способность к формированию разнолигандных комплексов – аддуктов – в результате присоединения молекул электронодонорных органических оснований (В). Аддукты – (от лат. *adductus* – приведенный, притянутый), молекулярные комплексы и соединения, образу-

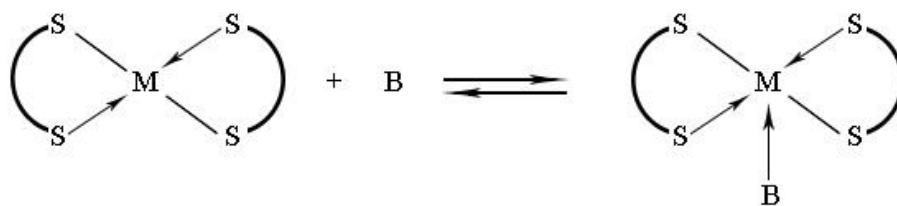
щиеся в результате реакций присоединения [168]. Словарь терминов Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC Recommendation 1994 [169]) дает аддуктам более детальное определение: «Adduct – A new chemical species AB, each molecular entity of which is formed by direct combination of two separate molecular entities A and B in such a way that there is change in connectivity, but no loss, of atoms within the moieties A and B. Stoichiometries other than 1:1 are also possible, e.g. a bis-adduct (2:1). An "intramolecular adduct" can be formed when A and B are groups contained within the same molecular entity. This is a general term which, whenever appropriate, should be used in preference to the less explicit term complex. It is also used specifically for products of an addition reaction. For examples see Lewis adduct, Meisenheimer adduct, π -adduct».

В координационной химии изучение процессов аддуктообразования, а также исследование строения и физико-химических свойств аддуктов представляет интерес по нескольким причинам:

- каталитические процессы в органическом синтезе идут через стадию образования промежуточных соединений (интермедиатов), образующихся за счет координации органических молекул к металлу – активному центру катализатора;
- аддукты могут рассматриваться, как модели активных центров ферментов и интермедиатов биохимических процессов;
- во флотационном обогащении минерального сырья ключевую роль играет образование прочных поверхностных комплексов реагентов собирателей с активными металлическими центрами на поверхности минеральных частиц;
- многие аддукты проявляют высокую молекулярную летучесть в вакууме и являются технологическими предшественниками сульфидов переходных металлов – материалов для электронной промышленности.

Необходимым условием образования аддуктов является частичная координационная ненасыщенность комплексообразователя. Процесс аддуктообразования протекает по донорно-акцепторному механизму [170]. При этом молекула органического основания является донором неподеленной электронной пары, а нейтральная молекула *бис*-хелатного комплекса выступает в качестве

кислоты Льюиса, предоставляя для образования связи вакантную атомную орбиталь. В простейшем случае реакцию аддуктообразования дитиокомплексов двухвалентных металлов можно представить следующим образом:



где В – молекула органического донорного основания различной химической природы (пиридин, амины, органические сульфиды, диоксан, спирты и т.д.).

В результате координации молекулы донорного основания комплексы плоско-квадратного строения достраиваются до квадратной пирамиды. При этом КЧ металла повышается с 4 до 5, а состояние гибридизации металлов с электронными конфигурациями атомов d^9 и d^{10} изменяется с sp^2d на sp^3d . В рассматриваемом случае направление связи М–В совпадает с главной осью симметрии молекулы комплекса – осью четвертого порядка. Такой аддукт характеризуется аксиальной (от *англ.* axial – осевой) координацией молекулы основания и поэтому называется аксиальным аддуктом.

Анализ периодической научной литературы позволяет отметить, что наиболее исследованными являются процессы аддуктообразования комплексов меди(II), никеля, цинка и кадмия.

1.3.1 Аддуктообразование в растворах

Представления об аддуктообразовании *бис*-хелатных комплексов металлов с донорными основаниями в растворах основываются на данных стехиометрических исследований, анализа электронных и ИК-спектров, а так же ЯМР спектроскопии. Изучение парамагнитных аддуктов меди(II) осуществляется преимущественно методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Процессу образования аддуктов в растворах предшествует диссоциация *бис*-хелатных биядерных комплексов меди(II) на два мономерных фрагмента. Диссоциация протекает вследствие разрыва мостиковых лигандов, что объясня-

ется относительно невысокой прочностью восьмичленных металлоциклов. Поэтому результатом взаимодействия с молекулами донорных оснований является образование моноядерных аддуктов.

Так, введение в растворы диалкилдитиокарбаматов меди(II) различных N-донорных оснований – алифатических аминов, пиридина, пиперидина приводит к образованию аддуктов состава $[\text{Cu}(\text{B})(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ со стехиометрией металл : основание = 1 : 1 [171–184]. Дополнительная координация молекул оснований в аксиально положение комплексообразователя достраивает плоско-квадратный комплекс до квадратно-пирамидального. По сравнению с исходными биядерными комплексами, на электронном уровне образование новой связи сопровождается возрастанием вклада d_z^2 -орбитали в основное состояние неспаренного электрона меди(II) [179, 180].

В аддуктах отчетливо проявляются эффекты взаимного влияния лигандов различной химической природы. Присоединение молекулы донорного основания оказывает возмущающее действие на структуру комплекса и на прочность связей металла с бидентатными дитиолигандами. Структурные исследования аддуктов дитиокарбаматных комплексов меди(II) с пиридином показали, что атом меди на $\sim 0.2 \text{ \AA}$ выходит из плоскости, образованной четырьмя атомами серы, в направлении координированной молекулы пиридина (Py). Поэтому, в сравнении с исходными плоско-квадратными комплексами, связи Cu–S в аддуктах оказываются несколько ослабленными, что получило в литературе название «эффекта аксиального возмущения» [175–177]. Обсуждаемые процессы сопровождаются изменением изотропных параметров ЭПР: значения g-факторов (и в параллельной и в перпендикулярной ориентациях) возрастают, при одновременном уменьшении соответствующих значений констант СТС.

подавляющее большинство работ [171–182] посвящено исследованию аддуктообразования комплексов меди(II) с пиридином, молекула которого имеет плоскостное строение и включает гетероатом азота с пространственно направленной неподеленной парой электронов [185]. В некоторых работах описаны аддукты с другими представителями N-донорных оснований – алифати-

ческими аминами: диэтиламином (DAm), триэтиламином (TAm) и гексиламином (GAm) [172, 173].

В среде диэтил- и триэтиламина процесс останавливается на стадии образования аксиальных (1:1) аддуктов, что обусловлено стерическими затруднениями. В случае гексиламина и пиридина аддуктообразование протекает значительно глубже с формированием не только аксиальных, но и экваториальных аддуктов [172, 173]. Присоединение аксиального лиганда приводит к ослаблению плоскостных связей Cu–S, что в дальнейшем сопровождается раскрытием хелатного цикла и стабилизацией молекулы донорного основания в экваториальной плоскости. Спектры ЭПР таких комплексов характеризуются наличием в перпендикулярной ориентации дополнительной сверхтонкой структуры (ДСТС) от двух структурно- и магнитно-эквивалентных атомов азота гексиламина или пиридина.

В аддуктах с серосодержащими донорными основаниями [173, 174] прочность связи Cu–S меньше, чем связи Cu–N в случае азотсодержащих оснований. Поэтому в растворах таких аддуктов равновесие в значительной степени смещено в сторону исходных веществ. По этой причине параметры ЭПР аддуктов бис-хелатов меди(II) могут быть зарегистрированы только в области низких температур ($T = 77 \text{ K}$).

I.3.2 Аддуктообразование в твердой фазе

В твердой фазе аддуктообразование дитиокарбаматных комплексов протекает иначе, чем в растворах, и определяется как молекулярной структурой исходного комплекса и природой донорного основания, так и использованием различных методических приемов.

Для исследования парамагнитных аддуктов широкое применение нашел метод ЭПР с использованием приема магнитного разбавления [186–194]. Были получены и исследованы методом спектроскопии ЭПР аддукты диметил- и диэтилдитиокарбаматного комплексов меди(II), магнитноразбавленных цинком ($\text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 1000$), с аммиаком (Am), алифатическими аминами (метиламином

(MAm), диэтиламино (DAm)) и пиридином (Py). Сравнительный анализ параметров ЭПР [186–188] показал, что *бис*-диметилдитиокарбаматный комплекс меди(II) образует со всеми основаниями только тетраэдрические аддукты состава $[Cu(B)(MDtc)_2]$ ($B = Am, MAm, DAm, Py$). В случае аддуктообразования *бис*-диэтилдитиокарбаматного комплекса меди(II) с аммиаком и алифатическими аминами образуются мооядерные аддукты с различным типом геометрии: тригонально-бипирамидальным ($B = Am, MAm$) и тетраэдрическим ($B = DAm$). При взаимодействии дитиокарбаматов меди(II) с третичными аминами (триэтиламино) стерический фактор препятствует образованию аддуктов [187–189]. Различие в структурах аддуктов диметил- и диэтилдитиокарбаматных комплексов меди(II) определяется типом геометрии полиэдров комплексообразователя в исходных комплексах, на основе которых идет аддуктообразование.

В работах [190, 191] методами ЭПР, ЯМР (^{13}C и ^{15}N) спектроскопии и РСА исследованы аддукты диэтилдитиокарбаматных комплексов меди(II) и цинка с *ди-изо*-бутиламино, для которых установлено преимущественно тригонально-бипирамидальное строение. Обнаружена способность аддукта диэтилдитиокарбамата цинка с *ди-изо*-бутиламино к существованию в виде двух изомерных форм, различающихся длиной связей Zn–N, пространственной ориентацией координированных молекул *ди-изо*-бутиламина и вкладом тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной составляющих в геометрию координационных полиэдров цинка. Выявленные различия позволили классифицировать исследованные формы как конформационные изомеры.

Ряд работ [192–197] посвящен исследованию аддуктообразования дитиокарбаматных комплексов меди(II) и цинка с пиридином. Для аддуктов состава $[M(Py)(MDtc)_2]$ ($M = Cu, Zn$) методами ЭПР и MAS ЯМР ($^{13}C, ^{15}N$) спектроскопии установлено их существование в единственной молекулярной форме, характеризующейся значительным вкладом (~75%) тригонально-бипирамидальной (ТБП) составляющей в геометрию полиэдра металла и структурной эквивалентностью дитиокарбаматных лигандов, выполняющих терминальную функцию [192]. Также в единственной молекулярной форме существует близкий по

строению *бис*-(метилизопропилдитиокарбамато)пиридин-цинк(II) [196].

Кроме пиридина, дитиокарбаматные комплексы меди(II) и цинка образуют аддукты с другими донорными основаниями циклического строения, такими как морфолин (Mf), пиперидин (Pip), гексаметиленимин (Hmi) [198–200]. Так, в работах [200, 201] по данным ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии и РСА установлено, что аддукты *бис*-(диэтилдитиокарбамато)-меди(II) и -цинка с морфолином, $[\text{M}(\text{Mf})(\text{EDtc})_2]$ в кристаллическом состоянии существуют в виде двух конформационных изомеров, различающихся пространственной ориентацией координированных молекул (поворотные изомеры). Угол, количественно характеризующий различие в пространственной ориентации координированных гетероциклов, близок к 90° . Обе формы характеризуются геометрией координационного полиэдра металла, промежуточной между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой. Однако, в одном случае строение преимущественно квадратно-пирамидальное: вклад КП составляющей 92.5%, а в другом – преимущественно тригонально-бипирамидальное: вклад ТБП составляющей 77.3%. Кроме того, изомеры различаются длиной связей Zn–N, которая в квадратно-пирамидальном аддукте более прочная. Напротив, для аддуктов ряда дитиокарбаматных комплексов меди(II) и цинка с гексаметиленимином общего состава $[\text{M}(\text{Hmi})(\text{Dtc})_2]$, где M = Cu, Zn, а Dtc – диметил- (MDtc), диэтил- (EDtc) или морфолиндитиокарбаматный (MfDtc) лиганд установлено образование единственных молекулярных форм [200].

Значительное число работ посвящено изучению структурной организации аддуктов дитиокарбаматов цинка и кадмия с 1,10-фенантролином [201–208], 2,2'- и 4,4'-бипиридиллом [204–210], имидазолом [211]. Особенностью этих азот-содержащих циклических оснований является присутствие в их структуре двух донорных атомов азота и способность как к моно-, так и бидентатной координации. Все аддукты с 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридиллом характеризуются единым типом структурной организации и независимо от природы алкильных заместителей в дитиокарбаматных группах представляют собой мономерные молекулы. В комплексах общего состава $[\text{M}(\text{B})(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ (M = Zn, Cd; B =

Phen, 2,2-BiPy; R = CH₃ [201], C₂H₅ [202, 207, 209], C₃H₇ [204, 205], *iso*-C₄H₉ [203, 208]) геометрия координационного полиэдра металла является искаженно-октаэдрической [MS₄N₂] вследствие бидентатной координации и дитиокарбаматных лигандов и молекул основания. Все аддукты представлены единственными молекулярными формами за исключением [Zn(Phen)(S₂CN(C₂H₅)₂)], существующего в двух модификациях, несколько различающихся значениями длин связей и способом упаковки молекул.

Напротив, кристаллические аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов цинка и кадмия с 4,4'-бипиридилем [205, 207–209] построены из дискретных биядерных молекул, [M₂(4,4'-BiPy)(S₂CNR₂)₄] (M = Zn, Cd; R = C₂H₅, *iso*-C₃H₇, *iso*-C₄H₉), в которых молекулы 4,4'-бипиридила выполняет бидентатно-мостиковую функцию, а дитиокарбаматные группы координированы бидентатно-терминально. Для аддукта дипропилдитиокарбаматного комплекса цинка с 4,4'-бипиридилем, наряду с биядерной [Zn₂(4,4'-BiPy){S₂CN(C₃H₇)₂}₄], была обнаружена и моноядерная молекулярная форма [Zn(4,4'-BiPy){S₂CN(C₃H₇)₂}₂] [210]. В биядерной форме молекула 4,4'-бипиридила выполняет бидентатно-мостиковую функцию, а в моноядерной координирована монодентатно. Различие в дентатности 4,4'-бипиридила заметно влияет на характер межмолекулярных взаимодействий в описанных кристаллических структурах, что существенно отражается на способе упаковки молекул: биядерные молекулы связаны в бесконечные цепочки, мономерные молекулы образуют слои.

Имидазол, имея два функционально неравноценных атома азота, обычно координирует монодентатно через эндоциклический атом [211]. Исследование аддуктов диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и кадмия с имидазолом показало их изоструктурность. В обоих случаях комплексообразователь находится в искаженном тетрагонально-пирамидальном окружении четырех атомов серы от двух бидентатных дитиокарбаматных лигандов и атома азота имидазольного цикла в аксиальном положении.

Таким образом, характер координации молекул донорных оснований существенно влияет на структурную организацию аддуктов, определяя тип гео-

метрии координационных полиэдров комплексообразователя, состав и строение на молекулярном уровне, а также природу межмолекулярных взаимодействий и способ упаковки молекул на надмолекулярном уровне.

I.3.3 Сольваты аддуктов дитиокарбаматных комплексов переходных металлов

При кристаллизации из растворов органических растворителей аддукты обнаруживают способность к образованию сольватов, в которых в качестве сольватных молекул выступают вещества различной химической природы [192, 198, 199, 212–218]. В их кристаллической решетке имеется упорядоченная система молекулярных каналов, заселенных внешнесферными сольватными молекулами, что соответствует структуре решетчатых клатратов. Клатраты (от лат. *clathratus* – защищенный решеткой), или соединения включения, образованы включением молекул, называемых «гостями», в полости кристаллического каркаса, состоящего из молекул другого сорта, называемых «хозяевами», которые связаны между собой относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и (или) водородными связями и в значительной степени сохраняют индивидуальность химических свойств [219]. При этом формирование решетчатой структуры происходит при одновременном участии и молекул «хозяев» и молекул «гостей».

Исследование парамагнитных аддуктов дитиокарбаматных комплексов меди(II), включающих внешнесферные сольватные молекулы бензола [217] или хлоруглеводородов [214, 215] методом ЭПР и последующее компьютерное моделирование экспериментальных спектров позволили выявить трехосную анизотропию g - и A -тензоров. При этом высокополюсная ориентация характеризуется $g \sim 2.02$, а константы СТС имеют весьма небольшие значения (5 – 24 Э), что свидетельствует о существенном искажении квадратно-пирамидальных полиэдров (C_{4v}) меди в направлении тригональной бипирамиды (D_{3h}). В этом случае основное состояние неспаренного электрона меди является результатом комбинации $3d_{x^2-y^2}$ - и $3d_{z^2}$ - атомных орбиталей [220].

В работе [218] предложен методический подход, позволяющий из данных

ЭПР, в рядах однотипных соединений оценивать вклад ТБП/КП составляющих в геометрию полиэдров меди(II) с КЧ = 5. Проведение такой оценки основано на использовании параметра $\Delta = A_1^{\text{Cu}} - A_2^{\text{Cu}}$. При последовательном возрастании вклада ТБП составляющей в геометрию полиэдра меди обнаруживается тенденция к монотонному уменьшению параметра Δ . На примере ряда молекулярных структур аддуктов и их сольватов (таблица 3) было показано, что при увеличении вклада ТБП составляющей в интервале 55 ÷ 85% происходит линейное уменьшение параметра Δ с 105 до 64 Э.

Таблица 3 – Вклад ТБП составляющей в геометрию координационного полиэдра Cu(II) в аддуктах $[\text{Cu}(\text{B})(\text{Dtc})_2]$ и в сольватах $[\text{Cu}(\text{B})(\text{Dtc})_2] \cdot \text{L}$

Соединение	ТБП, %	Δ
$[\beta\text{-Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]$ [194]	55.0	105
$[\alpha\text{-Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]$ [194]	55.6	103
$[\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{CHCl}_3$ [214]	67.0	84
$[\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ [215]	67.8	83
$[\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [214]	71.0	80
$[\text{Cu}(\text{Pip})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{Py}$ [217]	~80	68
$[\text{Cu}(\text{Pip})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ [217]	~80	65
$[\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{Py}$ [216]	84.6	64
$[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{Pip}$ [218]	>85	60
$[\text{Cu}(\text{Py})(\text{MDtc})_2]$ [192]	~75	69
$[\text{Cu}(\text{Py})(\text{MDtc})_2] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ [192]	>55	98

В работах [199, 216–218] установлено, что в процессах сольватации могут принимать участие и молекулы N-содержащих циклических оснований. Так, были получены сольваты восьми аддуктов общего состава $[\text{M}(\text{B})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{B}'$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{B} = \text{Py}, \text{Mf}, \text{Pip}$; $\text{B}' = \text{Py}, \text{Mf}, \text{Pip}$). В соединениях этого типа N-донорные основания выполняют различные структурные функции: одна из молекул координирована комплексообразователем, тогда как вторая является внешнесферной. Данные ЭПР для магнитноразбавленных образцов $[\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{Py}$ и $[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ позволили установить, что геометрия

полиэдров меди является промежуточной между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой, при доминирующем вкладе последней.

Кроме сольватов, включающих молекулы однородных N-донорных оснований, были получены и соединения, характеризующиеся присутствием в структуре пар разнородных оснований, состава: $[M(Py)(EDtc)_2] \cdot Mf$ и $[M(Mf)(EDtc)_2] \cdot Py$ [217], $[M(Py)(EDtc)_2] \cdot Pip$ и $[M(Pip)(EDtc)_2] \cdot Py$ [218], $[M(Mf)(EDtc)_2] \cdot Pip$ и $[M(Pip)(EDtc)_2] \cdot Mf$ [218] ($M = Cu, Zn$). Пары соединений такого рода, имеющих одинаковый состав и различающихся структурными функциями N-донорных оснований, соотносятся как сольватные изомеры. Данные ЯМР ^{13}C и ^{15}N позволили установить, что сольваты, в отличие от исходных аддуктов, существуют в единственных молекулярных формах.

Молекулярные и кристаллические структуры обсуждаемых сольватов аддуктов диалкилдитиокарбаматов цинка были разрешены по данным РСА [199, 214–216]. В исследованных комплексах координационный полиэдр цинка представляет собой тригональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой расположены атом цинка, два атома серы от двух бидентатных дитиокарбаматных лигандов и атом азота гетероцикла (пиридина, морфолина). В аксиальных положениях находятся два других атома серы. Для оценки степени искажения геометрии координационных полиэдров металлов с КЧ = 5 был использован предложенный в работе [221] параметр $\tau = (\alpha - \beta)/60$. В этом случае α и β – значения наибольших валентных углов S–Zn–S, где $\alpha \geq \beta$. В случае идеальной квадратной пирамиды C_{4v} , $\tau = 0$, так как $\alpha = \beta$. В случае идеальной тригональной бипирамиды, C_{3h} , $\tau = 1$, так как $\alpha = 180^\circ$, а $\beta = 120^\circ$. Возрастание параметра τ от 0 до 1 отражает искажение геометрии координационного полиэдра комплексообразователя в сторону тригональной бипирамиды.

Способность к формированию структур клатратного типа обнаружена и для аддуктов биядерного строения. Так, в работах [210, 213] были синтезированы и по данным РСА исследованы аддукты состава $[Zn_2(4,4'-Vipy)(S_2CNR_2)_4] \cdot 2C_6H_5CH_3$ ($R = C_3H_7, iso-C_3H_7$). В кристаллической структуре, построенной из дискретных centrosимметричных биядерных молекул комплек-

сов, формируются обширные замкнутые полости, в которых размещаются сольватные молекулы толуола. При этом отмечается, что молекулы «гостей» не образуют связей с атомами комплекса «хозяина». Эти обстоятельства позволяют сделать вывод о клатратном характере исследованных соединений.

Таким образом, процессы сольватации и клатратообразования весьма характерны для широкого круга координационных соединений. При этом комплексы играют роль молекул «хозяев», участвуя в формировании кристаллического каркаса, а сольватные молекулы выполняют роль «гостей», стабилизируя заселяемые молекулярные полости или каналы. Ключевую роль в удерживании сольватных молекул играют ван-дер-ваальсовы взаимодействия и водородные связи.

Анализ литературных данных позволяет отметить, что, несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию структурной организации комплексов металлов с дитиореагентами, полиядерные и особенно гетерополиядерные координационные соединения остаются относительно мало изученными. В большинстве случаев доминирующим методом исследования остается РСА, в то время как использование методов магнитной радиоспектроскопии (ЭПР и мультиядерной ЯМР спектроскопии) носит фрагментарный характер.

Недостаточно исследованы процессы аддуктообразования и сольватации дитиокарбаматных комплексов переходных металлов, а также строение и супрамолекулярная структура аддуктов и сольватов. Кроме того, практически отсутствуют сведения о термических и хемосорбционных свойствах координационных соединений металлов с серосодержащими лигандами. При этом именно в результате процессов хемосорбции следует ожидать образования новых гетерополиядерных соединений с необычной структурной организацией и физико-химическими свойствами.

В связи с этим в работе были поставлены следующие задачи:

- исследовать структурную организацию и совокупность физико-химических свойств новых дитиофосфатных комплексов платины(II), цинка, золота(I) и таллия(I) моноядерного, тетраядерного и полиядерного строения, с различной структурной функцией лигандов – терминальной, мостиковой и тер-

минально-мостиковой, соответственно;

- на молекулярном уровне исследовать строение ряда структурно-неоднородных систем магнитноразбавленных дитиокарбаматов меди(II) для выявления в их составе гетерополиядерных комплексов;

- исследовать структурную организацию и физико-химические свойства полиядерных комплексов меди(II), таллия(I) и меди(II)–таллия(I) с циклическими дитиокарбаматными лигандами;

- синтезировать новые разнолигандные дитиокарбаматные комплексы меди(II), цинка, кадмия с симметрично замещенными диалкиламинами, NHR_2 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$), пиридином, пиперидином и морфолином, и их сольваты; исследовать их строение, спектральные свойства и термическое поведение по данным РСА, ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd) и термического анализа;

- синтезировать новые гетерополиядерные комплексы кадмия-золота(III) и полиядерные комплексы золота(III) с использованием нового синтетического подхода, основанного на хемосорбционном связывании Au^{3+} в кислых средах; установить их молекулярную и супрамолекулярную структуру, MAS ЯМР (^{13}C , ^{113}Cd) спектральные и термические свойства; определить условия регенерации связанного золота.

ГЛАВА II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

II.1 Используемые реагенты

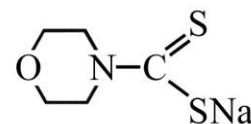
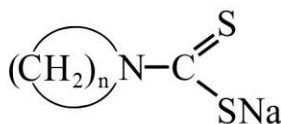
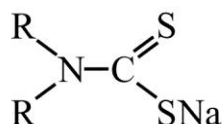
При получении комплексных соединений использовали соли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.» и «ч.д.а.», TiNO_3 («Merck»), $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ («Merck»), NaOH , сероуглерод CS_2 («Merck»), а также органические N-донорные основания (таблица 4) и растворители – бензол C_6H_6 и толуол C_7H_8 (осушенные над металлическим натрием); ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, хлороформ CHCl_3 , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, метанол CH_3OH .

Таблица 4 – Используемые органические реагенты

№	Реагент	Сокращение
1	N,N-диметилдитиокарбамат натрия гидрат, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ («Aldrich»)	MDtcNa \cdot xH ₂ O
2	N,N-диэтилдитиокарбамат натрия тригидрат, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ («Fluka»)	EDtcNa \cdot 3H ₂ O
3	N,N-дипропилдитиокарбамат натрия гидрат, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	PDtcNa \cdot H ₂ O
4	N,N-ди- <i>изо</i> -пропилдитиокарбамат натрия тригидрат, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>iso</i> -PDtcNa \cdot 3H ₂ O
5	N,N-дибутилдитиокарбамат натрия гидрат, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	BDtcNa \cdot H ₂ O
6	N,N-ди- <i>изо</i> -бутилдитиокарбамат натрия тригидрат, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>iso</i> -BDtcNa \cdot 3H ₂ O
7	N,N-цикло-пентаметилендитиокарбамат натрия дигидрат, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PmDtcNa \cdot 2H ₂ O
8	N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамат натрия дигидрат, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	HmDtcNa \cdot 2H ₂ O
9	Морфолиндитиокарбамат натрия дигидрат, $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MfDtcNa \cdot 2H ₂ O
10	O,O'-дипропилдитиофосфат калия, $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}$ («CHEMINOVA AGRO A/S»)	PDtphK

11	О,О'-ди- <i>изо</i> -пропилдителиофосфат калия, K{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ } («CHEMINOVA AGRO A/S»)	<i>iso</i> -PDtphK
12	О,О'-ди- <i>изо</i> -бутилдителиофосфат калия, K{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ } («CHEMINOVA AGRO A/S»)	<i>iso</i> -BDtphK
13	О,О'-ди- <i>втор</i> -бутилдителиофосфат калия, K{S ₂ P(O- <i>sec</i> -C ₄ H ₉) ₂ } («CHEMINOVA AGRO A/S»)	<i>sec</i> -BDtphK
14	О,О'-ди- <i>цикло</i> -гексилдителиофосфат калия, K{S ₂ P(O- <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ } («CHEMINOVA AGRO A/S»)	<i>cyclo</i> -GDtphK
15	Диэтиламин, (C ₂ H ₅) ₂ NH («Merck»)	DEa
16	Дипропиламин, (C ₃ H ₇) ₂ NH («Merck»)	DPa
17	Ди- <i>изо</i> -пропиламин (<i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ NH («Sigma»),	D- <i>iso</i> -Pa
18	Дибутиламин, (C ₄ H ₉) ₂ NH («Aldrich»)	DBa
19	Ди- <i>изо</i> -бутиламин, (<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ NH («Aldrich»)	D- <i>iso</i> -Ba
20	Гексаметиленимин (CH ₂) ₆ NH («Aldrich»),	Hmi
21	Пиридин, C ₅ H ₅ N («Aldrich»)	Py
22	Морфолин, O(CH ₂) ₄ N («Aldrich»)	Mf
23	Пиперидин, (CH ₂) ₅ NH («BDH Chemical Ltd»)	Pip

Ниже приведены структурные формулы некоторых органических реагентов, используемых в работе:



MDtc – R = CH₃

PmDtc – n = 5

MfDtc

EDtc – R = C₂H₅

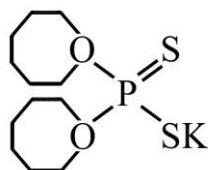
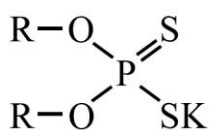
HmDtc – n = 6

PDtc – R = C₃H₇

iso-PDtc – R = *iso*-C₃H₇

BDtc – R = C₄H₉

iso-BDtc – R = *iso*-C₄H₉

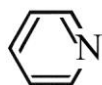


PDtphK – R = C₃H₇

iso-PDtphK – R = *iso*-C₃H₇

iso-BDtphK – R = *iso*-C₄H₉

sec-BDtphK – R = *sec*-C₄H₉



Py



Mf



Pip

Использовались соли меди с природным содержанием изотопов и изотопически высокообогащенные образцы (предоставлены для исследований Московским отделением объединения «Изотоп» и Государственным фондом стабильных изотопов). По данным масс-спектрометрии изотопически обогащенные образцы меди характеризуются следующей изотопной чистотой: ⁶³Cu – 99.3 ± 0.1 ат.% и ⁶⁵Cu – 99.2 ± 0.1 ат.%.

II.2 Синтез координационных соединений

II.2.1 Синтез исходных дитиокарбаматов натрия

Большинство исходных диалкилзамещенных и циклических дитиокарбаматов натрия было получено взаимодействием сероуглерода с соответствующими аминами в щелочной среде. По данным термографии все полученные кристаллические дитиокарбаматы натрия, использованные при получении комплексов, существуют в гидратированных формах.

N,N-дипропилдитиокарбамат натрия, Na{S(S)CN(C₃H₇)₂}•H₂O, N,N-ди-*изо*-пропилдитиокарбамат натрия, Na{S(S)CN(*iso*-C₃H₇)₂}•3H₂O, N,N-дибутилдитиокарбамат натрия, Na{S(S)CN(C₄H₉)₂}•H₂O, N,N-ди-*изо*-бутилдитиокарбамат натрия, Na{S(S)CN(*iso*-C₄H₉)₂}•3H₂O, пентаметилендитиокарбамат натрия, Na{S(S)CN(CH₂)₅}•2H₂O, гексаметилендитиокарбамат натрия, Na{S(S)CN(CH₂)₆}•2H₂O и морфолиндитиокарбамат натрия, Na{S(S)CN(CH₂)₄O}•2H₂O получали взаимодействием водного раствора NaOH, сероуглерода и соответствующего амина: дипропиламина, ди-*изо*-пропиламина, дибутиламина, ди-*изо*-бутиламина, пиперидина, гексаметиленмина или морфолина. В раствор, содержащий 0.1 моль NaOH в 100 мл воды, пипеткой вво-

дили ~0.1 моль сероуглерода и при перемешивании по каплям прибавляли ~0.1 моль соответствующего амина. Так как используемые CS₂ и амины являются летучими реагентами, они были взяты в сверхстехиометрических количествах. Поскольку реакция идет с сильным разогревом, охлаждение реакционной смеси проводилось в стакане со льдом. По окончании реакции раствор оставляли на ночь, затем упаривали при умеренном нагревании вдвое по объему и помещали в холодильник. При охлаждении из раствора выделялись бесцветные кристаллы, которые после отделения от маточного раствора и подсыхания приобретали белый цвет. Выход продуктов (в пересчете на гидроксид натрия) составил 66–78%.

Дополнительно используемые кристаллические соли были охарактеризованы по данным CP/MAS ЯМР ¹³C спектроскопии (δ, м.д.):

Na{S₂CN(CH₃)₂}•xH₂O (1:2): 209.7 (51), 207.4 (43) (–S₂CN=); 47.5 (39), 47.0 (31) (–CH₃).

Na{S₂CN(C₂H₅)₂}•3H₂O (1:2:2): 206.5 (51) (–S₂CN=); 48.6 (71) (=NCH₂–); 13.2 (–CH₃).

Na{S₂CN(C₃H₇)₂}•H₂O (1:2:2:2): 208.3 м.д. (–S₂CN=); 59.4, 57.9 (1:1) (=NCH₂–); 22.3, 21.5 (1:1) (–CH₂–); 12.6, 11.5 (1:1) (–CH₃).

Na{S₂CN(*iso*-C₃H₇)₂}•3H₂O (1:2:4): 206.6 м.д. (–S₂CN=); 58.6, 51.3 (1:1) (=NCH=); 21.7, 19.8 (3:1) (–CH₃).

Na{S₂CN(C₄H₉)₂}•H₂O (1:2:2:2:2): 208.3 м.д. (–S₂CN=); 55.2 (=NCH₂–); 30.0, 21.0 (–CH₂–); 15.6, 14.9, 14.5 (2:1:1) (–CH₃).

Na{S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}•3H₂O (1:2:2:4): 208.2 м.д. (–S₂CN=); 66.7 (=NCH₂–); 28.0, 27.1 (1:1) (=CH–); 23.0, 22.4, 20.8 (1:1:2) (–CH₃).

Na{S₂CN(CH₂)₅}•2H₂O (1:2:3): 205.2 м.д. (–S₂CN=); 54.6, 53.3 (1:1) (=NCH₂–); 27.4, 27.1 (2:1) (–CH₂–).

Na{S₂CN(CH₂)₆}•2H₂O (1:2:2): 206.3 м.д. (–S₂CN=); 60.3, 55.5 (1:1) (=NCH₂–); 29.8, 27.0, 26.2, 24.9 (1:1:1:1) (–CH₂–).

Na{S₂CN(CH₂)₄O}•2H₂O (1:2:2): 204.8 м.д. (–S₂CN=); 67.6, 67.2 (–OCH₂–); 54.6, 53.9, 53.5 (=NCH₂–).

II.2.2 Дитиофосфатные комплексы

II.2.2.1 Моноядерные дитиофосфатные комплексы платины(II)

Бис-(O,O'-ди-*втор*-бутилдитиофосфато-S,S')платину(II), $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$, (соединение Ia) и *бис*-(O,O'-ди-*изо*-бутилдитиофосфато-S,S')платину(II), $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (соединение II), получали взаимодействием водных растворов $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}$ ($\text{R} = \text{sec-C}_4\text{H}_9$ и $\text{iso-C}_4\text{H}_9$, соответственно). Реакционные смеси нагревали до 60 °С в течение 10 минут и оставляли на ночь. Полученные желтые осадки фильтровали, промывали водой и сушили на фильтре. Выход Ia/II составил 87/92%. Для дифрактометрического эксперимента монокристаллы Ib и II получали из этанола и хлороформа, соответственно.

Комплексы Ia, Ib и II, а также исходные O,O'-ди-*втор*-бутил- и O,O'-ди-*изо*-бутилдитиофосфаты калия были охарактеризованы по данным CP/MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии (δ , м.д.):

Ia. $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (1:1:1:1): 78.3, 77.2 (–OCH=); 32.1, 31.1 (–CH₂–); 24.0, 22.6 (–CH₃); 12.1, 11.4 (–CH₃) (образец, осажденный из водной фазы).

Ib. $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (1:1:1:1): 78.2, 77.4 (1:1, –OCH=); 31.8, 31.1 (–CH₂–); 23.9, 22.3, 22.7 (–CH₃); 12.1 (–CH₃).

$\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}$ (1:1:1:1): 77.5 (–OCH–); 31.7, 31.5, 31.1 (–CH₂–); 22.0, 21.2 (–CH₃); 12.0 (–CH₃).

II. $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$: (1:1:2) – 74.6, 74.0 (1:1, –OCH₂–); 29.5, 29.3 (1:1, –CH=); 21.5, 20.7, 20.5, 19.9 (1:1:1:1, –CH₃).

$\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}$: (1:1:2) – 75.1, 74.2, 73.5, 73.2, 72.9 (–OCH₂–); 29.9, 29.8, 29.7 (–CH=); 21.1, 21.0, 20.9, 20.8, 20.7, 20.6, 20.4, 20.3, 20.2, 20.1 (–CH₃).

II.2.2.2 Тетраядерный O,O'-ди-*изо*-пропилдитиофосфатный комплекс цинка(II)

Получение кристаллического *гексакис*-[$(\mu_2$ -*бис*-(O,O'-ди-*изо*-пропилдитиофосфато-S,S'))- μ_4 -оксо-тетраэдро-тетрацинк], $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$ (соединение III): в 20 мл воды последовательно растворяли 0.025 г (0.6 ммоль)

NaOH и 0.760 г (3 ммоль) $K\{S_2P(O-iso-C_3H_7)_2\}$. При интенсивном перемешивании к полученному раствору приливали раствор 0.273 г (2 ммоль) $ZnCl_2$ в 5 мл воды. Реакционную смесь оставляли на ночь. Полученный объемный белый осадок промывали методом декантации, фильтровали и сушили на фильтре. Выход 74%. Для получения монокристаллов соединение III растворяли в смеси этилового спирта, ацетона и хлороформа (1:1:1). При медленном испарении раствора кристаллы, пригодные для проведения дифрактометрического эксперимента, сформировались из газовой фазы на стенке флакона (значительно выше уровня раствора).

Полученный комплекс цинка и использованный при его получении *изо*-пропилдитиофосфат калия были сравнительно охарактеризованы по данным CP/MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии (δ , м.д.):

III. $[Zn_4O\{S_2P(O-iso-C_3H_7)_2\}_6]$ (1:2): 74.9, 74.4, 74.1, 73.3 (1:2:3:6, $-OCH=$); [25.9, 25.7, 25.4, 25.3], [25.1, 25.0], [24.4, 24.3, 24.1, 23.9] ([5:4:3], $-CH_3$).

$K\{S_2P(O-iso-C_3H_7)_2\}$ (1:2): 73.0, 72.8, 70.5, 69.9 (1:1:1:1, $-OCH=$); 27.0, 26.7, 26.3, 25.4, 25.0, 24.1 (1:1:2:6:2:4, $-CH_3$)

II.2.2.3 Полиядерный O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфатный комплекс таллия(I)

Получение O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфата таллия(I), $[Tl\{S_2P(O-cyclo-C_6H_{11})_2\}_2]_n$ (соединение IVa): к раствору, содержащему 0.40 г (1.5 ммоль) $TlNO_3$ в 25 мл воды и подкисленному 2 каплями азотной кислоты, при интенсивном перемешивании приливали раствор 0.53 г (1.6 ммоль) $K\{S_2P(O-cyclo-C_6H_{11})_2\}$ в 25 мл воды. Объемный белый осадок фильтровали, промывали небольшим количеством воды и сушили на воздухе. Выход 89%. Игольчатые кристаллы *ката*-тена-поли- $[(\mu_3-(O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфато-S,S,S,S'))таллия(I)]$, $[Tl_2\{S_2P(O-cyclo-C_6H_{11})_2\}_2]_n$ (IVb) были получены перекристаллизацией IVa из ацетона. По данным элементного анализа:

найдено, %: S 12.98, P 6.25.

Для $TlS_2PO_2C_{12}H_{22}$ (M = 497.76)

вычислено, %: S 12.88, P 6.22.

Соединения IVa, IVb и исходный ди-цикло-гексилдитиофосфат калия были охарактеризованы по данным CP/MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии (δ , м.д.):

IVa. $[\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$ (1:2:2:1): 80.3, 72.9 (1:1, $-\text{OCH}=\text{}$); 35.2, 33.7, 31.5 (*o*- CH_2-); 26.6, 25.9 (*m*- CH_2-); 22.1 (*n*- CH_2-).

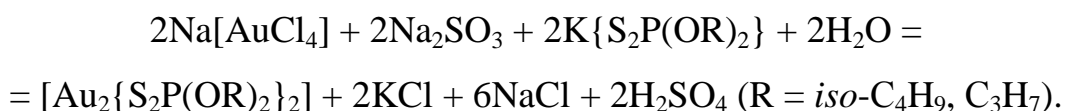
IVb. $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]_n$ (1:2:3): 77.0, 76.5 (1:1, $-\text{OCH}=\text{}$); 36.4 (*o*- CH_2-); 26.6 (*m*- CH_2-); 27.6 (*n*- CH_2-).

$\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}$ (1:2:3): 79.9, 78.8, 78.1, 77.1 (1:1:1:1, $-\text{OCH}=\text{}$); 35.7, 35.2, 34.7, 33.9 (*o*- CH_2-); 26.2 (*m,n*- CH_2-).

II.2.2.4 Полиядерные дитиофосфатные комплексы золота(I)

При получении полимерных *катена*-поли-[*бис*(μ_2 -O,O'-ди-*изо*-бутилдитиофосфато-S,S')дизолото(I)], $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$, (соединение V) и *катена*-поли-[*бис*(μ_2 -O,O'-дипропилдитиофосфато-S,S')дизолото(I)], $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$, (соединение VI) все растворы использовали охлажденными до 0°C.

Раствор Na_2SO_3 (0.050 г в 5 мл дистиллированной H_2O) приливали к раствору $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ (0.130 г) и перемешивали до полного обесцвечивания реакционной смеси [131]. По завершении восстановления $\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au(I)}$ к полученному раствору немедленно приливали раствор $\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\} / \text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}$ (0.131 / 0.117 г), взятого с 30% избытком, перемешивали и оставляли в течение 2 ч на холоде для созревания осадка. Образовавшиеся светло-желтые осадки отфильтровывали, промывали водой и высушивали на фильтре. Выход 79 / 83%. Образование ди-*изо*-бутил-, дипропилдитиофосфата золота(I) может быть представлено следующей реакцией:



Кристаллические комплексы V, VI и исходный O,O'-дипропилдитиофосфат калия были охарактеризованы по данным MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии:

V. $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$: (1 : 1 : 2) – 76.6, 76.2 (1 : 1, $-\text{OCH}_2-$); 29.8, 29.6 (1 : 1, $-\text{CH}=\text{}$); 20.9, 20.7, 20.1, 19.8 (1 : 1 : 1 : 1, $-\text{CH}_3$).

VI. $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$: (1 : 1 : 1) – 73.3, 71.4 (1 : 1, $-\text{OCH}_2-$); 24.5, 24.2 (1 : 1, $-\text{CH}_2$); 12.8, 12.5, 11.8, 10.8, 10.7, 10.6, 10.3, 10.0 (1:1:2:1:1:1:1, $-\text{CH}_3$).

$\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}$: (1 : 1 : 1) – 71.7, 68.9, 68.8 (2 : 1 : 1, $-\text{OCH}_2-$); 25.0, 24.1 (1 : 1, $-\text{CH}_2-$); 10.2, 9.9, 8.9 (1 : 2 : 1, $-\text{CH}_3$).

Для дифрактометрического эксперимента монокристаллы V, VI получали из метанола.

II.2.3 Дитиокарбаматные комплексы

II.2.3.1 Дитиокарбаматные комплексы цинка(II)

Дитиокарбаматные комплексы цинка(II) биядерного строения $[\text{Zn}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ [65, 66], C_2H_5 [55–57] и $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$ [63]), получали взаимодействием водных растворов ZnCl_2 и соответствующих дитиокарбаматов натрия, взятых в стехиометрическом избытке (~10%). Полученные объемные белые или желтоватые осадки промывали методом декантации, фильтровали и сушили на воздухе. Дополнительную очистку комплексов проводили перекристаллизацией из органических растворителей.

Получение *бис*- $[\mu_2$ -(морфолиндитиокарбамато-S,S')](морфолиндитиокарбамато-S,S')цинка(II), $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]$: к раствору 1.36 г (0.01 моль) ZnCl_2 в 100 мл воды при интенсивном перемешивании приливали раствор 4.42 г (0.02 моль) $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл воды. Белый объемный осадок промывали методом декантации, отделяли фильтрованием и сушили на воздухе. Выход 81%.

Образцы *бис*- $[\mu_2$ -(N,N-диметилдитиокарбамато-S,S')](N,N-диметилдитиокарбамато-S,S')цинка(II), $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]$ и *бис*- $[\mu_2$ -(N,N-диэтилдитиокарбамато-S,S')](N,N-диэтилдитиокарбамато-S,S')цинка(II), $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$ были получены аналогично $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]$ при использовании $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

II.2.3.2 Дитиокарбаматные комплексы кадмия(II)

Дитиокарбаматные комплексы кадмия(II) биядерного строения $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ [75–85] ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , *iso*- C_3H_7 , C_4H_9 , *iso*- C_4H_9 ; $\text{R}_2 =$

(CH₂)₅, (CH₂)₆, (CH₂)₄O), (соединения VII–XV) получали взаимодействием водных растворов Cd(ClO₄)₂•6H₂O и соответствующих дитиокарбаматов натрия, взятых в стехиометрическом избытке (~10%). Полученные объемные белые осадки промывали методом декантации, фильтровали и сушили на воздухе.

Дитиокарбаматные комплексы кадмия были дополнительно охарактеризованы по данным CP/MAS ЯМР ¹³C спектроскопии (δ, м.д.) (* асимметричные ¹³C–¹⁴N дублеты в Гц):

VII. [Cd{S₂CN(CH₃)₂}₂]_n: 203.2 (45)* (–S₂CN=); 48.8, 48.4 (–CH₃).

VIII. [Cd₂{S₂CN(C₂H₅)₂}₄]: 203.3(28)*, 199.2(26)* (1:1, –S₂CN=); 53.1, 52.4, 51.4 (1:1:2, =NCH₂–); 13.6, 12.9, 12.7, 12.4 (1:1:1:1, –CH₃).

IX. [Cd₂{S₂CN(C₃H₇)₂}₄]: 204.6 (34)*, 199.6 (1:1, –S₂CN=); 62.8, 62.5, 60.8, 58.5 (1:1:1:1, =NCH₂–); 22.0, 21.3, 20.7, 20.0 (1:1:1:1, –CH₂–); 12.8, 12.3, 11.9, 11.5 (1:1:1:1, –CH₃).

X. [Cd₂{S₂CN(*iso*-C₃H₇)₂}₄]: 203.7 (48)*, 199.1 (43)* (1:1, –S₂CN=); 63.8 (24)*, 61.8 (20)*, 53.0 (31)*, 51.2 (22)* (1:1:1:1, =NCH=); 21.8, 21.3, 20.7, 20.4 (2:2:2:2, –CH₃).

XI. [Cd₂{S₂CN(C₄H₉)₂}₄]: 203.9, 200.2 (15)* (1:1, –S₂CN=); 62.9, 60.0, 59.5 (1:2:1, =NCH₂–); 33.2, 32.8, 31.1, 30.1 (1:1:1:1), 22.1, 21.4, 21.0 (1:2:1, –CH₂–); 16.2, 14.5, 14.4, 14.1 (1:1:1:1, –CH₃).

XII. [Cd₂{S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}₄]: 207.4, 207.2, 203.0, 201.7 (1:1:1:1, –S₂CN=); 65.9, 65.1, 62.8 (4:2:10, =NCH₂–); 28.7, 28.0, 27.8, 27.5, 27.2, 26.9 (2:3:3:3:2:3, =CH–); 23.1, 22.7, 22.2, 21.9, 21.5, 20.9, 20.7, 20.0 (2:4:2:2:2:1:1:2, –CH₃). (По данным РСА [83] установлено существование комплекса в форме двух centrosymmetричных изомерных биядерных молекул).

XIV. [Cd₂{S₂CN(CH₂)₆}₄]: 203.9 (32)*, 200.7 (30)* (1:1, –S₂CN=); 59.4, 58.1, 57.3, 54.5 (1:1:1:1, =NCH₂–); 29.9, 29.8, 29.2, 28.6, 28.0, 27.3, 26.3, 26.1 (1:1:1:1:1:1:1:1, –CH₂–).

XV. [Cd{S₂CN(CH₂)₄O}₂]_n: 204.2 (52)* (–S₂CN=); 67.0, 66.4, 65.8 (1:1:2, –OCH₂–); 54.6, 54.2, 53.6, 53.4 м.д. (~1:4:3:2, =NCH₂–).

Пентаметилендитиокарбамат кадмия был идентифицирован по данным

CP/MAS ЯМР ^{15}N спектроскопии (δ , м.д.):

XIII. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$ (1:1:1:1): 142.5 (20)*, 141.2 (21)*, 129.5 (30)*, 126.4 (29)* (* константы спин-спинового взаимодействия $^3J^{15}\text{N}-^{111,113}\text{Cd}$ в Гц).

II.2.3.3 Дитиокарбаматные комплексы меди(II)

Для исследований методом ЭПР изотопно-замещенные магнитноразбавленные образцы диметил-, диэтил-, ди-*изо*-бутил-, морфолиндитиокарбаматов меди(II) получали аналогично соответствующим соединениям цинка (II.2.2.1) или кадмия (II.2.2.2) с использованием изотопически высокообогащенных солей. При проведении синтеза в исходные растворы солей цинка или кадмия вводились катионы $^{63}\text{Cu}^{2+}$ или $^{65}\text{Cu}^{2+}$ в соотношении $\text{Cu} : \text{M} = 1 : 1000$.

Получение комплекса меди $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4] \cdot 2[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$, включающего биядерные молекулы *бис*- $[\mu\text{-(N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамато-S,S,S')}(N,N\text{-цикло-гексаметилендитиокарбамато-S,S'})$ меди(II)] и мооядерные молекулы *бис*- $(N,N\text{-цикло-гексаметилендитиокарбамато-S,S'})$ меди(II) (соединение XVI): к раствору 0.48 г (2 ммоль) $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды при интенсивном перемешивании приливали раствор (подкисленный для предотвращения гидролиза серной кислотой до $\text{pH} = 5.5$) 0.25 г (1 ммоль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды. Объемный темно-коричневый осадок промывали методом декантации, отделяли фильтрованием и сушили на воздухе. Выход 85%. Темно-красные призматические монокристаллы комплекса для РСА получали из хлороформа.

II.2.3.4 Дитиокарбаматные комплексы таллия(I) и меди(II)-таллия(I)

Изотопно-замещенные магнитноразбавленные образцы β -формы N,N-гексаметилендитиокарбаматного трехъядерного медно(II)-таллиевого(I) комплекса, $\beta\text{-}[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ (соединение XVII) были получены совместным осаждением катионов таллия(I) и меди(II) ($^{63/65}\text{Cu}:\text{Tl} = 1:1000$) из водной фазы раствором N,N-гексаметилендитиокарбамата натрия. При получении комплексов лиганд использовался в сверхстехиометрическом (~10%) количестве. (Растворы солей металлов не подкислялись.) Кроме того, образование этого же

комплекса происходит в результате хемосорбции катионов $^{63/65}\text{Cu}(\text{II})$ из водной фазы свежесаженным комплексом N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамата таллия(I) (получен аналогично N,N-цикло-пентаметилендитиокарбаматному комплексу таллия(I)), при использовании изотопически высокообогащенных солей меди(II): $^{63}\text{Cu} - 99.3(1)$ и $^{65}\text{Cu} - 99.2(1)$ ат. %.

Получение *катена*-поли-[(μ_4 -(N,N-цикло-пентаметилендитиокарбамато-S,S,S,S',S',S')таллия(I)), $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$ (соединение XVIII): к раствору 0.43 г (1.6 ммоль) TlNO_3 в 25 мл воды, подкисленному 2 каплями азотной кислоты, при интенсивном перемешивании приливали раствор 0.52 г (1.8 ммоль) $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды. Светло-желтый объемный осадок отделяли фильтрованием, промывали небольшим количеством воды и сушили на воздухе. Выход 87%. Для проведения дифрактометрических и спектральных (ЯМР ^{13}C , ^{15}N) экспериментов игольчатые монокристаллы соединения XVIII ($t_{\text{пл.}} = 176\text{--}180^\circ\text{C}$) получали из раствора в горячем толуоле ($\sim 60^\circ\text{C}$). (Охлаждение раствора приводило к немедленному выпадению мелкокристаллического порошка).

II.2.3.5 Гетерополиядерные дитиокарбаматные комплексы

Магнитноразбавленные димерные гетероядерные дитиокарбаматные комплексы состава $[\text{CuMe}(\text{Dtc})_4]$ (где Me = Zn, Cd, Hg; Dtc = MDtc, EDtc, BDtc, PmDtc, HmDtc или MfDtc) были получены совместным осаждением из водных растворов катионов меди(II), цинка, кадмия или ртути(II) при соотношении Cu : Me = 1 : 1000, растворами соответствующих дитиокарбаматов натрия (аналогично п. II.2.3.1).

II.2.3.6 Модельные системы дитиокарбаматных комплексов

Модельные системы дитиокарбаматных комплексов состава $[\text{Ni}(\text{II})\text{--Me}(\text{II})\text{--Dtc}]$, где Me = Zn, Cd, Hg(II); Dtc = MDtc (диметил-) или EDtc (диэтил-дитиокарбамат), получали при 363 К смешиванием водных растворов солей никеля(II) и цинка, кадмия или ртути(II) с избытком ($\sim 10\%$) лигандов в водном растворе. Применялись растворы солей с молярной концентрацией металлов С

= 0.5 М и экспериментальным соотношением Ni(II) : Me(II) = 1 : 9 – 9 : 1. Полное осаждение и окончательное созревание осадков осуществлялось при комнатной температуре и при 363 К. Полученные осадки различных оттенков зеленого цвета фильтровали, промывали водой и сушили в вакууме над пентахлоридом фосфора в эксикаторе. Поскольку модельные системы диамагнитны, для их исследования методом ЭПР в качестве спин-метки использовались небольшие количества меди(II), Cu : (Ni + Me) = 1 : 1000.

II.2.4 Аддукты дитиокарбаматных комплексов

II.2.4.1 Аддукты дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с диалкиламинами

Аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов цинка с органическими N-донорными основаниями – диалкиламинами (соединения XIX–XXIV), характеризующиеся стехиометрическим соотношением металл : дитиокарбамат : основание = 1 : 2 : 1, общего состава $[Zn\{NH(C_2H_5)_2\}\{S_2CNR_2\}_2]$: R = CH₃ (XIX), R = C₂H₅ (XXI), R₂ = (CH₂)₄O (XXIII); $[Zn\{NH(C_3H_7)_2\}\{S_2CNR_2\}_2]$: R = CH₃ (XX), R = C₂H₅ (XXII), R₂ = (CH₂)₄O (XXIV); были получены при использовании двух методических приемов:

а) количественной абсорбцией паров диэтиламина или дипропиламина образцами соответствующих биядерных комплексов из газовой фазы. (Полнота перехода исходных комплексов в аддукты контролировалась использованием ЯМР ¹³C спектроскопии и гравиметрии);

б) кристаллизацией из растворов.

Ниже, на примере соединения XXI, приведено описание получения аддукта способом «б».

Получение *бис*-(диэтилдитиокарбамато)диэтиламинцинка, $[Zn\{NH(C_2H_5)_2\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$: к 1.44 г (2 ммоль) исходного биядерного комплекса цинка прилили 10 мл толуола и 0.23 мл (2.2 ммоль, с 10% избытком) диэтиламина, перемешали до полного растворения и оставили при комнатной температуре на кристаллизацию при медленном испарении растворителя. Вы-

деленные кристаллы собрали, отжали на фильтре и подсушили на воздухе до сыпучего состояния. Выход 62%.

Большинство полученных аддуктов было дополнительно охарактеризовано по данным элементного анализа. Удовлетворительные данные получены только на металл:

Найдено, мас. %: Zn 17.43/17.53 (данные измерений на нуклидах $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$).

Для $\text{ZnS}_4\text{N}_3\text{C}_{10}\text{H}_{23}$ (XVII, $M = 378.96$)

вычислено, мас. %: Zn 17.26.

Найдено, мас. %: Zn 15.85/15.72.

Для $\text{ZnS}_4\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_{27}$ (XVIII, $M = 407.01$)

вычислено, мас. %: Zn 16.07.

Найдено, мас. %: Zn 14.89/15.03.

Для $\text{ZnS}_4\text{N}_3\text{C}_{14}\text{H}_{31}$ (XIX, $M = 435.07$)

вычислено, мас. %: Zn 15.03.

Найдено, мас. %: Zn 14.02/14.18.

Для $\text{ZnS}_4\text{N}_3\text{C}_{16}\text{H}_{35}$ (XX, $M = 463.12$)

вычислено, мас. %: Zn 14.12.

Найдено, мас. %: Zn 14.05/14.10.

Для $\text{ZnS}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{C}_{14}\text{H}_{27}$ (XXI, $M = 463.03$)

вычислено, мас. %: Zn 14.12.

Найдено, мас. %: Zn 13.08/12.93.

Для $\text{ZnS}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{C}_{16}\text{H}_{31}$ (XXII, $M = 491.09$)

вычислено, мас. %: Zn 13.32.

Для исследований методом спектроскопии ЭПР аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов меди (соединения XXV–XXIX) общего состава $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]$: $\text{R} = \text{CH}_3$ (XXV), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (XXVII), $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$ (XXVIII); $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]$: $\text{R} = \text{CH}_3$ (XXVI), $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$ (XXIX); были получены аналогично XIX–XXIV при использовании методических приемов, изложенных в п. II.2.3.3 в форме изотопно-замещенных соединений, магнитноразбавленных соответствующими комплексами цинка. При получении

аддуктов в реакционных смесях выдерживалось соотношение $^{63/65}\text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 1000$. Контроль полноты перехода исходных комплексов меди(II) в аддукты и определение стехиометрического состава полученных соединений осуществлялся при совместном использовании спектроскопии ЭПР и гравиметрии.

II.2.4.2 Аддукты дитиокарбаматных комплексов цинка, кадмия и меди(II) с пиридином

Бис-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинк, $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (соединение XXX) получали количественной абсорбцией пиридина из газовой фазы поликристаллическими образцами исходного биядерного комплекса $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$.

Получение *бис*-(ди-*изо*-бутилдитиокарбамато)пиридинкадмия, $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (соединение XXXIII): 0.104 г (1 ммоль) $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ при умеренном нагревании растворили в 10 мл толуола, содержащего ~10% избыток пиридина – 0.18 мл (2.2 ммоль). Для дифрактометрического эксперимента призматические кристаллы *бис*-(ди-*изо*-бутилдитиокарбамато)пиридинкадмия были выращены из полученного раствора медленным испарением толуола при комнатной температуре. Выход 87%. По данным элементного анализа:

Найдено, мас. %: Cd 18.68 (для ^{110}Cd 18.91; ^{111}Cd 18.74; ^{112}Cd 18.44, ^{114}Cd 18.62).

Для $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{S}_4\text{Cd}$ (XXXIII, $M = 600.23$)

вычислено, мас. %: Cd, 18.73%.

Соединение XXXIII было также охарактеризовано по данным CP/MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии (δ , м.д.): 207.0, 204.8 (1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$); 66.5, 66.1, 64.4 (2:1:1, $=\text{NCH}_2-\text{}$); 30.2, 28.5, 27.5 ($=\text{CH}-\text{}$); 23.3, 22.8, 22.4, 21.3, 21.0, 20.1 ($-\text{CH}_3$); 149.9, 126.2, 142.0 (Py: *o*-, *m*- и *n*- $=\text{CH}-\text{}$).

Образцы *бис*-(диэтилдитиокарбамато)пиридинмеди(II), $[\text{Cu}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (соединение XXXIV) и *бис*-(ди-*изо*-бутилдитиокарбамато)пиридинмеди(II), $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (соединение

XXXVII) были получены аналогично XXX и XXXIII в форме изотопно-замещенных соединений. Для этой цели использовали соль меди(II) с концентрацией нуклида $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ 99.3(1)/99.2(1) ат.%. Для повышения уровня разрешенности спектров ЭПР образцы XXXIV и XXXVII получены в магнитноразбавленном состоянии ($\text{Cu} : \text{M} = 1 : 1000$). Для контроля полноты перехода исходных комплексов в аддукты использовали данные гравиметрии и ЭПР спектроскопии. Полученные вещества хранили в запаянных ампулах.

II.2.4.3 Аддукты дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с морфолином

Образцы *bis*-(морфолиндитиокарбамато)морфолинцинка(II), $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$ (соединение XXXIX) были получены при использовании двух методических приемов:

а) количественной абсорбцией морфолина из газовой фазы тонкодисперсными образцами исходного биядерного морфолиндитиокарбаматного комплекса цинка, $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]$ (соединение XXXVIII) (синтез описан в п. II.2.3.1);

б) осторожным увлажнением мелкокристаллических образцов исходного комплекса $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]$ морфолином без изменения их агрегатного состояния. Выход близок к 100%.

В обоих случаях полнота перехода исходного комплекса в аддукт контролировалась при совместном использовании данных ЯМР ^{13}C спектроскопии и гравиметрии. По данным элементного анализа:

Найдено, мас. %: S, 26.53; Zn, 13.91.

Для $\text{ZnS}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{C}_{14}\text{H}_{25}$ (XXXIX, $\text{M} = 477.02$)

вычислено, мас. %: S 26.89; Zn 13.71.

Образцы *bis*-(морфолиндитиокарбамато)морфолинмеди(II), $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$ (соединение XLII) были получены аналогично XXXIX при использовании исходного биядерного морфолиндитиокарбаматного комплекса меди(II), $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]$ (соединение XLI) (синтез описан

в п. II.2.3.3). Для термографических исследований соединение XLII было получено в индивидуальном состоянии. Для исследований методом спектроскопии ЭПР – в виде изотопно-замещенного соединения, магнитноразбавленного соответствующим комплексом цинка, с использованием катионов $^{63}\text{Cu}^{2+}$ или $^{65}\text{Cu}^{2+}$ в соотношении $\text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 1000$.

Контроль полноты перехода исходных дитиокарбаматных комплексов меди(II) в аддукты и определение стехиометрического состава полученных соединений осуществлялся при совместном использовании данных спектроскопии ЭПР и гравиметрии.

II.2.4.4 Аддукты дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиперидином

Бис-(диэтилдитиокарбамато)пиперидинцинк,
 $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (соединение XLIV) и *бис*-(диметилдитиокарбамато)пиперидинцинк, $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (соединения XLVa и XLVb) получали количественной хемосорбцией пиперидина порошкообразными образцами исходных биядерных комплексов $[\text{Zn}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), а также взаимодействием исходных веществ в толуольном растворе. Форма XLVa образуется при точном соблюдении соотношения $\text{Pip} : \text{Zn} = 1 : 1$, незначительное превышение которого приводит к немедленному переходу в XLVb. При получении монокристаллов для проведения дифрактометрических экспериментов синтез аддуктов проводили взаимодействием исходных веществ в толуольном растворе.

Получение *бис*-(диметилдитиокарбамато)пиперидинцинка,
 $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (XLVb): 0.78 г (1.3 ммоль) $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]$ при умеренном нагревании растворили в 10 мл толуола, содержащего полутора кратный избыток – 0.38 мл (3.9 ммоль) пиперидина. Монокристаллы выращивали из полученного раствора при комнатной температуре. Выход 63%. $T_{\text{пл}} = 124^\circ\text{C}$.

Получение *бис*-(диэтилдитиокарбамато)пиперидинцинка,
 $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (XLIV): 0.81 г (1.1 ммоль) $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$ при умеренном нагревании растворили в 10 мл толуола, содержащем стехио-

метрическое количество пиперидина – 0.24 мл (2.4 ммоль), с последующей кристаллизацией комплекса при комнатной температуре. Выход 55%. $T_{пл} = 114\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Кристаллы XLIV, XLVb отделяли от маточного раствора, помещали на фильтр и сушили на воздухе до сыпучего состояния. Полученные образцы хранили в запаянных ампулах. При проведении абсорбции контроль полноты перехода исходных комплексов в аддукты и определение стехиометрических соотношений Zn : Pir осуществляли при совместном использовании данных ЯМР ^{13}C и гравиметрии.

Образцы *бис*-(диэтилдитиокарбамато)пиперидинмеди(II), $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (соединение XLVI) и *бис*-(диметилдитиокарбамато)пиперидинмеди(II), $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (соединения XLVIIa и XLVIIb) получали количественной хемосорбцией пиперидина, аналогично XLIV, XLVa и XLVb, в форме изотопно-замещенных соединений. Для этой цели использовали соли меди(II) с концентрацией нуклидов: ^{63}Cu 99.3(1) или ^{65}Cu 99.2(1) ат. %%. Для повышения уровня разрешенности спектров ЭПР образцы XLVI, XLVIIa и XLVIIb получены в магнитноразбавленном состоянии (Cu : Zn = 1 : 1000). Для контроля полноты перехода исходных комплексов в аддукты использовали данные гравиметрии и ЭПР спектроскопии. Полученные вещества хранили в запаянных ампулах.

II.2.5 Сольваты аддуктов дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиридином, морфолином и пиперидином

Сольваты *бис*-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинка(II) с четыреххлористым углеродом состава $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot 2\text{CCl}_4$ (соединение XXXI) и *бис*-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинка(II) с бензолом, $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (соединение XXXII), синтезировали при использовании двух методических приемов.

В соответствии с первым методическим подходом соединения XXXI и XXXII были получены осторожным увлажнением аддукта $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (получение описано в п. II.2.4.2) четыреххлористым

углеродом или бензолом, соответственно, без изменения агрегатного состояния. При этом глубина сольватации отслеживалась при совместном использовании данных ЯМР ^{13}C и гравиметрии.

Для проведения дифрактометрических экспериментов монокристаллические образцы $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{L}$ ($\text{L} = 2\text{CCl}_4$ или C_6H_6) получали кристаллизацией из растворов в CCl_4 или бензоле. Бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора, промывали небольшим количеством соответствующего растворителя и сушили на воздухе до сыпучего состояния. Хранили в запаянных ампулах.

По данным ЯМР ^{13}C и ^{15}N установлено, что образцы, полученные в соответствии с различными методическими подходами являются спектрально идентичными. Стехиометрические соотношения $\text{Zn} : \text{Py} : \text{L}$ в полученных комплексах определяли по убыли массы образцов после полной десорбции растворителя и пиридина. Установлено, что десорбция молекул растворителя и пиридина протекает строго последовательно. Для повышения точности определения стехиометрических соотношений использовали навески образцов массой 1 г.

Для повышения информативности спектров ЭПР образцы сольватированных комплексов меди: $[\text{}^{63/65}\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot 2\text{CCl}_4$ (соединение XXXV) и $[\text{}^{63/65}\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (соединение XXXVI) получали аналогично цинковым, но в магнитноразбавленном состоянии при соотношении $\text{Cu} : \text{Zn} = 1:1000$. При получении использовали изотопически высокообогащенные соли меди(II) с концентрацией: ^{63}Cu 99.3(1) и ^{65}Cu 99.2(1) ат. %.

Получение морфолината *бис*-(морфолиндитиокарбамато)морфолинцинка(II), $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ (соединение XL): к 1.56 г (2 ммоль) исходного биядерного комплекса цинка, $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]$, приливали 10 мл морфолина и при перемешивании осторожно нагревали реакционную смесь. После полного растворения комплекса нагревание прекращали и раствор оставляли на ночь в холодильнике. Выделенные кристаллы собрали, отжимали на фильтре и подсушивали на воздухе до сыпучего состояния. Выход 62%. По данным элементного анализа:

Найдено, мас. %: S 23.11; Zn 11.34.

Для $ZnS_4N_4O_4C_{18}H_{34}$ (XL, M = 564.15)

вычислено, мас. %: S 22.74; Zn 11.59.

Образцы морфолината *бис*-(морфолиндитиокарбамато)морфолинмеди(II), $[Cu\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]\cdot NH(CH_2)_4O$ (соединение XLIII) были получены аналогично соответствующему соединению цинка:

– для термографических исследований – в индивидуальном состоянии;
– для исследований методом спектроскопии ЭПР – в виде изотопно-замещенных соединений, магнитноразбавленных комплексом цинка. В реакционные смеси вводились катионы $^{63}Cu^{2+}$ или $^{65}Cu^{2+}$ в соотношении Cu : Zn = 1 : 1000. Определение стехиометрических отношений M : Mf : Mf в соединениях XL и XLIII проводилось по данным гравиметрии в результате десорбции внешнесферных молекул оснований при умеренном (до ~50 °C) нагревании образцов. Для повышения точности определения использовались навески образцов массой 1 г.

Сольват аддукта $[Zn\{NH(CH_2)_5\}\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]\cdot 2C_6H_5CH_3$ (XLVIII) получали растворением 0.1 г (0.16 ммоль) биядерного диметилдитиокарбамата цинка в 1 мл толуола с добавлением 10%-го избытка пиперидина – 0.035 мл (0.352 ммоль). Монокристаллы XLVIII выращивали из полученного раствора при комнатной температуре, отделяли от маточного раствора, помещали на фильтр и сушили на воздухе до сыпучего состояния. Выход 65%. Полученные образцы хранили в запаянных ампулах.

II.2.6 Полиядерные и гетерополиядерные дитиокарбаматные комплексы золота(III) и золота(III)-кадмия

Синтез гетерополиядерных дитиокарбаматных комплексов золота(III)-кадмия состава $[Au(S_2CNR_2)_2]_2[CdCl_4]$ (R = CH₃ (XLIX), *iso*-C₃H₇ (LII), *iso*-C₄H₉ (LIV), R₂ = (CH₂)₅ (LV), (CH₂)₆ (LVI), (CH₂)₄O (LVII)), $[Au(S_2CNR_2)_2]_2[Cd_2Cl_6]$ (R = C₂H₅ (L), C₃H₇ (LI)), $[NH_2(C_4H_9)_2][Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2][CdCl_4]$ (LIII) и полиядерных дитиокарбаматных комплексов золота(III) состава $[Au(S_2CNR_2)_2][AuCl_4]$ (R = CH₃ (LVIII), C₂H₅ (LIX), *iso*-C₃H₇ (LXI), C₄H₉ (LXII),

iso-C₄H₉ (LXIII), R₂ = (CH₂)₅ (LXIV), (CH₂)₄O (LXVI)) и [AuCl₂{S₂CN(C₂H₅)₂}] (LX) [AuCl₂{S₂CN(CH₂)₅}] (LXV) проводили по гетерогенным реакциям между свежесажденными дитиокарбаматами кадмия (соединения VII–XV) и растворами AuCl₃ в 2М НСl, которые протекают по механизму хемосорбции (включая частичный ионный обмен).

Для получения гетерополиядерных дитиокарбаматных комплексов золота(III)-кадмия к порциям свежесажденных соответствующих дитиокарбаматов кадмия массой 100 мг приливали по 10 мл растворов AuCl₃ (в 2М соляной кислоте) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1.5 ч при комнатной температуре. Полученные осадки разных оттенков желтого цвета отфильтровывали, промывали водой и высушивали на фильтре. Использовали растворы AuCl₃ с содержанием Au³⁺, мг/мл: 5.59 (XLIX), 4.80 (L), 4.25 (LI, LII), 2.50 (LIII), 4.00 (LIV), 4.72 (LV), 4.68 (LVI), 4.57 (LVII).

Для дифрактометрических экспериментов прозрачные призматические кристаллы комплексов получали из метанола (XLIX, LVII), этанола (LI), ацетона (L, LII, LIV), смеси метанол-этанол (1:1) (LV, LVI), смеси ацетон-хлороформ-толуол (1:1:1) (LIII) медленным испарением растворителей при комнатной температуре. В результате кристаллизации из среды органических растворителей соединения L, LII, LVI и LVII были получены в сольватированном виде.

Полиядерные дитиокарбаматные комплексы золота(III) получали аналогично при использовании более концентрированных растворов AuCl₃ с содержанием Au³⁺, мг/мл: 10.84 (LVIII, LIX, LX), 8.47 (LXI), 8.94 (LXII, LXVI), 7.56 (LXIII), 9.83 (LXIV, LXV).

Для дифрактометрических экспериментов прозрачные призматические кристаллы комплексов получали из ацетона (LXI, LXII, LXIII, LXVI) или смеси метанол-ацетон (1:1) (LVIII). При кристаллизации комплексов, полученных на основе сорбентов VIII и XIII, из метанола и ацетона, соответственно, медленным испарением растворителей при комнатной температуре были выращены кристаллы двух типов: призматические (LIX и LXIV) и игольчатые (LX и LXV).

Полученные дитиокарбаматные гетерополиядерные комплексы золо-

та(III)-кадмия и полиядерные комплексы золота(III) были дополнительно охарактеризованы по данным CP/MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии (δ , м.д.) (* асимметричные ^{13}C - ^{14}N дублеты в Гц):

XLIX. $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4]$ (1:2): 197.3, 195.0 (1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\$); 44.6, 43.3, 42.9 (2:1:1, $-\text{CH}_3$).

LI. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6])_n$ (1:2:2:2): 198.6 (38)*, 194.6 (39)* (1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\$); 54.2, 52.5, 52.2, 51.7 (1:1:1:1, $=\text{NCH}_2-$); 24.2, 22.1, 19.9 (1:2:1, $-\text{CH}_2-$); 13.2, 12.5, 11.2 (2:1:1, $-\text{CH}_3$).

LII. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ (1:2:3): 196.0, 192.7, 188.1 (1:2:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\$); 60.2, 56.9, 54.5, 52.2 (1:3:3:1, $=\text{NCH}=\$); 23.1, 21.5, 21.1, 20.8, 20.2, 19.9, 19.6 (1:2:1:1:1:1:1, $-\text{CH}_3$).

LIV. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ (1:2:2:4): 197.3, 196.0, (194.7, 194.2), 191.0 (1:1:1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\$); 59.3, 58.3 (1:1, $=\text{NCH}_2-$); 29.3, 28.3, 27.9, 27.0, 25.6 ($=\text{CH}-$); 22.0, 21.0, 20.6, 19.9, 19.4, 18.5 ($-\text{CH}_3$).

LVI. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ (1:2:4): 196.8, 196.2, 195.6, 192.8 (1:1:1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\$); 55.6, 53.3, 51.8 (1:2:1, $=\text{NCH}_2-$); 28.1, 27.2 (1:1, $-\text{CH}_2-$).

LVII. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ (1:2:2): 196.9, 195.2, 193.9, 192.8 (2:4:1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\$); 67.2 ($-\text{OCH}_2-$); 50.5, 50.0, 49.5 м.д. ($=\text{NCH}_2-$).

LVIII. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{AuCl}_2])_n$ (1:2): 197.1 ($-\text{S}_2\text{CN}=\$); 43.0 ($-\text{CH}_3$).

LIX. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ (1:2:2): 188.6 ($-\text{S}_2\text{CN}=\$); 50.5 ($=\text{NCH}_2-$); 17.6, 14.7 (1:1, $-\text{CH}_3$).

LX. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2])_n$ (1:2:2): 194.9 (30)*, 194.6 (1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\$); 52.1, 51.8 (3:1, $=\text{NCH}_2-$); 16.4, 15.5, (1:1, $-\text{CH}_3$).

LXI. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ (1:2:4): 192.7 (44)*, 192.5 (45)* (1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\$); 57.4, 54.1 (1:1, $=\text{NCH}=\$); 22.6, 21.7, 21.3, 20.9, 20.5 (3:2:1:1:1, $-\text{CH}_3$).

LXIII. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ (1:2:2:4): 196.1, 194.2 (1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\$); 60.8, 59.4 (1:1, $=\text{NCH}_2-$); 29.3, 28.0 (1:3, $=\text{CH}-$); 23.0, 22.2, 20.9, 20.5 (2:1:4:1, $-\text{CH}_3$).

LXVI. $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{AuCl}_4])_3$ (1:2:2): 198.4, 195.0, 190.6 м.д. (1:1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\$); 67.6, 66.7, 66.0 (1:2:3, $-\text{OCH}_2-$); 52.3, 51.4, 49.7 (1:1:4, $=\text{NCH}_2-$).

По данным элементного анализа:

Найдено, мас. %: С 28.60; Н 4.95; N 3.75; S 17.50.

Для $\text{Au}_2\text{CdCl}_4\text{S}_8\text{N}_4\text{C}_{36}\text{H}_{72}$ (LIV, M = 1465.59)

вычислено, мас. %: С 29.50; Н 4.95; N 3.82; S 17.50.

Найдено, мас. %: С 22.40; Н 3.20; N 4.30; S 19.50.

Для $\text{Au}_2\text{CdCl}_4\text{S}_8\text{N}_4\text{C}_{24}\text{H}_{40}$ (LV, M = 1289.21)

вычислено, мас. %: С 22.36; Н 3.13; N 4.35; S 19.90.

Найдено, мас. %: С 24.40; Н 3.50; N 3.90; S 19.00.

Для $\text{Au}_2\text{CdCl}_4\text{S}_8\text{N}_4\text{C}_{28}\text{H}_{48} \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (LVI, M = 1356.83)

вычислено, мас. %: С 24.79; Н 3.68; N 4.13; S 18.91.

Найдено, мас. %: С 18.40; Н 2.50; N 4.25; S 20.50.

Для $\text{Au}_2\text{CdCl}_4\text{S}_8\text{O}_4\text{N}_4\text{C}_{20}\text{H}_{32} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LVII, M = 1315.13)

вычислено, мас. %: С 18.27; Н 2.61; N 4.26; S 19.51.

Найдено, мас. %: С 14.90; Н 2.45; N 3.45; S 15.20.

Для $\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2[\text{AuCl}_4]$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cl}_4\text{Au}_2$) (LIX, M = 832.25)

вычислено, мас. %: С 14.43; Н 2.42; N 3.37; S 15.41.

Найдено, мас. %: С 14.45; Н 2.42; N 3.34; S 15.80.

Для $\text{AuCl}_2\text{S}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$ (LX, M = 416.13)

вычислено, мас. %: С 14.43; Н 2.42; N 3.37; S 15.41.

Найдено, мас. %: С 18.50; Н 2.80; N 3.50; S 15.50.

Для $\text{AuCl}_2\text{S}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}$ (LXV, M = 428.14)

вычислено, мас. %: С 16.83; Н 2.35; N 3.27; S 14.98.

II.3 Методики измерений

II.3.1 Измерения ЭПР

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометрах: 70-02 XD/1 (МП «СЗ», г. Минск), ER 200D-SRC (фирма «Bruker») и Elexsys 580 E в X-диапазоне (~9.5 ГГц). Рабочую частоту измеряли микроволновыми частотомерами «ЧЗ-46», «548 А» и микроволновым мостом «ESR-380 1010», соответственно. Калибровку магнитного поля проводили по спектрам иона Mn^{2+} , изоморфно внед-

ренного в кристаллическую решетку MgO или встроенными в радиоспектрометры ER 200D-SRC и Elexsys 580 E ЯМР-магнитометрами.

Спектры записывали в режиме первой производной. При проведении расчетов и моделировании спектров ЭПР, для выявления тонких деталей, также проводился анализ второй и третьей производных для комплексов в магнитно-разбавленном состоянии. Измерения проводили при комнатной температуре, 77 К и в температурном интервале 77–4 К с использованием гелиевого криостата модели Oxford CF935, оснащенного диэлектрическим резонатором.

При измерениях исследуемые комплексы массой 10–20 мг помещались в стандартные кварцевые ампулы. При низком уровне интенсивности сигналов ЭПР применялась процедура накопления спектров.

В качестве стандарта при определении g-факторов использовали N,N'-дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Погрешность в определении g-факторов составляет ± 0.002 , констант сверхтонкой структуры и дополнительной сверхтонкой структуры (СТС и ДСТС) – даны в эрстедах (Э) – $\pm 2\%$.

Моделирование экспериментальных спектров ЭПР проводилось с использованием программы «WIN-EPR SimFonia», версия 1.2 (программный продукт компании «Bruker») в рамках второго приближения теории возмущений. В ходе аппроксимации модельных спектров к экспериментальным варьировались значения g-факторов, констант СТС, ширины резонансных линий, а также процент вклада лоренцевой и гауссовой составляющих в форму линий.

II.3.2 Измерения MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt

Для исследования непарамагнитных комплексов использовали импульсную спектроскопию ЯМР высокого разрешения в твердой фазе на ядрах углерода ^{13}C ($I = 1/2$; $\mu = 0.7024$ Я.М.), азота ^{15}N ($I = 1/2$; $\mu = -0.2831$ Я.М.), фосфора ^{31}P ($I = 1/2$; $\mu = 1.1316$ Я.М.), кадмия ^{113}Cd ($I = 1/2$; $\mu = -0.6223005$ Я.М.), платины ^{195}Pt ($I = 1/2$; $\mu = 0.60950$ Я.М.) при естественном содержании нуклидов: ^{13}C – 1.108, ^{15}N – 0.365, ^{31}P – 100, ^{113}Cd – 12.22, ^{195}Pt – 33.832 ат. %.

Регистрация спектров ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{113}Cd , ^{195}Pt) выполнена при ком-

натной температуре на импульсном спектрометре «СМХ-360» (фирма «Chemagnetics Infinity», США) с рабочими частотами 90.52, 36.48, 145.72, 79.86 и 76.99–77.22 МГц соответственно, со сверхпроводящим магнитом, $B_0 = 8.46$ Тл, и Фурье-преобразованием. В некоторых измерениях ^{13}C ЯМР спектры регистрировали на импульсном радиоспектрометре «СМХ-200» (фирма «Chemagnetics Infinity», США) $B_0 = 4.70$ Тл с рабочей частотой 50.35 МГц. При записи спектров использовался эффект кросс-поляризации с протонов, а для подавления диполь-дипольных взаимодействий $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, $^{15}\text{N}-^1\text{H}$, $^{31}\text{P}-^1\text{H}$, $^{113}\text{Cd}-^1\text{H}$ и $^{195}\text{Pt}-^1\text{H}$ применяли эффект декаплинга протонов при использовании радиочастотного поля, соответствующего резонансной частоте протонов [222].

Образцы комплексов массой $\sim 100\text{--}350$ мг помещали в ротор из диоксида циркония диаметром 7.5 мм*. Для усреднения анизотропии электронного экранирования ядер $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}/^{31}\text{P}/^{113}\text{Cd}/^{195}\text{Pt}$ роторы с запрессованными образцами, в процессе накопления спектров, вращались током воздуха под магическим углом $\alpha = 54.75^\circ$ к направлению магнитного поля. Использовались два независимых воздушных потока: опорный и, собственно, вращающий. Частоты вращения составляли $2350 \div 6700/2600 \div 6000/2200 \div 7600/4600 \div 5500/5000(1)$ Гц; число накоплений $100 \div 18432/320 \div 31000/4 \div 1400/500 \div 16500/8556$; длительность протонных $\pi/2$ импульсов $1.7 \div 6.0/3.2 \div 6.0/4.6 \div 7.0/5.0 \div 5.5/5.6$ мкс; контактное время $^1\text{H}-^{13}\text{C}/^1\text{H}-^{15}\text{N}/^1\text{H}-^{31}\text{P}/^1\text{H}-^{113}\text{Cd}$ $1.7 \div 5.0/1.25 \div 3.0/1.2 \div 3.0/5.0 \div 10.0$ мс; интервал между импульсами возбуждения $2.0 \div 10.0/2.0 \div 10.0/2.0 \div 3.0/3.0 \div 10.0$ с.

Изотропные хим. сдвиги ядер ^{13}C даны в миллионных долях (м.д.) относительно одной из компонент внешнего стандарта – кристаллического адамантана ($\delta = 38.56$ м.д., относительно тетраметилсилана [223]), ^{15}N – относительно кристаллического хлорида аммония, NH_4Cl (0 м.д., -341 м.д. в абсолютной шкале), ^{31}P – относительно 85 % водного раствора H_3PO_4 , 0 м.д. [224], ^{113}Cd – относительно кристаллического $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (-100 м.д. относительно 0.1 М

* Часть экспериментов ЯМР параллельно была выполнена с использованием 4.0 мм ротора и навесок комплексов массой $\sim 50\text{--}100$ мг.

раствора $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ с ионной силой 4.5 – 0 м.д. [225]), а ^{195}Pt – относительно 0.1 М водного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, 0 м.д. [226], что соответствовало резонансной частоте ядер ^{195}Pt 77.3751 МГц.

Однородность магнитного поля контролировали по ширине референсной линии кристаллического адамантана: 1.3 и 2.4 Гц в 4.0 и 7.5 мм роторах, соответственно. Значения хим. сдвигов даны с поправкой на дрейф напряженности магнитного поля в процессе выполнения экспериментов, частотный эквивалент которого для ядер $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}/^{31}\text{P}/^{113}\text{Cd}/^{195}\text{Pt}$ составил 0.051/0.17/0.11/0.045/0.044 Гц/ч. Для уточнения хим. сдвигов, соотношения интенсивностей сигналов и констант ССВ использовали пофрагментное моделирование спектров ЯМР (программа «Spinsight»), учитывающее положение и ширину линий, а также вклад лоренцевой и гауссовой составляющих в их форму.

Расчеты анизотропии хим. сдвигов ^{31}P и ^{113}Cd $\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$ и параметра асимметрии $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$ проводили из диаграмм χ^2 -статистики [227], построение которых основывалось на количественном анализе соотношений интегральных интенсивностей «сайдбэндов» (посторонних от вращения) [228] в полных MAS ЯМР спектрах, записанных при двух различных скоростях вращения образцов. Для увеличения числа «сайдбэндов» регистрация спектров дополнительно проводилась и в области низких частот вращения образцов (1.5 ÷ 2.8 кГц). Для расчетов использовалась программа «Mathematica» [229].

В связи с разогревом ротора при вращении, хим. сдвиги ^{113}Cd проявляют зависимость от частоты вращения образцов [79, 84, 91]. Поэтому 7.5 мм ротор для измерений MAS ЯМР ^{113}Cd был прокалиброван по методике [230] с использованием нитрата свинца(II). Установлено, что при изменении температуры образца хим. сдвиг ^{207}Pb изменяется на 0.76 м.д./град. Использованным частотам вращения 1500 и 2000 Гц соответствуют температуры 23 и 24 °С. При измерениях ЯМР ^{207}Pb рабочая частота составляла 75.25 МГц.

При регистрации MAS ЯМР ^{195}Pt спектров использовали 90° импульс прямого возбуждения (нутационная частота ядерного спина ^{195}Pt 45 кГц), а для подавления взаимодействия ^{195}Pt – ^1H эффект декаплинга при использовании ра-

диочастотного поля (с амплитудой $\gamma B_1/2\pi = 32.1$ кГц) на резонансной частоте протонов (359.937 МГц) с модуляцией фазы протонных импульсов $\pm 15^\circ$ [231]. В частотной шкале протяженность MAS ЯМР ^{195}Pt спектра составляет ~ 270 кГц. Поэтому, в связи с невозможностью возбуждения всего спектра, проводили его пофрагментную регистрацию с шагом в 77 кГц: 4 фрагмента на несущей частоте 76.991, 77.068, 77.145 и 77.222 МГц. Фрагменты суммировали после их смещения до совпадения центрального сигнала и всех «сайдбэндов». Поскольку начало интерферограммы (FID) MAS спектра искажалось затухающим импульсом возбуждения (за счет «ringdown» эффекта), искаженная область вырезалась. Затем, перед Фурье-преобразованием, во избежание фазовых искажений, выполнялось смещение интерферограммы в направлении области затухания на необходимое число точек. Последняя включала более 24 вращательных эхо, поэтому удаление начального фрагмента, не приводило к критическим искажениям спектра. Установка магического угла выполнялась на резонансной частоте ^{79}Br (90.183 МГц). Дополнительно подстройку проводили, минимизируя ширину линий в MAS ЯМР ^{195}Pt спектре куперита, характеризующегося значительной анизотропией хим. сдвига ^{195}Pt ($\delta_{aniso} = 5873$ м.д., $\eta = 0.37$ [232, 233]) и высокой чувствительностью ширины линии к малым отклонениям магического угла.

II.3.3 Рентгеноструктурные измерения

Монокристаллы исследуемых комплексов при проведении дифрактометрических измерений фиксировали на торце стеклянного капилляра. Поверхность кристаллов защищали пленкой эпоксидного клея.

Рентгеновские эксперименты для *Ib–IVb*, *LI–LVI*, *LXI–LXV*, *XVI*, *XVIII*, *XXXIII*, *XLIV*, *XLVb*, *XLVIII / V*, *XLIX–LI*, *LVII–LX*, *LXVI / VI / XXXI*, *XXXIII* выполнены на дифрактометрах «BRUKER SMART 1000 CCD» / «BRUKER KAPPA APEX II» / BRUKER-NONIUS X8 APEX CCD / «STOE IPDS» (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) (приложение, таблицы 36–51). Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водоро-

да рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника».

Сбор данных проведен по стандартной методике [234] в области полусферы, расстояние кристалл-детектор для *Ib*, III, IV, LII–LVI, LXI–LXVI, XVI, XXXIII / XLIX, LI / XVIII / V, LVII, LVIII 45 / 40 / 50 / 60 мм. Поглощение рентгеновских лучей в образцах *Ib*, II, III, IV, L, LVI, LIX, LX, LXI, LXIII, LXVI, XVI, XXXIII, XLIV, XLV*b*, XLVIII учтено по индексам граней монокристаллов; в образцах XLIX, LI–LV, LXII, LXIV, LXV, XVIII – по эквивалентным отражениям.

Сбор данных II / XXXIII проведен группами из 906 кадров при значениях угла $\varphi = 0, 90$ и 180° , ω -сканирование с шагом 0.2° и экспозицией 40 / 20 сек. на один кадр. Сбор данных XLIV, XLV*b* / XLVIII проведен группами из 606, 435 и 230 / 906, 660 и 345 кадров, при значениях угла $\varphi = 0, 90$ и 180° , соответственно; ω -сканирование с шагом $0.3 / 0.2^\circ$ и экспозицией по 20 сек. на один кадр.

РСА V / LVII / LVIII снят с двойникового кристалла. Домены ориентированы друг относительно друга под углом примерно $180^\circ / 180^\circ / 55^\circ$ в направлении вектора обратного пространства $[1\ 0\ 0]^*$ / $[0\ -1\ -2]^*$ / $[24\ -1\ -2]^*$. От первого домена было получено 47973 / 27835 / 17171 рентгеновских отражений (7224 / 6459 / 2899 независимых), от второго 47504 / 28465 / 16967 (7140 / 6455 / 2912 независимых) и перекрывающихся отражений от двух доменов 33084 / 24242 / 516 (6994 / 6893 / 263 независимых). Все рефлексы были объединены и обработаны в HKLF 5 файл, используемый для уточнения. Окончательное уточнение структуры проведено по экспериментальным данным первого домена. BASF параметр, уточненный в SHELXTL/PC равен 0.5135(8) / 0.4154(9) / 0.1020(7). Положения атомов водорода гидратной молекулы H_2O в LVII локализованы не были.

Для образца LX координаты атомов Au определены из анализа функции межатомных векторов. Остальные неводородные атомы локализованы из серии разностных синтезов электронной плотности. Предварительное уточнение полученной модели структуры привело к высокому значению R-фактора 0.13. Исходя из близости периодов *a* и *c*, а также на основе анализа значений F_o и F_c , было сделано предположение, что в данном случае возможно микродвойникование кристаллов. Введение закона двойникования для второго компонента от-

носителем первого $0\ 0\ 1/0\ -1\ 0/1\ 0\ 0$, снизило R-фактор до 0.0140. Уточненные массовые коэффициенты компонент двойника равны 0.6270(3) и 0.3730(3).

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки *Ib*, II–IV, LI–LVI, LXI–LXV, XVI, XVIII, XXXIII, XLIV, XLVb, XLVIII проведены по программам SMART и SAINT *Plus* [234]. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки V, VI, XLIX–LI, LVII–LX, LXVI проведены по программам APEX2 [235] и SAINT [236]. Расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [237].

Структуры XXXI, XXXII определены методом тяжелого атома и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном изотропном приближении. Коррекцию полученных данных проводили с учетом эффектов поляризации и поглощения кристаллами рентгеновских лучей в соответствии с программой X-SHAPE [238, 239]. Последующее уточнение структур проводили в полноматричном анизотропном для неводородных атомов приближении и в изотропном приближении для атомов водорода (с использованием рассчитанных координат). Все расчеты выполнены по программам SHELXS–86 и SHELXL–93 [240, 241].

Координаты атомов, длины связей и углы *Ib* / II / V / VI / XVIII / XXXIII / XLIX / L / LI / LIII / LIV / LVI / LVII / LIX / LX / LXI / LXII / LXIII / LXIV / LXVI, депонированы в Кембриджский банк структурных данных: депозитарный номер CCDC 821345 / 706517 / 977818 / 1018930 / 687111 / 778154 / 862149 / 884068 / 862150 / 747431 / 725718 / 809693 / 912254 / 942469 / 942470 / 827580 / 787580 / 827579 / 787581 / 912945 (deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

II.3.4 Элементный анализ

Элементный анализ комплексов на цинк, кадмий, серу, фосфор был проведен методом масс-спектрометрии высокого разрешения на индуктивно-связанной плазме – HR-ICP-MS (в области среднего разрешения, $\Delta m/m \approx 4500$), ELEMENT, Finnigan MAT, Bremen, Germany. Элементный анализ комплексов на углерод, азот, водород, серу был проведен на автоматическом элементном анализаторе Euro EA-3000, EuroVector, Италия.

II.3.5 Элементный микроанализ

Количественное определение элементов проводилось методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа. Энергодисперсионные рентгеновские спектры (EDX) регистрировались с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford INCAEnergy.

II.3.6 Электронная растровая микроскопия

Исследование морфологических особенностей продуктов термической деструкции аддуктов и характер распределения в них цинка и серы проводилось на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM-35C JEOL, оснащенный спектрометром типа 35-SDS с волновой дисперсией. При этом использовались изображения во вторичных электронах (морфология и структура), качественный анализ состава по картинам распределения элементов по поверхности и профилю сканирования на основе характеристического рентгеновского излучения $ZnK_{\alpha 1}$ и $SK_{\alpha 1}$. Применялось ускоряющее напряжение 20 кэВ, при токе через образец 1-40 нА. Для выявления характера распределения цинка и серы в исследуемых образцах использовался метод получения изображения в характеристических рентгеновских лучах при сканировании по площади (принцип растровой рентгеновской микроскопии). Усиленный сигнал от кристалл-дифракционного спектрометра с дисперсией по длине волны использовался для модуляции яркости электронно-лучевой трубки, которая сканируется синхронно с электронным пучком. Изображение формировалось за счет изменения интенсивности характеристического рентгеновского излучения с поверхности исследуемых образцов. Для визуализации топографического распределения изучаемых элементов использовались черно-белые фотоснимки.

II.3.7 Рентгенодифракционные измерения

Фазовый состав продуктов термической деструкции аддуктов определялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (FeK_{α} -излучение: $\lambda = 1.93726$

Å, Mn-фильтр) и в камере Дебая-Шерера рентгеноструктурной установки УРС-2.0 (CuK_α-излучение: $\lambda = 1.54178$ Å, Ni-фильтр). Регистрация дифрактограмм выполнялась методом последовательного сканирования. Съемка образцов с неоднозначно интерпретируемыми (вследствие малых размеров областей когерентного рассеяния) спектрами проводилась на рентгеновской установке фото-методом. Идентификация выполнялась по рентгенометрическому определителю Михеева [242, 243]. Параметры элементарной ячейки определялись методом центроида; расчет выполнялся методом наименьших квадратов и последующими итерациями с учетом ошибок, рассчитанных по погрешностям экспериментальных данных $\pm 2\theta$ и по отклонению экспериментальных углов от вычисленных. Оценка результатов проводилась из отношения расчетной дисперсии 2θ к среднеквадратичной экспериментальной погрешности.

II.3.8 Порошковая рентгенография

Дифрактограммы комплексов регистрировали на установке Guinier Camera XDC-700 с внутренним радиусом 50.0 мм. Использовалось излучение CuK_{α1} ($\lambda = 1.54060$ Å) с кварцевым монохроматором. При съемке дифрактограмм применяли кремниевый стандарт NBS/SRM 640b (Национальное бюро стандартов США). Сканирование пленок проводилось линейным лазерным сканером LS-20 KEJ. Обработка данных и построение порошковых дифрактограмм проводились методом компьютерного моделирования при использовании стандартной программы SCANPI (Стокгольмский университет).

II.3.9 Термический анализ

Термические свойства кристаллических соединений Ib, II, V, VI, XVI, XVIII, XLVIII–LXVI, изучали методом синхронного термического анализа (СТА), включающего одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA-449-C (фирмы “NETZSCH”).

Термический анализ проводили в кварцевых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева Iб / II / XVI / XVIII / XLVI / XLIX–LXVI до 950 / 1200 / 480 / 480 / 1000 / 1100 °С в атмосфере аргона составляла 5 °С/мин. Масса навесок 4.43 / 3.43–5.47 / 6.47 / 20.33 / 14.94–17.84 / 1.04–9.87 мг. Точность измерения температуры ± 0.7 °С, изменения массы $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ мг.

Кроме того, для более четкого выявления тепловых эффектов на начальном этапе дополнительно съемку проводили и алюминиевых тиглях. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файлы коррекции и калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы.

Термические превращения соединений XXXVIII–XLIII исследовались методом термографии на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Паулик Эрдей (МОМ, Венгрия). Одновременно проводилась запись кривых нагревания (Т), дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ). Образцы массой 50 ÷ 250 мг нагревали в платиновых тиглях со скоростью нагрева 2.5 – 5.0 °С/мин в воздушной атмосфере. Веществом сравнения являлся прокаленный оксид алюминия α -Al₂O₃.

II.3.10 Измерение температур плавления

Температуры плавления кристаллических аддуктов определены в стеклянных капиллярных трубках на приборе для определения температуры плавления ПТП(М) гф. 2.829.003 ПС (ОАО «Химлаборприбор», г. Клин).

ГЛАВА III

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТЫ ПЛАТИНЫ(II), ЦИНКА(II), ТАЛЛИЯ(I) И ЗОЛОТА(I): ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И МУЛЬТИЯДЕРНАЯ (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) MAS ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ

Производные дитиокислот фосфора(V) находят применение в различных областях практической деятельности. Они широко используются в качестве селективных реагентов собирателей в практике флотационного обогащения сульфидных руд цветных металлов, в том числе в восстановлении элементов платиновой группы [244, 245]. Натриевые соли ряда O,O'-диалкилдитиофосфорных кислот являются главными компонентами ряда коммерческих «Аэрофлотов», используемых в промышленности. В аналитической химии диалкилдитиофосфаты применяются для обнаружения и количественного определения переходных и пост-переходных металлов, а в химической технологии – для концентрирования и разделения элементов. Координационные соединения переходных металлов с дитиофосфатными лигандами проявляют антибактериальную активность, используются в качестве пестицидов, антиоксидантов и ингибиторов коррозии. Диалкил- и диарилдитиофосфатные комплексы проявляют износостойкие и антиокислительные свойства, используется в качестве технологических добавок к смазочным маслам [246–250] и антиоксидантов полиолефинов [251].

Для координационной химии дитиофосфатные лиганды представляют интерес в связи с их способностью к образованию моно-, би- и, в общем случае, полиядерных комплексов, что определяется различным способом координации дитиофосфатных групп к комплексообразователю. При этом, характер молекулярной структуры комплексов определяется как химической природой металла, так и природой алкильных заместителей, входящих в состав лигандов. Поэтому были синтезированы и исследованы по данным мультиядерной MAS ЯМР спектроскопии, РСА и СТА новые кристаллические комплексы платины(II), цинка(II), таллия(I) и золота(I), включающие диалкилдитиофосфатные лиганды разветвленного и циклического строения с различными структурными функциями – терминальной, мостиковой, терминально-мостиковой.

III.1 Структурная организация кристаллических комплексов платины(II) с диалкилдитиофосфатными лигандами

Большинство известных к настоящему времени O,O'-диалкилдитиофосфатных комплексов платины представляют собой жидкие или маслообразные вещества [122]. Структурно охарактеризованы лишь три кристаллических соединения состава $[Pt\{S_2P(OR)_2\}_2]$ ($R = C_2H_5$ [10], *iso*- C_3H_7 [123], *cyclo*- C_6H_{11} [124]). Поэтому получение и исследование новых кристаллических комплексов платины(II) представляет интерес для установления их структурной организации и характеристики спектральных свойств. В связи с этим были получены новые представители кристаллических дитиофосфатов платины(II), $[Pt\{S_2P(O-sec-C_4H_9)_2\}_2]$ (соединение I) и $[Pt\{S_2P(O-iso-C_4H_9)_2\}_2]$ (соединение II), строение и спектральные свойства которых изучены методом РСА и мультиядерной (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) MAS ЯМР спектроскопии [252–255].

III.1.1 MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) спектральное исследование диалкилдитиофосфатных комплексов платины(II)

На рисунке 1 представлены СР/MAS ЯМР ^{13}C спектры поликристаллических диалкилдитиофосфатных комплексов платины(II): $[Pt\{S_2P(O-sec-C_4H_9)_2\}_2]$ (I) (рисунки 1а, б) и $[Pt\{S_2P(O-iso-C_4H_9)_2\}_2]$ (II) (рисунок 1в). Они включают четыре или три группы резонансных линий, которые следует отнести к положениям ^{13}C в составе CH_3- , $-CH_2-$, и $-CH=$ групп алкильных заместителей дитиофосфатных лигандов соединений I и II. Пары резонансных сигналов ^{13}C от каждой из групп в спектре $[Pt\{S_2P(O-iso-C_4H_9)_2\}_2]$ указывают на их структурную неэквивалентность в соседних цепях *-iso*- C_4H_9 . Спектры ЯМР ^{13}C ди-втор-бутилдитиофосфата платины(II) свидетельствуют о спектральной неидентичности порошка из водной фазы (Iа) и образца, полученного кристаллизацией из этанола (Iб).

Присутствие единственного сигнала в центре тяжести MAS ЯМР ^{31}P спектра (рисунки 2, 3а) отражает структурную равноценность Dtrh групп в составе обоих комплексов I и II. При этом сигнал ^{31}P в спектре образца Iа, осажденного

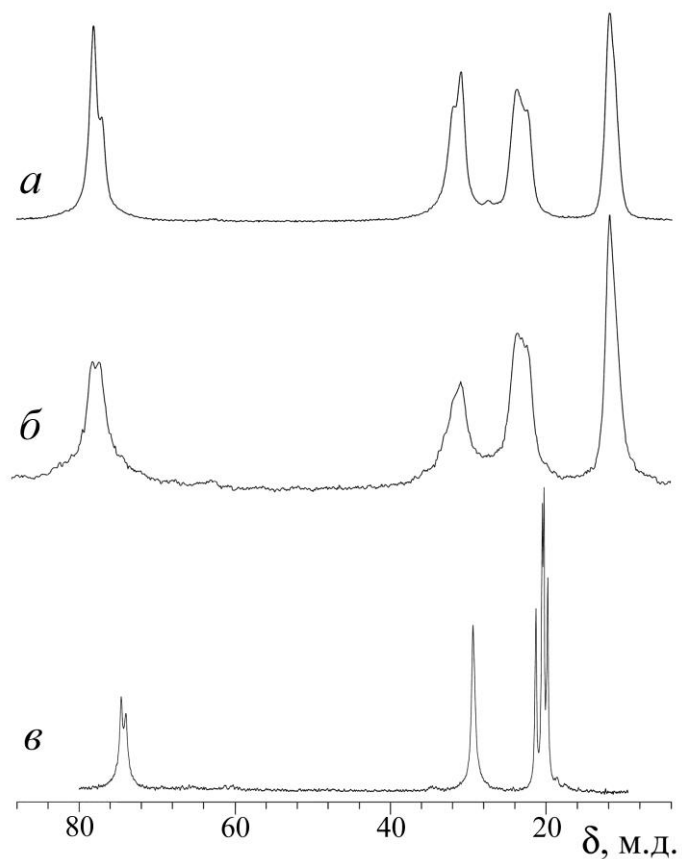


Рисунок 1 – Спектры MAS ЯМР ^{13}C диалкилдитиофосфатных комплексов платины(II), $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$: $\text{R} = \textit{sec}\text{-C}_4\text{H}_9$ (*a*, *б*) и $\text{R} = \textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9$ (*в*). В случаях (*a*) и (*б*) образец комплекса I осажден из водной фазы (*1a*) и перекристаллизован из этанола (*1б*), соответственно. Число накоплений/ частота вращения образцов (в кГц): 1600/4.6 (*a*), 3700/4.6 (*б*), 100/3.6 (*в*)

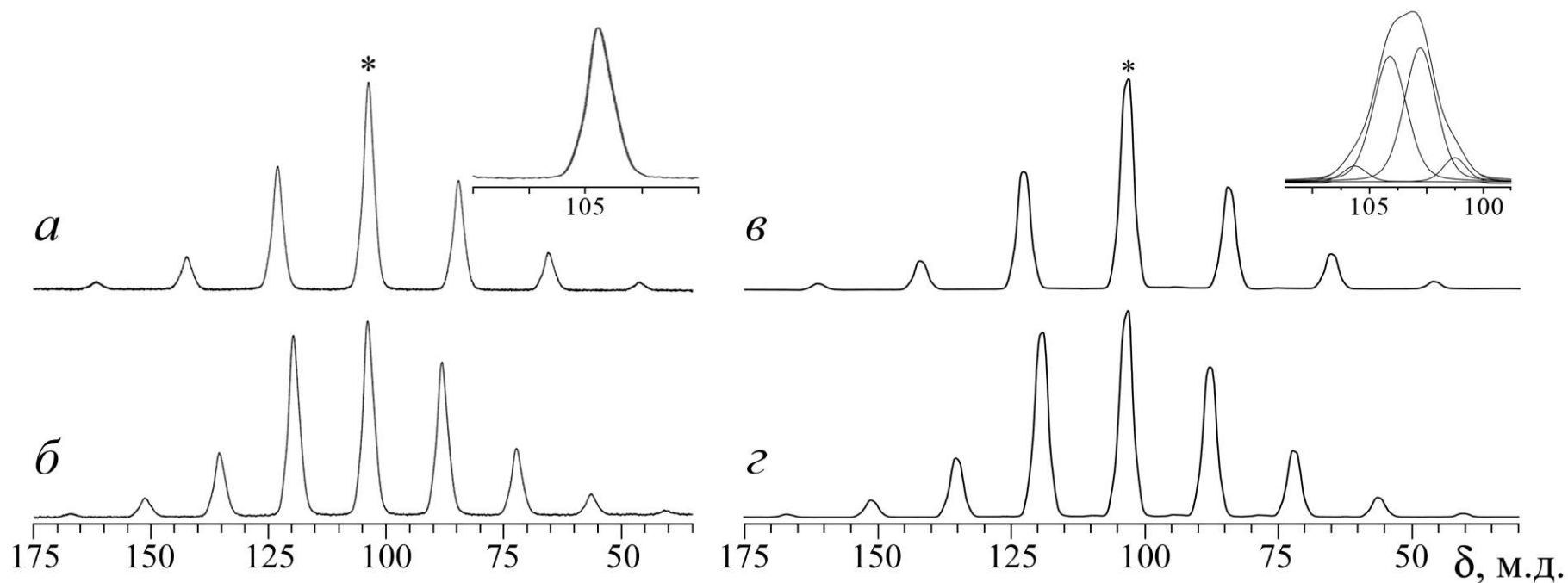


Рисунок 2 – Спектры MAS ЯМР ^{31}P $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$, перекристаллизованного из этанола (*a*, *б*) и осажденного из водной фазы (*в*, *г*). Частота вращения образцов: 2.8 (*a*, *в*) и 2.3 кГц (*б*, *г*). Число накоплений составляет 600 (*a*, *б*) и 1024 (*в*, *г*). Сигналы в центре тяжести спектров отмечены звездочками

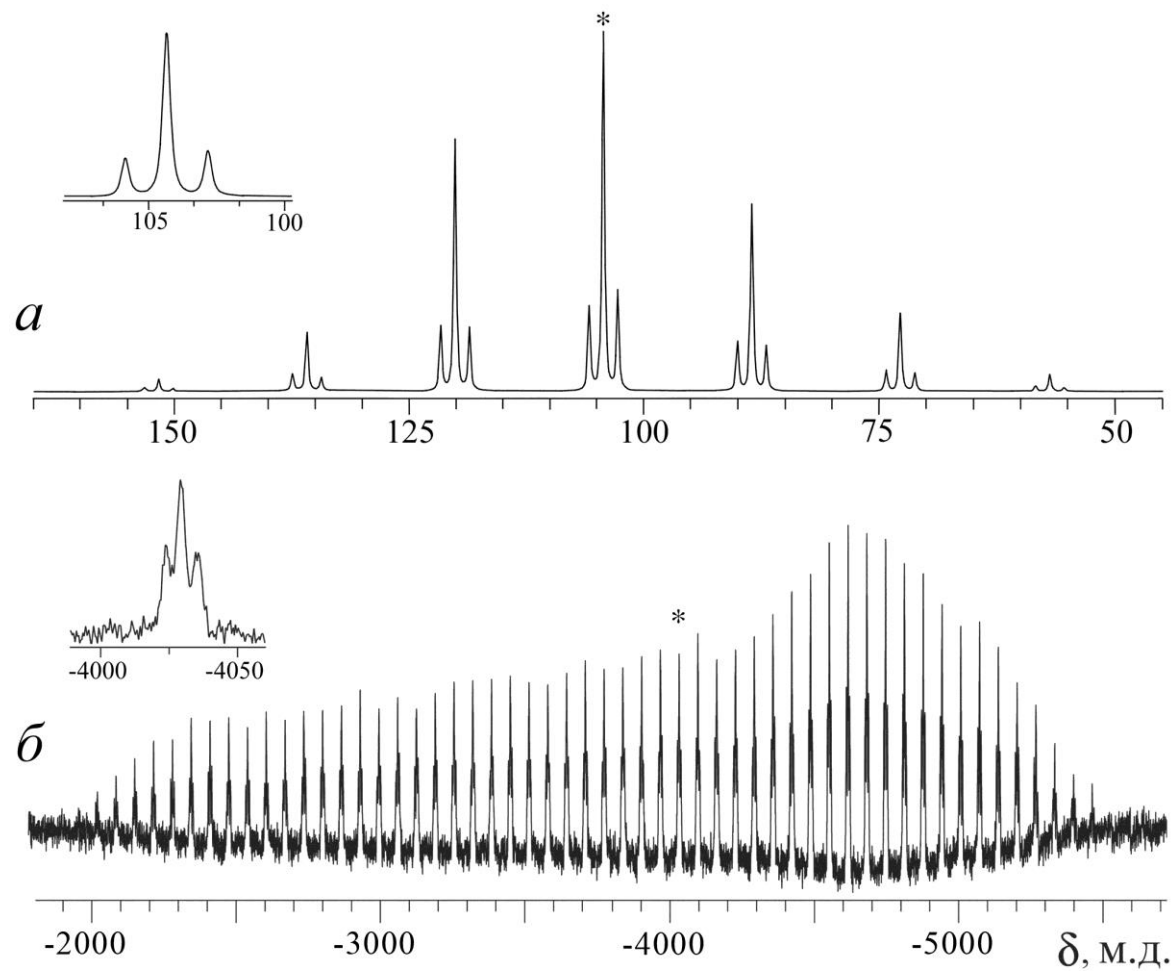


Рисунок 3 – Спектры MAS ЯМР ^{31}P (а) и ^{195}Pt (б) комплекса состава $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$. Число накоплений/ частота вращения образцов (в кГц): 32/2.3 (а), 8556/5.0 (б). Сигналы в центре тяжести спектров отмечены звездочками

из водной фазы, является суперпозицией двух резонансных линий (рисунки 2в, 2). Центральная линия в этом спектре представляет собой огибающую двух резонансных линий ^{31}P с $\delta = 104.1$ и 102.9 м.д. с одинаковой интегральной интенсивностью. Первый, менее экранированный резонансный сигнал характеризуется величиной хим. сдвига (104.1 м.д.), близкой к значению δ ^{31}P образца *Ib*, полученного кристаллизацией из этанольного раствора. Присутствие другого резонансного сигнала ^{31}P с $\delta = 102.9$ м.д. свидетельствует о существовании второй формы комплекса $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$, которая переходит в первую (104.1 м.д.) при кристаллизации из этанола. Сравнение значений изотропных хим. сдвигов ^{31}P обсуждаемых комплексов платины(II) и исходных дитиофосфатов калия [256] (таблица 5), свидетельствует о большей степени электронного экранирования атомов фосфора (уменьшение значений хим. сдвигов) в первом случае. Последнее согласуется с данными ЯМР ^{31}P спектроскопии для других дитиофосфатных комплексов переходных и постпереходных металлов: никеля(II) [50, 69, 256], цинка(II) [70, 256], кадмия(II) [87, 89, 91–93], свинца [257–259], серебра [260], таллия(I) [152, 261], сурьмы [262, 263]. Таким образом, дополнительное экранирование ядер ^{31}P возникает в результате образования ковалентных связей между DtpH группами и атомами платины в комплексах I и II.

В спектре $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ сигнал ^{31}P представляет собой триплет линий с соотношением интегральных интенсивностей 1:4:1 (рисунок 3а). Поскольку в состав природной платины входит нуклид ^{195}Pt ($\mu = 0.60950$ Я.М.) с ядерным спином $I = 1/2$, наблюдаемая мультиплетная структура сигнала ^{31}P является результатом спин-спинового взаимодействия ядер ^{31}P и ^{195}Pt , которое характеризуется константой ССВ $^2J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ (таблица 5). Интегральные интенсивности обсуждаемых сателлитных сигналов хорошо согласуются с природным содержанием нуклида ^{195}Pt (33.832 ат.%). Напротив, в спектре комплекса I, $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$, ожидаемая мультиплетная структура сигнала ^{31}P не наблюдается из-за значительной ширины линии (рисунок 2). Так, обсуждаемый ^{31}P ЯМР сигнал ($lw = 370$ Hz) уширен примерно в 9 раз по сравнению со спектром ди-изо-бутилдитиофосфата платины(II) ($lw = 42$ Hz). Такая необычно

большая ширина линии может быть объяснена наличием двух хиральных центров в $sec\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{P(S)S}^-$ лиганде (т.е., асимметричных атомов углерода – $\text{OS}^*\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ групп, находящихся в тетраэдрическом окружении четырех различных заместителей). Поскольку исходный лиганд не является стереоспецифичным и, в соответствии со случайным распределением l и d групп, является смесью трех оптических изомеров: ld (50%), ll (25%), и dd (25%), образец комплекса теоретически представляет собой набор шести изомеров: $(ll)\text{--}(ll)$ (6.25%), $(ll)\text{--}(ld)$ (25.0%), $(ll)\text{--}(dd)$ (12.5%), $(ld)\text{--}(ld)$ (25.0%), $(ld)\text{--}(dd)$ (25.0%), и $(dd)\text{--}(dd)$ (6.25%). Сосуществование этих структурно подобных оптических изомеров приводит к обсуждаемой дисперсии химического сдвига ЯМР ^{31}P .

Таблица 5 – Параметры ЯМР ^{31}P и ^{195}Pt кристаллических диалкилдитиофосфатов относительно 85% H_3PO_4 и 0.1 М раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

СОЕДИНЕНИЕ	^{31}P				^{195}Pt	
	δ_{iso} , м.д.	$^2J^{31}\text{P}\text{--}^{195}\text{Pt}$, Гц	$^*\delta_{aniso}$, м.д.	$^*\eta$	δ_{iso} , м.д.	$^2J^{195}\text{Pt}\text{--}^{31}\text{P}$, Гц
<i>Ib.</i> $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}\text{-}sec\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	104.1	~414	-43.3 ± 0.2	0.89 ± 0.02		
<i>Ia.</i> $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}\text{-}sec\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	102.9		-42.3 ± 0.2	0.85 ± 0.02		
<i>II.</i> $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}\text{-}iso\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	104.3	443.2 ± 0.5	-38.1 ± 0.1	0.73 ± 0.01	-4029.7	445 ± 5
$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}\text{-}cyclo\text{-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$ [124]	99.0	433.2 ± 0.5	-30.8 ± 0.2	0.98 ± 0.02	-3963.6	435 ± 15
$\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}\text{-}iso\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}$ [256]	110.9		-123.0 ± 2.0	0.01 ± 0.14		
$\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}\text{-}sec\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}$ [256]	113.8		-114.0 ± 1.0	0.33 ± 0.04		
	114.8 (1:1)		-112.4 ± 1.7	0.28 ± 0.03		

* $\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$; $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$

Форма MAS ЯМР ^{31}P спектров свидетельствует о близости тензора хим. сдвига ^{31}P к случаю ромбической симметрии (рисунки 2, 3а). Для количественной характеристики анизотропии хим. сдвига ^{31}P выполнено построение диаграмм χ^2 -статистики как функции анизотропии хим. сдвига ^{31}P , $\delta_{aniso} = (\delta_{zz} - \delta_{iso})$ и параметра асимметрии, $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$. (Значение $\eta = 0$ отражает аксиально-симметричный тензор хим. сдвига, тогда как возрастание η в диапазоне 0–1 указывает на рост вклада ромбической составляющей). Полученные значения $\eta = 0.89$ (*Ib*), 0.85 (*Ia*) и 0.73 (*II*) свидетельствуют о преимущественно

ромбическом характере тензора хим. сдвига ^{31}P . Эти данные очень близки значениям η для ранее исследованных кристаллических ди-цикло-гексил- (0.98) и ди-изо-пропил- (0.75) дитиофосфатных комплексов платины(II) [124]. При этом среди изученных ранее диалкилдитиофосфатных комплексов никеля(II) [50, 69, 256], цинка [70, 256], кадмия [87, 89, 91–93], свинца(II) [257–259], серебра(I) [260] и сурьмы(V) [262, 263] комплексы *Ib*, *Ia* и II отличаются минимальные значения $|\delta_{aniso}| = 38.1–43.3$ м.д. (таблица 5).

MAS ЯМР ^{195}Pt спектроскопии для характеристики комплексов платины используется довольно редко, что связано с несколькими обстоятельствами. Для платины(II) в плоско-тетрагональном окружении характерна весьма значительная анизотропия хим. сдвига ^{195}Pt , что приводит к MAS спектрам протяженностью до 10000 м.д., включающих до 100 (и более) «сайдбендов». Это значение многократно превышает ширину частотного «окна» возбуждения ядер ^{195}Pt , что, в свою очередь, создает сложности с накоплением спектров по частям и корректным суммированием последних. Возможность применения MAS ЯМР ^{195}Pt спектроскопии для исследования соединений платины [264, 265] ранее была показана на примере монокристаллического куперита (природный PtS). Форма полного MAS ЯМР ^{195}Pt спектра $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (рисунок 3б) соответствует аксиально-симметричному тензору хим. сдвига ^{195}Pt (для случая $\delta_{zz} > \delta_{xx}, \delta_{yy}$, что отвечает положительному знаку δ_{aniso}). Характер обсуждаемого спектра согласуется с представлением о вхождении платины в состав тетрагональных хромофоров $[\text{PtS}_4]$, как и в случае куперита [264, 265]. Однако, анизотропия хим. сдвига ^{195}Pt для I (в сравнении с куперитом) проявляется в меньшей степени – в основном за счет δ_{zz} компоненты, которую из экспериментальных спектров можно оценить в -2100 м.д. (для PtS $\delta_{zz} = +4023$ м.д. [264, 265]). По этой же причине различаются и значения изотропных хим. сдвигов ^{195}Pt . Отсюда ясно, что в $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ электронное экранирование ядра платины в направлении перпендикулярном плоскости хромофора $[\text{PtS}_4]$ заметно выше, чем в куперите. Триплетная структура (1:2:1) резонансного сигнала в центре тяжести MAS спектра обсуждаемого комплекса (с изотропным хим. сдвигом ^{195}Pt) объясняется про-

явлением ССВ ^{195}Pt с ядрами ^{31}P двух структурно-эквивалентных DtpH лигандов: значения констант ССВ $^2J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ приведены в таблице 5.

Для подтверждения выводов, сделанных на основе гетероядерной СР/MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) спектроскопии, кристаллические и молекулярные структуры моноядерных ди-*O,O'*-втор-бутилдитиофосфата платины(II) и ди-*O,O'*-изо-бутилдитиофосфата платины(II) были разрешены методом РСА.

III.1.2 Данные рентгеноструктурного анализа

Условия проведения дифрактометрических экспериментов и основные параметры элементарных ячеек приведены в приложении, таблица 36. Основные длины связей, валентные и торсионные углы в структурах *Ib* и II приведены в приложении, таблица 52.

Элементарные ячейки соединений *Ib* и II включают по одной центросимметричной молекуле $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (рисунок 4) и $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (рисунок 5), соответственно. Молекулярная организация комплексов обнаруживает значительное структурное подобие. В каждом случае атом платины расположен в центре симметрии, а значения длин связей и углов в одной половине молекулы совпадают с соответствующими характеристиками в другой (таблица 52). Платина *S,S'*-бидентатно координирует два DtpH лиганда (рисунки 6, 7). При этом в соединении *Ib* лиганды обнаруживают практически изобидентатный способ координации: длины связей различаются несущественно, Pt–S 2.3210 и 2.3244 Å. В то время как в комплексе II связи Pt–S достоверно неэквивалентны: 2.315 и 2.329 Å (таблица 52). Бидентатный тип координации приводит к формированию двух четырехчленных хелатных циклов $[\text{PtS}_2\text{P}]$ с общим атомом платины. Небольшое тетраэдрическое искажение плоскостной геометрии этих металлоциклов отражают значения соответствующих торсионных углов, PtSSP и SPtPS, заметно отличающихся от 180° (таблица 52). Обсуждаемое искажение представляет собой перегиб четырехчленных циклов $[\text{PtS}_2\text{P}]$ вдоль оси S–S: диэдральный угол между плоскостями $[\text{PtSS}]$ и $[\text{SSP}]$ составляет 168.79° в соединении *Ib* и –169.82° – в соединении II.

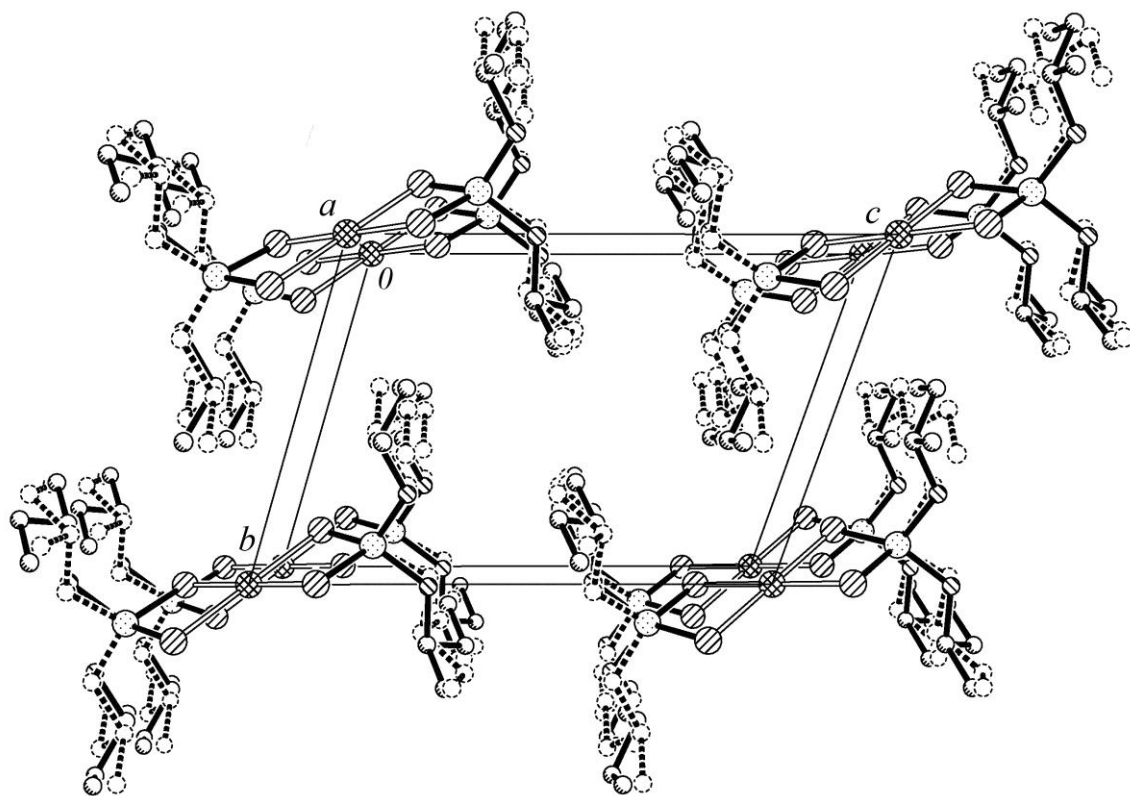


Рисунок 4 – Кристаллическая структура соединения *Ib*, $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$, проекция на плоскость *bc*

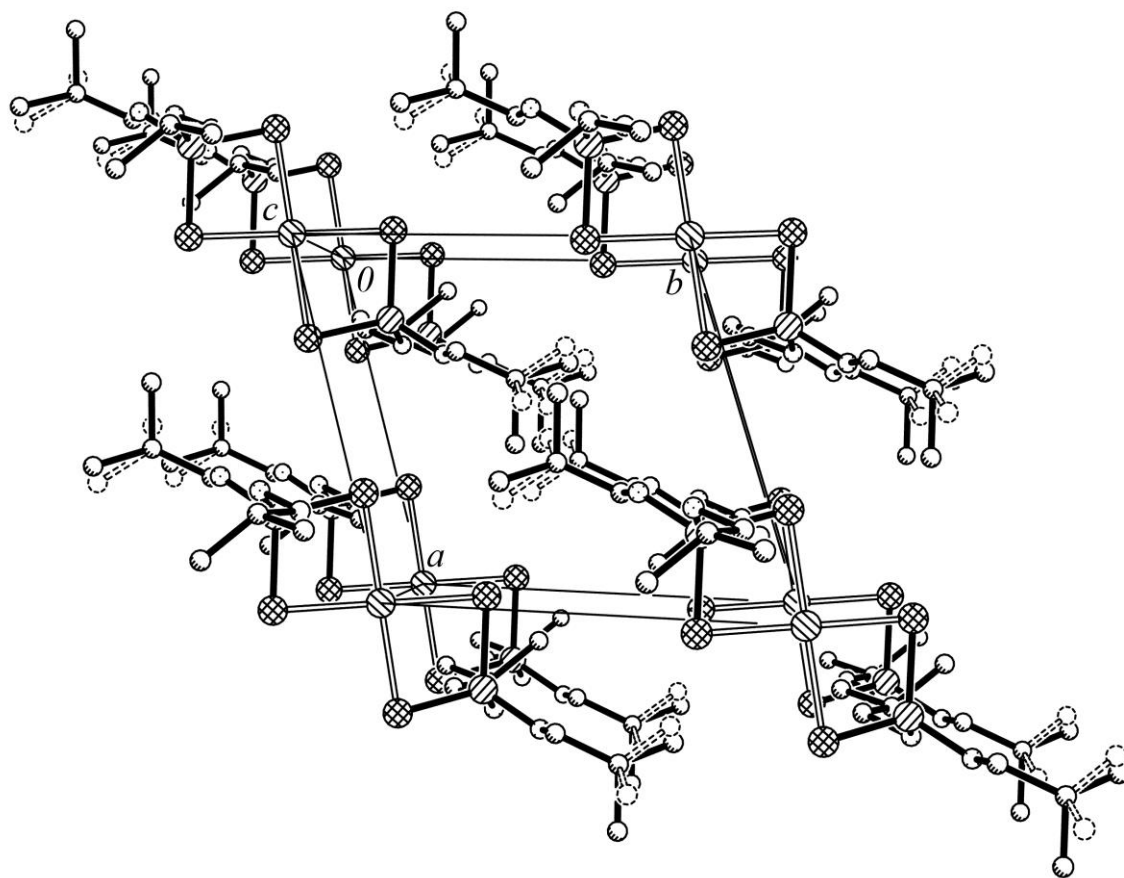


Рисунок 5 – Элементарная ячейка соединения *II*, $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$, проекция на плоскость *ab*

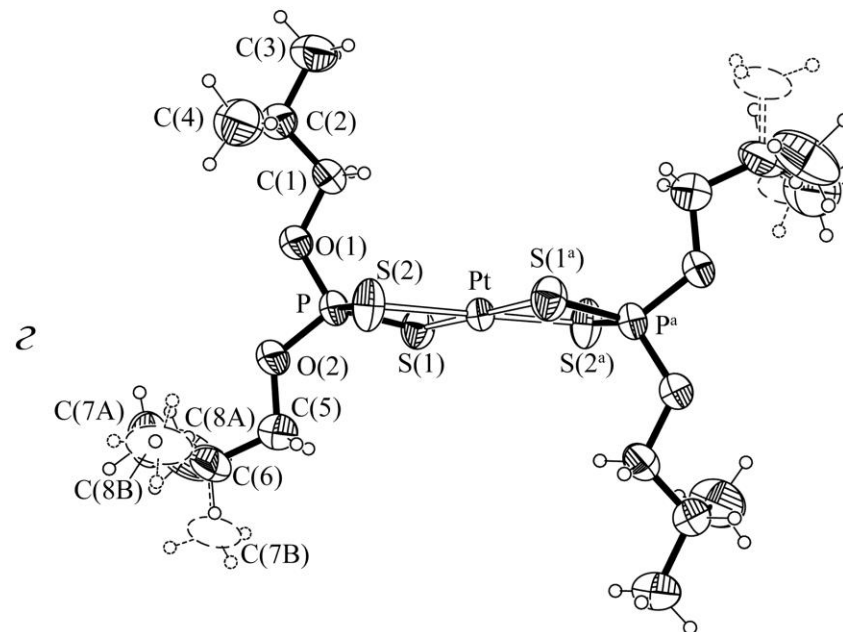
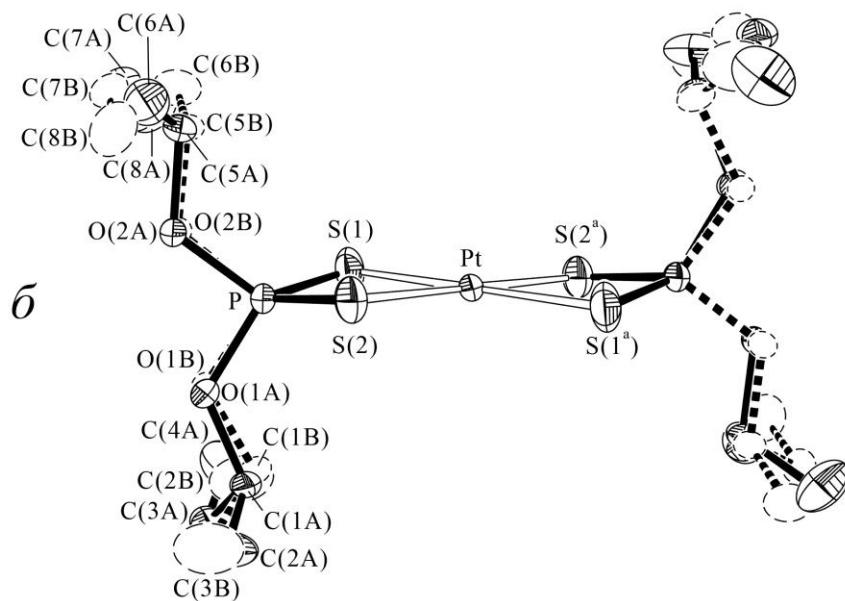
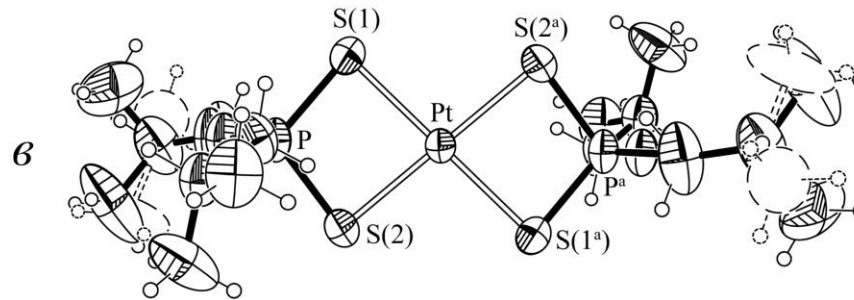
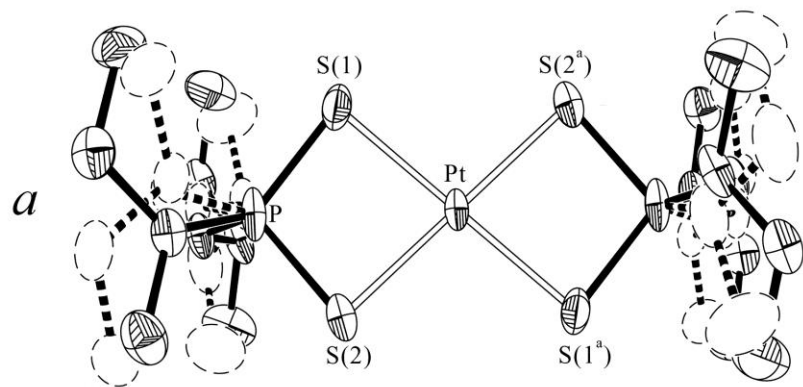


Рисунок 6 – Молекулярные структуры комплексов *Ib*, $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (*a*, *б*) и *II*, $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (*в*, *з*) в двух проекциях (эллипсоиды 50% вероятности)

В дитиофосфатных лигандах значения обеих длин связей P–S (1.9900, 1.9984 (I) и 1.997, 1.986 (II) Å) являются промежуточными между чисто одинарными (2.14 Å) и двойными (1.94 Å) P–S связями [68]. Это обстоятельство указывает на делокализацию π -электронной плотности по четырехчленным металлоциклам [PtS₂P], малые размеры которых 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). Значения последних значительно короче суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.55 Å и 3.60 Å, соответственно [132–134]. Таким образом, позиции атомов платины и фосфора в хелатном цикле оказываются существенно сближенными, что может являться следствием прямого транс-аннулярного взаимодействия между ними (т.е., непосредственно через пространство цикла, а не посредством системы химических связей). Атомы фосфора в DtpH-группах находятся в окружении [O₂S₂], геометрия которого близка к тетраэдрической.

Плоскостная конфигурация хромофоров [PtS₄] в структурах комплексов Ib и II обусловлена dsp^2 -гибридным состоянием платины(II). Некоторая неэквивалентность связей Pt–S создает небольшое ромбическое искажение обсуждаемых хромофоров, которое иллюстрируется значениями углов S...S...S, составляющими 90.08 и 89.92° в соединении Ib и 90.34 и 89.66° в соединении II. Другой тип искажения обусловлен тем, что внутрелигандные расстояния S(1)...S(2) (3.088 (Ib) и 3.104 (II) Å) заметно короче межлигандных расстояний S(1)...S(2)^a (3.470 (Ib) и 3.454 (II) Å).

Следует отметить, что соединения Ib и II характеризуются малыми значениями валентных углов SPS, 101.47 и 102.39°, соответственно. При этом в комплексе [Pt{S₂P(O-*sec*-C₄H₉)₂}]₂ обсуждаемый угол имеет наименьшее значение среди других диалкилдитиофосфатов платины(II): R = C₂H₅ (102.4° [122]), *iso*-C₃H₇ (101.9° [123]), *cyclo*-C₆H₁₁ (101.79° [124]) и ди-втор-бутилдитиофосфатов других металлов, таких как: кадмий(II) – 113.0°, 114.33° [87], серебро(I) – 116.22°–117.6° [260] и сурьма(V) – 118.23° [263].

III.1.3 Термическое поведение диалкилдитиофосфатных комплексов платины(II)

Соединения *Ib* и II демонстрируют сходный характер протекания процессов термической деструкции, что обусловлено одинаковым составом и сходством строения комплексов. На рисунке 7 представлена термограмма $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$. Кривая ТГ отражает три стадии потери массы: первая – в интервале 157–170 °С, вторая – 170–425 °С и третья – 425–795 °С (рисунок 7а). Для комплекса II эти значения составляют 170–280 °С, 280–500 °С и 500–880 °С, соответственно. Основная потеря массы приходится на крутопадающий участок кривой ТГ. Первая и вторая стадии на ТГ соответствуют термической деструкции органических заместителей в составе *Dtph* лигандов: 38.5% общей потери массы (38.1% для комплекса II) соответствуют двум C_4H_9- и двум $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-$ группам (расчетное значение 38.4%). Масса остатка после второй ступени (61.5 и 61.9%) соответствует образованию в качестве промежуточного продукта *бис*-(дитио-*мета*-фосфато)платины(II), $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{PO})_2]$ (расч. 61.6%), что согласуется с данными работы [122] по изучению термических свойств жидких диалкилдитиофосфатов платины(II). Высокотемпературная часть кривой ТГ соответствует протеканию термодеструкции $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{PO})_2]$. Масса остатка при 900 °С составляет 38.6 и 34.9% для комплексов *Ib* и II, соответственно.

На рисунке 7б представлена кривая ДСК с двумя основными эндоэффектами. Первый, низкотемпературный, наблюдаемый в области термической стабильности образца (т.е. до начала стадии потери массы), соответствует плавлению комплекса – экстраполированная температура плавления 83.5 °С (для комплекса II – 72.4 °С). Второй эндоэффект наблюдается при 165.1 °С (для комплекса II – 223.6 °С), когда протекает интенсивная термодеструкция органической части *Dtph* лигандов на первой стадии потери массы.

Конечным продуктом термических превращений диалкилдитиофосфатов платины(II) обычно является сульфид платины(II) [122]. Однако по данным [266] сульфид платины(II) разлагается выше 800 °С с образованием элементарной платины. В обсуждаемых случаях остаток представляет собой округлые ча-

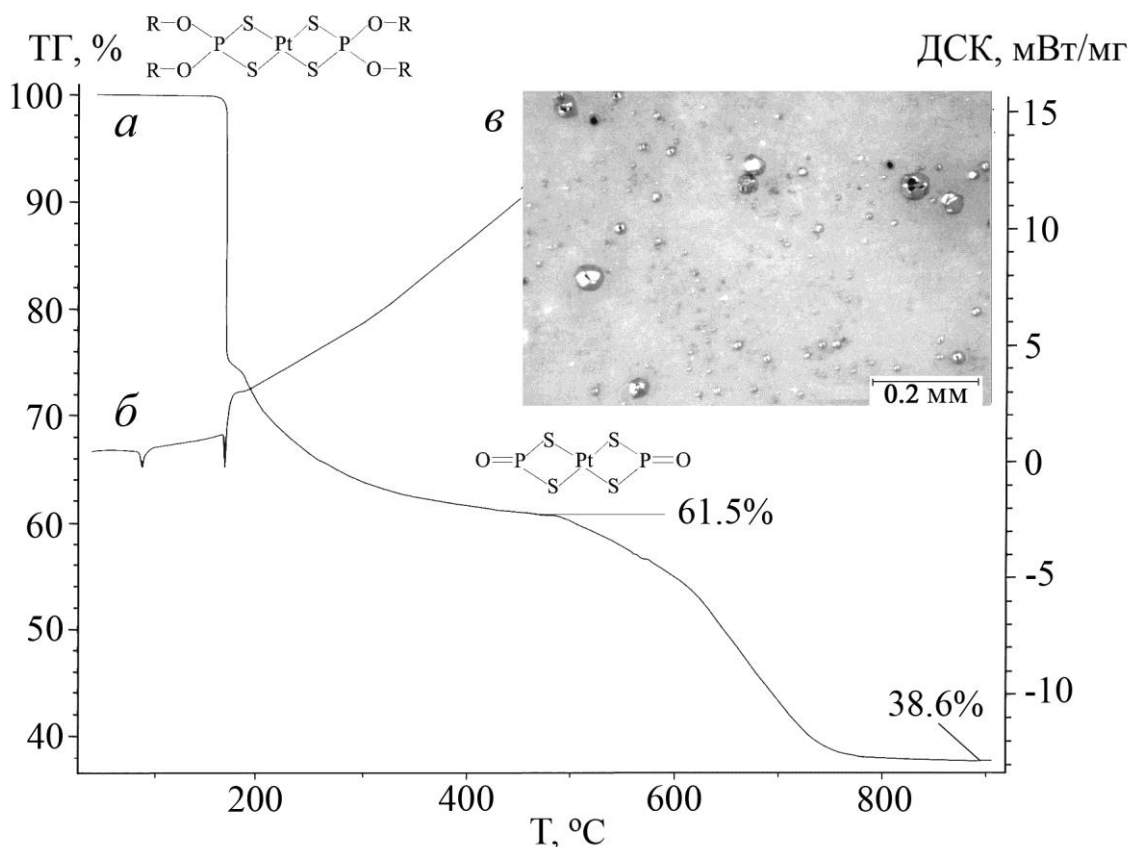


Рисунок 7 – Кривые ТГ (*а*) и ДСК (*б*) комплекса I. Крупным планом показана внутренняя поверхность тигля с частицами конечного продукта термолитза (*в*)

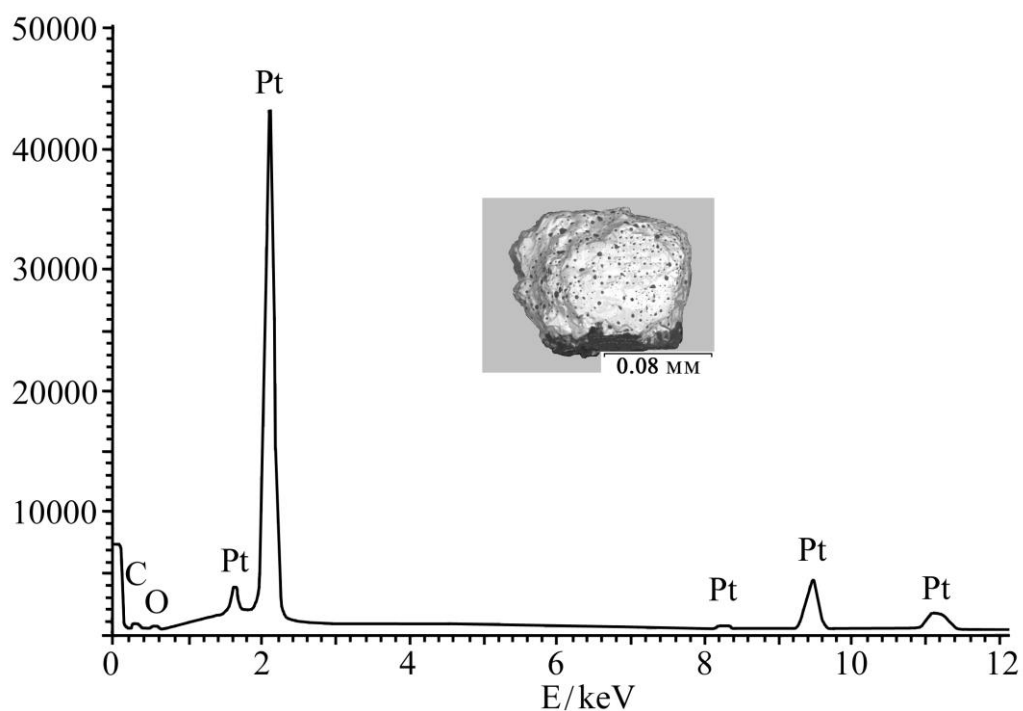
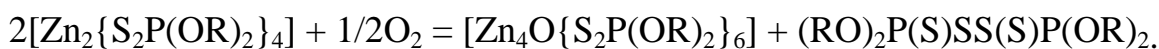


Рисунок 8 – Энергодисперсионный спектр частиц конечного продукта термолитза соединения I. Крупным планом показана одна из таких частиц

стицы с металлическим блеском (рисунок 7e), а остаточная масса 38.6 и 34.9% не соответствует PtS (расч. 33.5%). Поэтому для определения элементного состава частиц конечного продукта с гетерогенной поверхностью, был использован энергодисперсионный анализ. Энергодисперсионный спектр (рисунок 8) подтверждает присутствие частиц платины в качестве основного конечного продукта с темными включениями шлака на яркой металлической поверхности. По данным энергодисперсионной спектроскопии, эти темные области характеризуется наличием серы, фосфора, кислорода, углерода и платины.

III.2 Структурная организация тетраядерного ди-изо-пропилдитиофосфатного комплекса цинка, $[Zn_4O\{S_2P(O-iso-C_3H_7)_2\}_6]$

O,O'-Диалкилдитиофосфатные комплексы цинка находят практическое применение в качестве антиоксидантов и присадок к моторным маслам. В основе антиоксидантного действия лежит реакция связывания кислорода с образованием соответствующих тетраядерных комплексов и молекул дисульфидов [70]:



Известен и прямой способ синтеза таких комплексов [267]. В обсуждаемых соединениях, в отличие от рассмотренных выше комплексов платины(II), все дитиофосфатные (Dtph) лиганды выполняют мостиковую структурную функцию, попарно объединяя соседние атомы цинка с образованием шестичленных металлоциклов $[PS_2Zn_2O]$. Однако структурные данные опубликованы для относительного небольшого числа диалкилдитиофосфатных тетраядерных комплексов цинка [71, 72, 268]. В связи с этим интересным представлялось получение нового кристаллического тетраядерного комплекса цинка состава $[Zn_4O\{S_2P(O-iso-C_3H_7)_2\}_6]$ (соединение III) и установление его строения по данным двух независимых методов: MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии и PCA [269, 270].

III.2.1 Данные мультиядерной MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии

Спектры MAS ЯМР ^{13}C кристаллического *гексакис-[(μ₂-бис-(O,O'-ди-изо-пропилдитиофосфато-S,S'))-μ₄-оксо-тетраэдро-тетрацинка, $[Zn_4O\{S_2P(O-iso-$*

$C_3H_7)_2\}_6]$, (рисунок 9а) характеризуются присутствием резонансных сигналов в области $-OCH=$ и $-CH_3$ групп. Сложная структура обсуждаемых групп сигналов ^{13}C является указанием на структурную неэквивалентность DtpH лигандов, входящих в состав соединения. В свою очередь, шесть резонансных сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:1:1:1:1 в MAS ЯМР ^{31}P спектре (рисунок 9б) позволяют сделать более определенный вывод о вхождении в состав обсуждаемого соединения шести структурно неэквивалентных DtpH групп. Кроме того, форма полного MAS ЯМР ^{31}P спектра (рисунок 9б) свидетельствует, что для всех шести структурных состояний фосфора характерны преимущественно ромбические тензоры хим. сдвига ^{31}P .

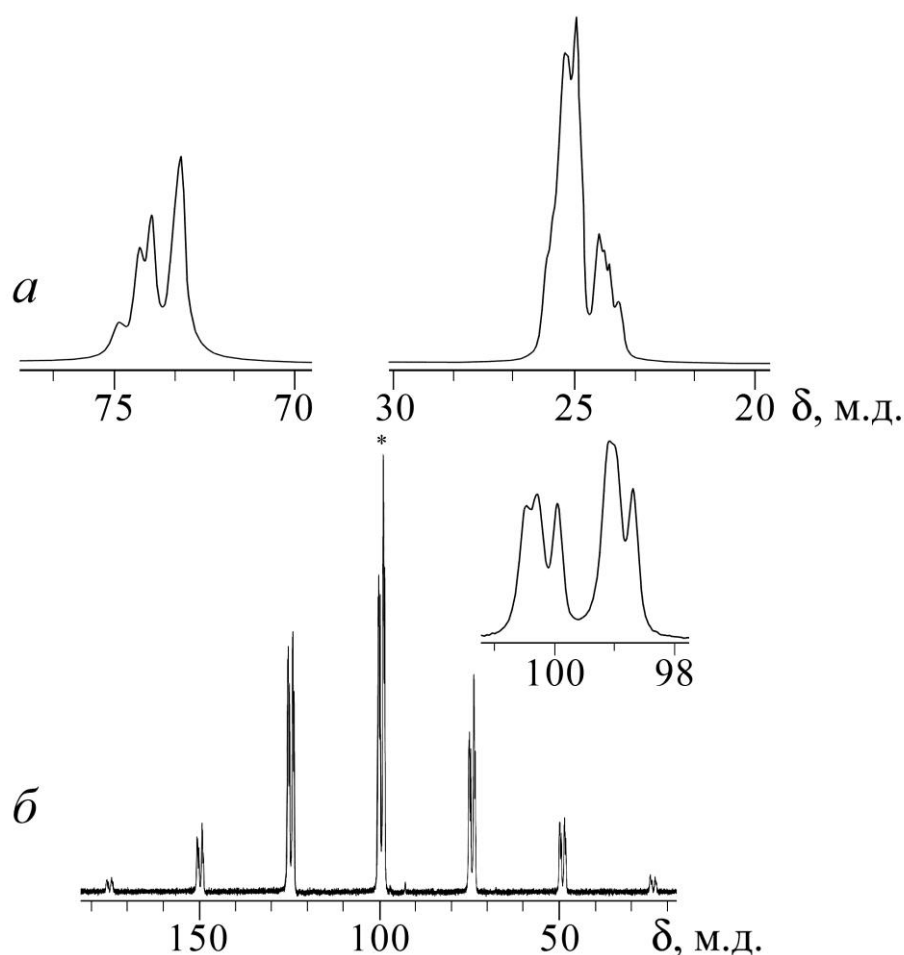


Рисунок 9 – Спектры MAS ЯМР ^{13}C (а) и ^{31}P (б) поликристаллического комплекса $[Zn_4O\{S_2P(O-iso-C_3H_7)_6\}]$. Число накоплений/частота вращения образцов (в кГц): 3300/5.2 (а) и 512/3.67 (б). Звездочкой помечены резонансные сигналы в центре тяжести спектра

Для более полной количественной характеристики структурно-неэквивалентных состояний дитиофосфатных групп в составе исследуемого комплекса на основании количественного анализа соотношений интегральных интенсивностей «сайдбэндов» (посторонних от вращения) в полных MAS ЯМР ^{31}P спектрах было выполнено построение диаграмм χ^2 -статистики (рисунок 10) как функции анизотропии хим. сдвига ^{31}P , $\delta_{aniso} = (\delta_{zz} - \delta_{iso})$ и параметра асимметрии, $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$. При этом значение $\eta = 0$ соответствует аксиально-симметричному тензору хим. сдвига, а возрастание η в диапазоне $0 \div 1$ отражает рост вклада ромбической составляющей. Из полученных данных (таблица 6) следует, что параметры анизотропии хим. сдвига ^{31}P всех шести структурных состояний фосфора 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 ^{31}P .

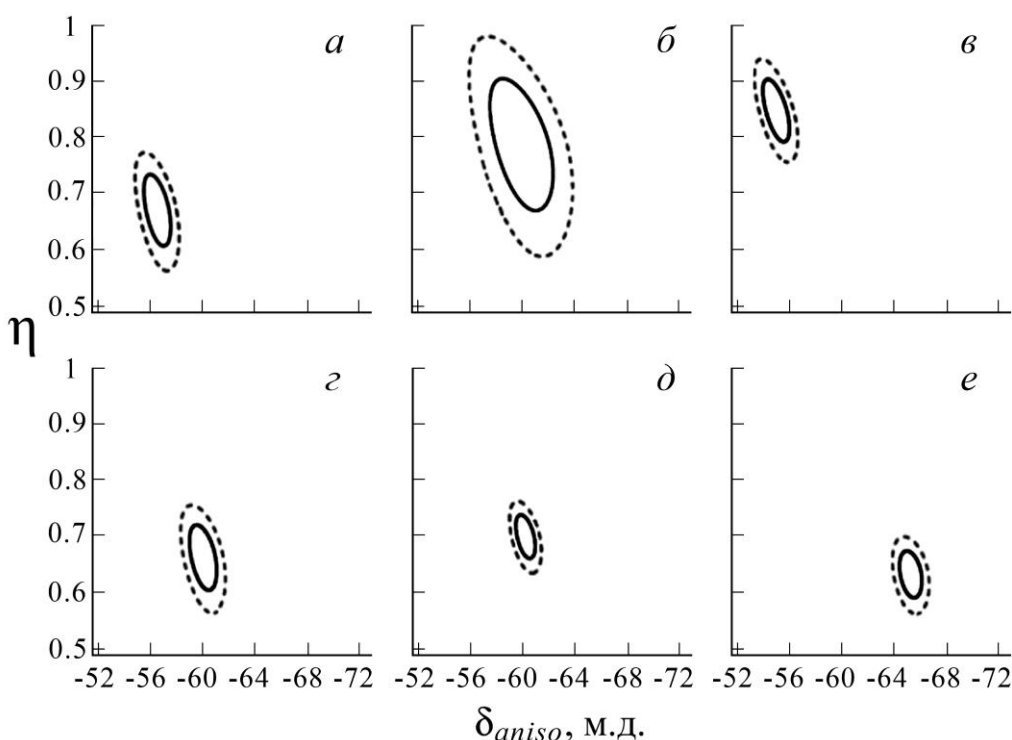


Рисунок 10 – Диаграммы χ^2 -статистики для шести резонансных сигналов ^{31}P $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$: а) $\delta = 98.7$ м.д., б) 99.0 м.д., в) 99.2 м.д., г) 100.0 м.д., д) 100.3 м.д., е) 100.5 м.д. Частота вращения образца 3670 Гц, сплошными линиями очерчены области значений δ_{aniso} и η при доверительной вероятности

68.3% , пунктирными – 95.4%

Таблица 6 – Параметры ЯМР ^{31}P кристаллических О,О'-ди-изо-пропилдитиофосфатов

СОЕДИНЕНИЕ	^{31}P		
	δ_{iso} , м.д.	δ_{aniso}^* , м.д.	η^*
III. $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$	98.7	-57.5 ± 0.8	0.67 ± 0.07
	99.0	-58.7 ± 1.5	0.78 ± 0.11
	99.2	-54.4 ± 0.6	0.85 ± 0.06
	100.0	-60.3 ± 0.9	0.66 ± 0.06
	100.3	-60.4 ± 0.8	0.68 ± 0.04
	100.5	-64.5 ± 0.9	0.62 ± 0.05
$[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ [256]	97.2	-54.2 ± 1.4	0.2 ± 0.3
	97.0	-47 ± 3	0.4 ± 0.4
	93.0	$+51.6 \pm 0.8$	0.2 ± 0.2
	(1:1:2)		
$\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}$ [256]	111.7	-104.7 ± 1.3	0.32 ± 0.03
	103.8	-116.7 ± 1.1	0.1 ± 0.1
	(1:1)		

* $\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$; $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$.

Для проверки структурных выводов, сделанных по данным MAS ЯМР ^{31}P спектроскопии, молекулярная и кристаллическая структура соединения III была разрешена по данным РСА.

III.2.2 Молекулярная и кристаллическая структура комплекса

$[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$ по данным РСА

Условия проведения дифрактометрического эксперимента и основные параметры элементарной ячейки приведены в приложении, таблица 37. Основные длины связей, валентные и торсионные углы в структуре III приведены в приложении, таблица 53.

Элементарная ячейка включает четыре структурно эквивалентные тетраэдрные молекулы $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$ (рисунок 11, таблица 37). В обсуждаемых молекулах все шесть DtpH групп выполняют мостиковую структурную функцию, объединяя пары соседних металлических атомов (рисунок 12). Такой способ координации приводит к формированию шестичленных металлоциклов $[\text{OZn}_2\text{S}_2\text{P}]$, стабилизированных в «твист»-конформации.

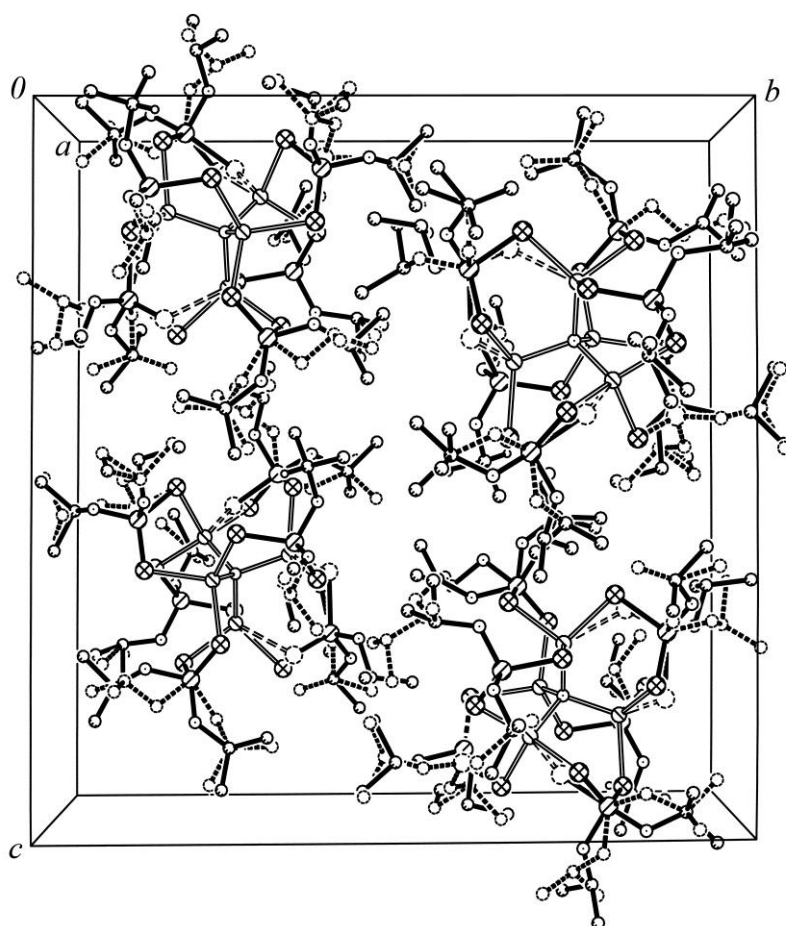


Рисунок 11 – Упаковка структурных единиц в кристалле III

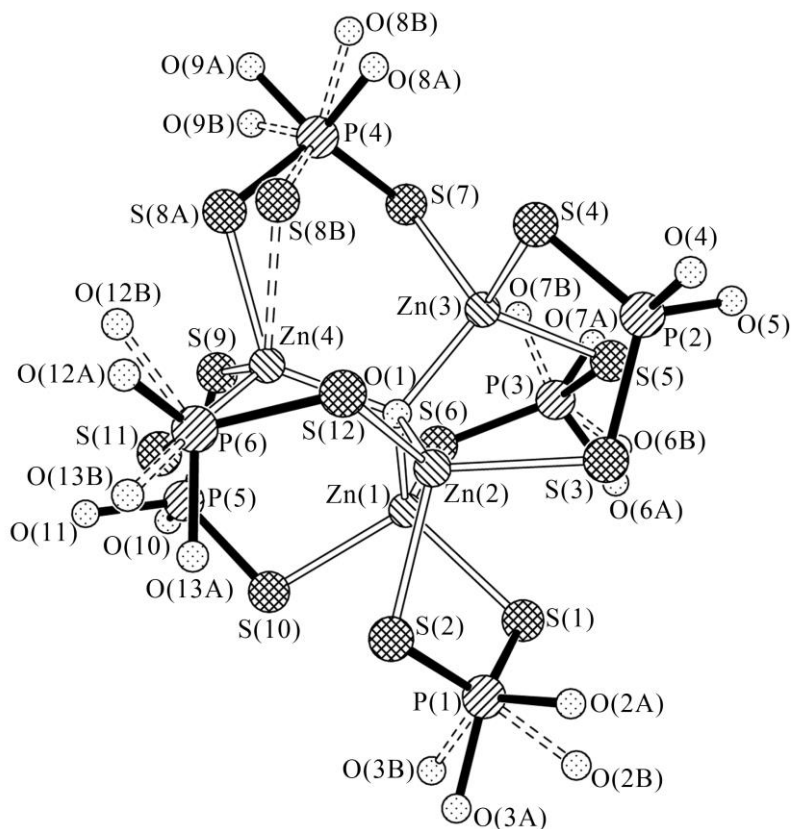


Рисунок 12 – Строение тетраядерной молекулы III, $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$.

Алкильные заместители для ясности опущены

Каждый атом цинка координирует три атома серы трех различных дитиофосфатных групп. Дополнительная стабилизация металлоостова молекулы достигается при участии центрально координированного атома кислорода в связывании всех четырех атомов цинка: достоверно различающиеся длины связей Zn–O лежат в диапазоне 1.964 – 1.980 Å, а значения валентных углов ZnOZn (108.5 – 110.2°) близки к правильному тетраэдрическому углу. Каждый атом цинка имеет КЧ = 4 и находится в окружении [S₃O]. Значения валентных углов OZnS и SZnS (таблица 53) также близкие к 109.5° указывают на тетраэдрическую геометрию полиэдров цинка и свидетельствуют о нахождении атомов цинка и центрально координированного атома кислорода в *sp*³-гибридном состоянии.

Металлоостов молекулы также характеризуется тетраэдрическим строением: атомы цинка занимают положения в вершинах тетраэдра. Грани тетраэдра представляют собой практически правильные равносторонние треугольники: углы Zn···Zn···Zn (59.4 – 60.8°) близки к 60°, а межатомные расстояния Zn···Zn варьируются в относительно узком диапазоне 3.197 – 3.237 Å, что существенно короче соответствующих расстояний в биядерных молекулах типа [Zn₂{S₂P(OR)₂}]₄ (R = *iso*-C₃H₇ – 4.108 Å [68], R = *iso*-C₄H₉ – 4.16 Å [268], R = *cyclo*-C₆H₁₁ – 4.170 Å [70]).

Из шести Dtph лигандов в двух, включающих атомы P(3) и P(4), отмечается структурное разупорядочение атомов серы, а в третьем разупорядочен атом фосфора P(1). Для лигандов с упорядоченными атомами серы характер координации близок к изобидентатному (различие в длине связей Zn–S в среднем составляет лишь 0.006 Å), а длины связей P–S лежат в диапазоне 1.928 – 2.004 Å и в основном занимают промежуточное положение между идеальными значениями двойной (1.94 Å) и ординарной (2.14 Å) связей фосфор-сера [68]. Последнее является отражением делокализации π-электронной плотности в структурном фрагменте =P(S)S⁻. Атомы фосфора находятся в искаженно тетраэдрическом окружении [S₂O₂].

III.2.3 Отнесение резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям атомов в разрешенной молекулярной структуре соединения III

Для отнесения резонансных сигналов ^{31}P в исследованном дитиофосфате цинка к структурным позициям атомов фосфора было проведено сравнительное исследование изученных ранее диалкилдитиофосфатных комплексов платины(II) [123–255], никеля(II) [50, 69, 256], цинка [70, 256], кадмия [87, 89, 91–93], свинца(II) [257–259], таллия(I) [152, 261], золота(I) [138, 139, 227, 274] и соответствующих исходных дитиофосфатных солей калия [50]. Систематическая оценка параметров ЯМР ^{31}P кристаллических комплексов была проведена на основе значений анизотропии хим. сдвига, задаваемой как $\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$, и параметра асимметрии $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$. (При этом $\eta = 0$ соответствует случаю аксиально-симметричного тензора хим. сдвига. Возрастание η в диапазоне $0 \div 1$ отражает рост вклада ромбической составляющей.) Кроме того были количественно рассчитаны величины химических сдвигов, отражающие степень электронного экранирования ядра атома фосфора по направлениям x , y и z : δ_{xx} , δ_{yy} , δ_{zz} . Систематизированные данные ЯМР ^{31}P и основные структурные характеристики кристаллических дитиофосфатов металлов приведены в таблица 7.

Переходные металлы с дитиофосфатными лигандами образуют комплексные соединения различных типов структурной организации: моноядерные (соединения никеля [49–54] и платины [122–124]), биядерные (соединения цинка [68–70], кадмия [68, 87–89, 92] и свинца [258]), тетраядерные (соединения цинка [71–73],) и полиядерные (соединения цинка [74], кадмия [90, 93], свинца [257, 258], таллия [152, 261] и золота(I) [138, 139, 271, 272]). Дитиофосфатные лиганды могут выполнять в составе комплексов различные структурные функции: хелатно-терминальную, бидентатно-мостиковую или смешанную, терминально-мостиковую. Молекулярные структуры обсуждаемых соединений металлов включают все структурные типы Dtrph лигандов в различных сочетаниях.

Оценка параметров ЯМР ^{31}P дитиофосфатных лигандов с одинаковой или разной структурной функцией наряду с сопоставлением с данными прямых ме-

Таблица 7 – Параметры ЯМР ^{31}P и некоторые длины связей (Å) и валентные углы ($^\circ$) кристаллических диалкил-
дителифосфатов

СОЕДИНЕНИЕ	Лиганд	* δ_{iso} , м.д.	* δ_{aniso} , м.д.	* η	δ_{xx} , м.д.	δ_{yy} , м.д.	δ_{zz} , м.д.	SPS	OPO	Me-S среднее	P-S среднее	P-O среднее
Ионные соли												
[K{S ₂ P(OC ₂ H ₅) ₂ }] [50]	T	108.7 108.0	-95.8 -137.2	0.00 0.17	156.6 188.2	156.6 165.0	12.9 -29.2					
[K{S ₂ P(OC ₃ H ₇) ₂ }] [50]	T	114.9 114.2	-94.5 -121.6	0.00 0.28	162.2 192.0	162.2 158.0	20.4 -7.4					
[K{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ }] [50]	T	112.1 103.9	-108.8 -121.3	0.32 0.00	183.9 164.6	149.1 164.6	3.3 -17.4					
[K{S ₂ P(OC ₄ H ₉) ₂ }] [50]	T	115.6 115.0	-93.6 -119.8	0.00 0.30	162.4 192.9	162.4 157.0	22.0 -4.8					
[K{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ }] [50]	T	111.7	-118.2	0.06	174.3	167.3	-6.5					
[K{S ₂ P(O- <i>sec</i> -C ₄ H ₉) ₂ }] [50]	T	114.2	-116.3	0.28	188.6	156.1	-2.1					
[K{S ₂ P(O- <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ }] [50]	T	109.1 104.9	-112.6 -110.9	0.08 0.17	169.9 169.8	160.9 150.9	-3.5 -6.0					
Диапазон значений		103.9– 115.6	(-93.6)– (-137.2)	0.00– 0.32	156.6– 192.9	149.1– 167.3	(-29.2)– 22.0					
Моноядерные комплексы												
[Ni{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ } ₂] [50]	T	93.6	60.8	0.47	154.4	77.5	48.9	101.7	96.9	2.222	1.992	1.565
[Ni{S ₂ P(O- <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ } ₂] [50]	T	90.6	56.2	0.54	146.8	77.7	47.3	101.74	95.56	2.219	1.9898	1.5588
[Ni{S ₂ P(OC ₃ H ₇) ₂ } ₂] [50]	T	94.4 93.5	55.8 54.3	0.40 0.40	150.2 147.8	77.6 77.2	55.3 55.5	102.02 102.09	96.99 96.80	2.333 2.226	2.0034 2.0002	1.569 1.567
α -[Ni{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ } ₂] [50]	T	96.2 98.0	54.6 57.6	0.00 0.00	150.8 155.6	68.9 69.2	68.9 69.2	102.78 102.91	96.7 96.2	2.223 2.228	1.989 1.989	1.563 1.563
[Ni{S ₂ P(OC ₂ H ₅) ₂ } ₂] [256]	T	93.1	58.4	0.35	151.5	74	53.7	103.1	96.6	2.233	1.990	1.575

Продолжение таблицы 7

СОЕДИНЕНИЕ	Лиганд	* δ_{iso} , м.д.	* δ_{aniso} , м.д.	* η	δ_{xx} , м.д.	δ_{yy} , м.д.	δ_{zz} , м.д.	SPS	OPO	Me-S среднее	P-S среднее	P-O среднее
[Ni{S ₂ P(O- <i>sec</i> -C ₄ H ₉) ₂ } ₂] [50]	T	92.4	63.8	0.44	156.2	74.6	46.4					
[Ni{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₅ H ₁₁) ₂ } ₂] [50]	T	94.7	54.6	0.31	149.3	75.9	58.9					
Диапазон значений		90.6– 98.0	54.3– 63.8	0.00– 0.54	146.8– 156.2	68.9– 77.7	46.4– 69.2					
[Pt{S ₂ P(O- <i>sec</i> -C ₄ H ₉) ₂ } ₂] [254]	T	104.1	–43.3	0.89	152.8	98.7	60.8	101.47	95.45	2.3227	1.9942	1.585
[Pt{S ₂ P(O- <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ } ₂] [124]	T	99.0	–30.8	0.98	129.5	99.3	68.2	101.79	96.30	2.3299	2.0109	1.5638
[Pt{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ } ₂] [124]	T	108.5	–42.7	0.75	145.9	113.8	65.8	101.9	95.9	2.323	2.007	1.57
[Pt{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ } ₂] [253]	T	104.3	–38.1	0.73	137.3	109.4	66.2	102.39	95.3	2.322	1.992	1.565
Диапазон значений		99.0– 108.5	(–30.8)– (–43.3)	0.73– 0.89	129.5– 152.8	98.7– 113.8	60.8– 68.2					
Биядерные комплексы												
[Zn{S ₂ P(OC ₂ H ₅) ₂ } ₂] _n [256]**	T	95.6	58.9	0.29	154.5	75	58	109.7	94.5	2.376	1.980	1.59
	M	99.7	46.0	0.76	145.7	94	59	108.0	97.4	2.341	1.996	1.57
[Zn ₂ {S ₂ P(O- <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ } ₄] [256]	T	97.3	61.4	0.23	158.7	74	59.5	109.11	96.4	2.390	1.994	1.570
	M	99.7	–47.9	0.41	134	114	51.8	115.73	100.9	2.318	1.990	1.572
		99.5	–49.4	0.50	137	112	50.1					
[Zn ₂ {S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ } ₄] [256]	T	93.0	51.6	0.2	144.6	72	63	109.7	94.9	2.380	1.976	1.56
	M	97.2	–54.2	0.2	129	120	43.0	117.3	104.4	2.304	1.964	1.59
		97.0	–47	0.4	130	111	50					
[Zn ₂ {S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ } ₄] [256]	T	99.5	57.0	0.1	156.5	73	69					
		100.1	57.1	0.1	157.2	75	69					
	M	103.1	–54.6	0.41	142	119	48.5					
		103.7	–57.0	0.34	142	122	46.6					

Продолжение таблицы 7

СОЕДИНЕНИЕ	Лиганд	* δ_{iso} , м.д.	* δ_{aniso} , м.д.	* η	δ_{xx} , м.д.	δ_{yy} , м.д.	δ_{zz} , м.д.	SPS	OPO	Me-S среднее	P-S среднее	P-O среднее
[Zn ₂ {S ₂ P(O- <i>sec</i> -C ₄ H ₉) ₂] ₄] [256]	T	95.4	48.2	0.2	143.6	75	67					
		95.9	50	0.1	146	72	70					
	M	97.5	-48.6	0.29	129	115	49					
		98.0	-48.5	0.42	132.3	112	49.5					
Диапазон значений	T	93.0–	48.2–	0.1–	143.6–	72–	59.5–					
		100.1	61.4	0.23	158.7	75	70					
	M	97.0–	(-47)–	0.2–	129–	111–	43.0–					
		103.7	(-57)	0.50	142	122	51.8					
[Cd ₂ {S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂] ₄] [89]	T	99.8	-42.7	0.92	140.8	101.5	57.1	112.5	95.2	2.571	1.973	1.58
	M	98.9	-47.9	0.47	134.1	111.6	51.0	116.0	99.2	2.493	1.960	1.57
[Cd{S ₂ P(O- <i>sec</i> -C ₄ H ₉) ₂] ₄] [87]	T	102.3	-43.1	0.90	143.2	104.4	59.2	113.0	93.1	2.576	1.971	1.557
	M	100.3	-45.7	0.51	134.8	111.5	54.6	114.33	100.0	2.514	1.995	1.541
[Cd ₂ {S ₂ P(O- <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₂] ₄] [89]	T	101.8	48.8	0.74	150.6	95.4	59.3	113.0	98	2.593	1.97	1.64
	M	98.2	-58.4	0.00	127.4	127.4	39.8	114.2	108.3	2.531	1.975	1.56
Диапазон значений	T	99.8–	(-42.7)–	0.74–	140.8–	95.4–	57.1–					
		102.3	48.8	0.92	150.6	104.4	59.3					
	M	98.2–	(-45.7)–	0.00–	127.4–	111.5–	39.8–					
		100.3	(-58.4)	0.51	134.8	127.4	54.6					
[Pb{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂] ₄] [258]	T	94.5	61.3	0.38	155.8	76	52.1	112.0	97.3	2.76	1.986	1.56
	M	98.1	-63.1	0.91	158.5	101	35.0	113.9	100.4	3.11	1.977	1.58
Полиядерные комплексы												
[Cd{S ₂ P(OC ₃ H ₇) ₂] ₂] _n [91]	M	105.2	-73.0	0.00	141.7	141.7	32.2	114.34	106.6	2.553	1.987	1.571
		103.3	-74.9	0.08	143.7	137.8	28.4	118.24	106.3	2.547	1.984	1.576
[Cd{S ₂ P(OC ₄ H ₉) ₂] ₂] _n [91]	M	105.8	-72.3	0.00	142.0	142.0	33.5	114.65	106.25	2.552	1.991	1.579
		103.0	-74.2	0.00	140.0	140.0	28.8	118.60	106.01	2.549	1.986	1.584

Продолжение таблицы 7

СОЕДИНЕНИЕ	Лиганд	* δ_{iso} , М.Д.	* δ_{aniso} , М.Д.	* η	δ_{xx} , М.Д.	δ_{yy} , М.Д.	δ_{zz} , М.Д.	SPS	OPO	Me-S среднее	P-S среднее	P-O среднее
[Cd{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ }] _n [92]	M	106.9 102.3	-71.5 -76.5	0.00 0.04	142.6 142.1	142.6 139.0	35.4 25.8	114.24 119.63	106.3 107.1	2.554 2.540	1.986 1.982	1.575 1.575
Диапазон значений	M	102.3– 106.9	(-71.5)– (-76.5)	0.00– 0.08	140.0– 143.7	137.8– 142.6	25.8– 35.4					
[Pb{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ }] _n [258]	M	96.2 96.5	-57.7 -60.1	0.86 0.83	149.7 151.6	100 102	38.4 36.4	113.8 114.6	100.7 110.5	2.99 2.99	1.991 1.951	1.570 1.583
[Pb{S ₂ P(O- <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ }] _n [257]	M	99.6 95.6	-59.0 -64.4	0.83 0.88	153.6 156.1	104.6 99.5	40.6 31.2	114.14 114.35	100.5 101.0	3.04 3.02	1.994 1.992	1.584 1.585
[Pb{S ₂ P(OC ₃ H ₇) ₂ }] _n [257]	M	98.1 97.3	-66.6 -78.6	0.64 0.22	152.7 145.3	110.1 127.9	31.5 18.7	114.91 116.16	100.7 105.1	3.02 2.99	1.987 1.979	1.579 1.589
[Pb{S ₂ P(OC ₂ H ₅) ₂ }] _n [258]	M	97.2 98.5	-66.0 -76.4	0.69 0.38	153.0 151	107 122	31.2 22.1	115.4 116.2	100.1 105.2	3.07 3.10	1.982 1.980	1.61 1.60
Диапазон значений	M	95.6– 99.6	(-57.7)– (-78.6)	0.22– 0.88	145.3– 156.1	99.5– 127.9	18.7– 40.6					
[Tl{S ₂ P(O- <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ }] _n (форма «a») [261]	M	93.5	-71.5	0.69	153.9	104.6	22					
[Tl{S ₂ P(O- <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ }] _n (форма «b») [261]	M	96.7	-94.7	0.35	160.6	127.5	2	117.8	97.9	3.116	1.969	1.599
[Tl{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ }] _n [152]	M	92.9	-81.6	0.22	142.7	124.7	11.3	115.96	106.35	3.184	1.980	1.592
[Tl{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ }] _n	M	98.5	-75.6	0.48	154.6	118.0	22.9	100.0	116.02	3.247	1.976	1.589
Диапазон значений	M	92.9– 98.5	(-71.5)– (-94.7)	0.22– 0.69	142.7– 160.6	104.6– 127.5	2– 22.9					
[Au ₂ {S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂ }] _n [138]	M	103.0 102.0 97.3 96.2	-56.4 -54.7 -50.6 -47.9	0.54 0.50 0.43 0.30	146.5 142.9 133.6 127.4	115.9 115.8 111.7 112.9	46.6 47.3 46.7 48.3	117.48 117.39 117.35 117.16	96.7 102.8 96.8 103.2	2.3044 2.3020 2.3053 2.3012	2.016 2.008 2.018 2.008	1.564 1.566 1.569 1.574

Продолжение таблицы 7

СОЕДИНЕНИЕ	Лиганд	* δ_{iso} , м.д.	* δ_{aniso} , м.д.	* η	δ_{xx} , м.д.	δ_{yy} , м.д.	δ_{zz} , м.д.	SPS	OPO	Me-S среднее	P-S среднее	P-O среднее
[Au ₂ {S ₂ P(O- <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁) ₂] ₂] _n [139]	M	94.8	-44.6	0.82	135.4	98.8	50.2	116.42	102.47	2.3043	2.0084	1.573
[Au ₂ {S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂] ₂] _n [271]	M	103.4	-55.9	0.06	133.0	129.8	47.5	118.20 118.88	97.5 103.1	2.2992	2.0105	1.5695
[Au ₂ {S ₂ P(OC ₃ H ₇) ₂] ₂] _n [272]	M	104.8	-56.2	0.12	136.2	129.5	48.5	118.47	102.0	2.308	2.011	1.573
		104.1	-53.4	0.05	132.1	129.5	50.7	118.48	102.4			
								118.52	103.1			
		118.75	103.4									
Диапазон значений	M	94.8– 104.8	(-44.6)– (-56.4)	0.05– 0.82	127.4– 146.5	98.8– 129.8	46.6– 50.7					
Тетраядерные комплексы												
[Zn ₄ O{S ₂ P(O- <i>iso</i> -C ₃ H ₇) ₂] ₆] [269]	M	99.2	-54.4	0.85	149.5	103.3	44.8	116.25	101.3	2.357	1.996	1.572
		98.7	-57.5	0.67	146.7	108.2	41.2	116.3	99.6	2.359	1.991	1.587
		99.0	-58.7	0.78	151.2	105.4	40.4	116.49	101.4	2.354	1.993	1.577
		100.0	-60.3	0.66	150	110.2	39.8	116.9	100.7	2.372	1.987	1.578
		100.3	-60.4	0.68	151.1	109.9	39.9	118.2	98.7	2.355	1.984	1.608
		100.5	-64.5	0.62	152.8	112.7	36	119.3	96.2	2.347	1.965	1.626
[Zn ₄ O{S ₂ P(OC ₂ H ₅) ₂] ₆] [256]	M	102.2	-58	0.82	155	108	44					
		100.9	-58	0.79	152	107	43					
		100.0	-64	0.76	156	108	36					
[Zn ₄ O{S ₂ P(OC ₃ H ₇) ₂] ₆] [256]	M	102.7	-59.1	0.74	154	110	43.7					
[Zn ₄ O{S ₂ P(OC ₄ H ₉) ₂] ₆] [256]	M	103.7	-60	0.68	154	113	44					
		103.2	-61	0.65	154	114	42					
		101.5	-60	0.74	153	109	42					
Диапазон значений	M	98.7– 103.7	(-54.4)– (-64.5)	0.62– 0.85	146.7– 156	103.3– 114	36– 44.8					

* $\delta_{iso} = (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})/3$; $\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$; $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$

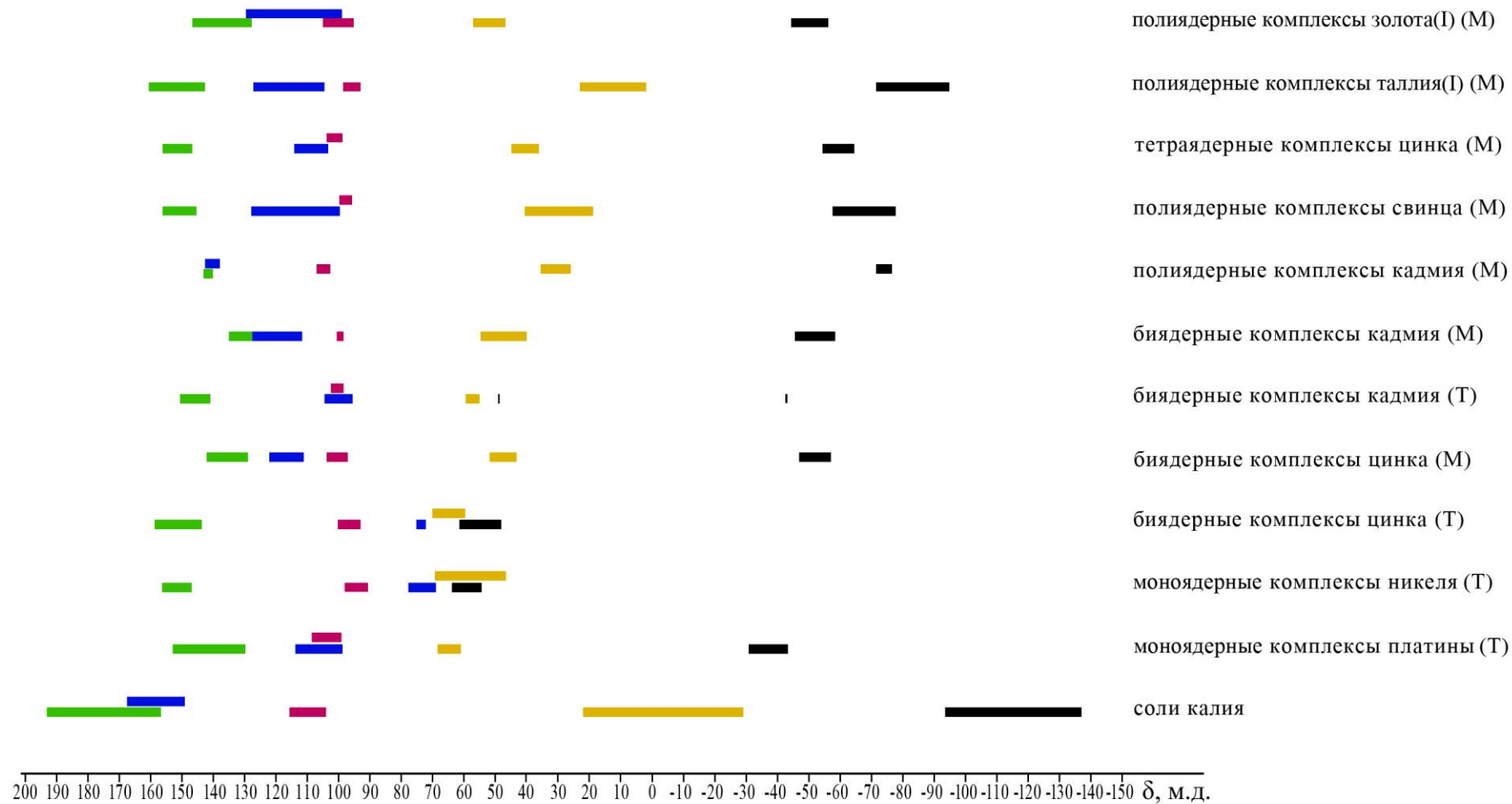


Рисунок 13 – Диаграмма параметров тензора химического сдвига ^{31}P кристаллических диалкилдитиофосфатов:

δ_{iso} , δ_{aniso} , δ_{xx} , δ_{yy} , δ_{zz} . (M – мостиковые лиганды, T – терминальные лиганды)

тодов представляет несомненный интерес для исследования возможности точного отнесения сигналов ЯМР ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора.

Значения изотропных хим. сдвигов ^{31}P (δ_{iso}) дитиофосфатов переходных металлов лежат в относительно узком диапазоне 90.6–108.5 м.д., в то время как параметры анизотропии хим. сдвигов ^{31}P существенно различны (таблица 7, рисунок 13). Поэтому можно предположить, что дитиофосфатные лиганды с различными структурными функциями будут проявлять отличие и в характере анизотропии δ (^{31}P).

Из данных таблицы 7 следует, что исходные кристаллические калиевые соли преимущественно ионного строения характеризуются большими значениями изотропных хим. сдвигов ^{31}P в сравнении с дитиофосфатами переходных металлов. Результатом ковалентного связывания DtpH лигандов в составе обсуждаемых комплексов является систематическое понижение значений δ (^{31}P): для комплексов платины – в среднем на 7 м.д., кадмия – 11 м.д., цинка – 12 м.д., таллия – 13 м.д., свинца – 14 м.д. и никеля – 17 м.д. Это свидетельствует о возрастании степени электронного экранирования ядер фосфора, что можно объяснить проявлением транс-аннулярного эффекта, когда электронная система металла может эффективно участвовать в дополнительном экранировании ядра атома фосфора через пространство малоразмерного металлоцикла $[\text{MS}_2\text{P}]$. Следовательно, сигналы ЯМР с меньшим значением изотропного хим. сдвига ^{31}P следует относить к атомам фосфора в составе лигандов, характеризующихся большей степенью ковалентного связывания с комплексообразователем (т.е. с меньшей длиной связи M–S).

Так при переходе от ионных калиевых солей к моноядерным комплексам платины и никеля с возрастанием прочности связи M–S происходит закономерное уменьшение значений изотропных хим. сдвигов. Одновременно с этим наблюдается возрастание анизотропного хим. сдвига (таблица 7, рисунок 13). Средние значения обсуждаемых длин связей в дитиофосфатах платины и никеля и соответственные им δ_{iso} и δ_{aniso} составляют 2.324 Å/104 м.д./–38.7 м.д и 2.241 Å/94 м.д./57.3 м.д. При этом однотипные комплексы обнаруживают весь-

ма сходный характер анизотропии хим. сдвига ^{31}P , что является отражением одинакового бидентатно-терминального способа координации.

При рассмотрении биядерных комплексов цинка и кадмия, включающих лиганды с различной структурной функцией – бидентатно-терминальной и мостиковой, необходимо отметить меньшую прочность связывания терминальных лигандов в сравнении с мостиковыми (таблица 7). С позиций теории молекулярной механики это различие может быть объяснено высокой напряженностью плоских четырехчленных металлоциклов, в противоположность стерически ненапряженному и неплоскому восьмичленному циклу. Таким образом, ковалентность связывания терминальных лигандов меньше, чем мостиковых, чему должно соответствовать большее значение изотропного хим. сдвига ^{31}P . Однако атомы фосфора терминальных лигандов участвуют в дополнительном электронном экранировании системой электронных облаков цинка или кадмия непосредственно через пространство малоразмерного четырехчленного металлоцикла, в то время как для атомов фосфора мостиковых лигандов взаимодействие подобного рода практически невозможно. Поэтому, несмотря на меньшую прочность связи терминальных лигандов с комплексообразователем, атомам фосфора в их составе следует относить сигналы с меньшим значением изотропного хим. сдвига ^{31}P . Кроме того, из данных таблицы 7 и рисунка 13 нетрудно видеть, что значения δ_{aniso} для терминальных лигандов в биядерных комплексах цинка, 48.2–61.4 м.д., лежат в том же диапазоне, что и δ_{aniso} в моноядерных комплексах никеля, включающих только лиганды с терминальной функцией, 54.3–63.8 м.д. (Следует отметить, что для атомов фосфора терминальных лигандов комплексов никеля и цинка одинаковый характер имеют также и значения δ_{xx} , δ_{yy} , δ_{zz}).

Характер анизотропии хим. сдвига ^{31}P мостиковых лигандов, как в составе биядерных, так и полиядерных комплексов цинка, кадмия, свинца, а также и в полиядерных комплексах таллия(I) и золота(I), существенно отличается от терминальных. Так, тензор хим. сдвига ^{31}P мостиковых лигандов характеризуется преобладанием ромбической составляющей, а значения δ_{aniso} лежат в области отрицательных значений, (–44.6)–(–94.7) м.д. (таблица 7, рисунок 13), то

есть направленность MAS ЯМР спектров определяется условием $\delta_{zz} < \delta_{yy}, \delta_{xx}$. Близкий характер анизотропии хим. сдвигов ^{31}P (как в части η , так и δ_{aniso}) отражает однотипную структурную функцию лигандов.

Отрицательный знак δ_{aniso} мостиковых лигандов сочетается с большими значениями углов S–P–S: 113.8 – 119.3° (для сравнения, 101.47 – 113°, в терминальных лигандах). При этом в случае полиядерных комплексов большему значению угла S–P–S соответствует большая прочность связей M–S (а также большая прочность связей P–S и меньшая прочность связей P–O), т.е. большая степень ковалентного связывания лиганда с металлом, а, следовательно, меньшее значение δ_{iso} и большее значение $|\delta_{aniso}|$.

Таким образом, отрицательный знак δ_{aniso} резонансных сигналов ^{31}P в соединении III, $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$, отражает одинаковый мостиковый тип структурной функции дитиофосфатных лигандов. А, исходя из представления о соответствии большему углу S–P–S большего значения $|\delta_{aniso}|$, в обсуждаемом случае ряду резонансных сигналов ^{31}P , расположенных в порядке возрастания $|\delta_{aniso}|$, будут соответствовать атомы фосфора, расположенные в порядке возрастания значений валентных углов S–P–S (таблица 8).

Таблица 8 – Отнесение сигналов ЯМР ^{31}P в соединении $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$

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

Трудность заключалась в том, что структурное разупорядочение атомов серы и фосфора приводит не к шести, а к девяти значениям углов. Поэтому углы S–P–S с близкими значениями, включающие атомы с половинной заселенностью, были сгруппированы попарно.

III.3 Структурная организация полиядерного O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфатного комплекса таллия(I), $[Tl\{S_2P(O-cyclo-C_6H_{11})_2\}]_n$

Известно [145–150], что для N,N-диалкилдитиокарбаматных комплексов таллия(I) характерна цепочечная полимерная структура, основу которой составляют биядерные молекулы состава $[Tl_2(S_2CNR_2)_2]$. Комплексы таллия(I) с родственными O,O'-диалкилдитиофосфатными лигандами изучены в значительно меньшей степени. Структурно охарактеризованы только два из них: с диэтил- и ди-*изо*-пропилдитиофосфатными лигандами. Структурная организация диэтилдитиофосфата таллия(I) представляется для комплексов таллия(I) необычной: атом таллия S,S'-бидентатно координирует только один дитиолиганд, имея КЧ = 2 [153]. Для ди-*изо*-пропилдитиофосфатного комплекса таллия(I), исследованного по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии и РСА, установлено образование полимерных цепей, построенных из моноядерных молекул $[Tl\{S_2P(O-iso-C_3H_7)_2\}]$ [152]. При этом дитиофосфатные лиганды проявляют смешанный бидентатно-терминальный способ координации. Поэтому несомненный интерес представляет получение и исследование новых координационных соединений таллия(I) с производными дитиофосфорной кислоты.

Кристаллический O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфатный комплекс таллия(I) (соединение IV) был получен и исследован по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии и РСА [261, 273, 274].

III.3.1 Данные мультиядерной MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии

Для исследования методом ЯМР спектроскопии образцы ди-цикло-гексилдитиофосфатного комплекса таллия(I) были получены осаждением из водной фазы (IVa) и кристаллизацией из ацетона (IVb). В обоих случаях спектры MAS ЯМР ^{13}C включают резонансные сигналы DtpH лигандов: от менее экранированных положений углерода в составе –OCH= групп и более экранированных в *o*-CH₂–, *m*-CH₂– и *n*-CH₂– группах (рисунок 14). Однако сравнительный анализ обсуждаемых спектров в области каждой из перечисленных групп позволяет отметить спектральную неидентичность образцов IVa и IVb.

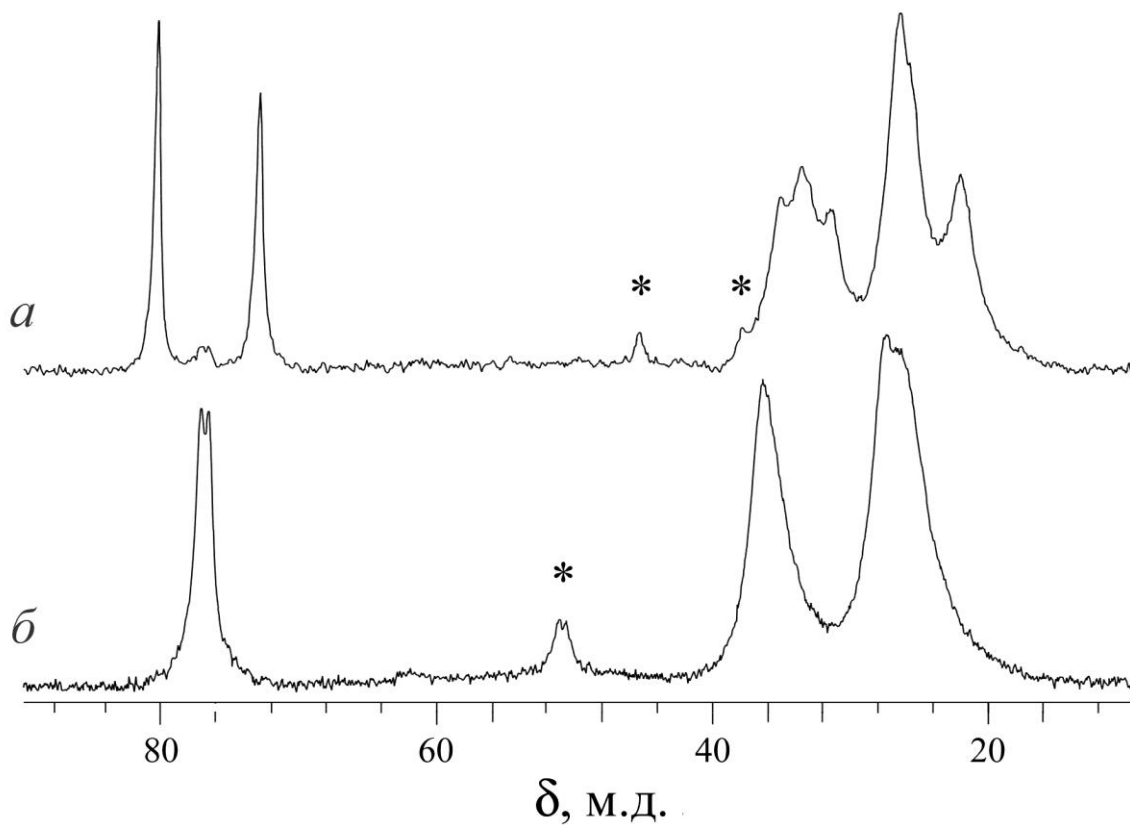


Рисунок 14 – Спектры ЯМР ^{13}C двух модификаций кристаллического О,О'-дицикло-гексилдитиофосфата таллия(I), полученных: а) IVa – осаждением из водной фазы, б) IVb – перекристаллизацией из ацетона. Звездочками помечены посторонние от вращения. Число накоплений/частота вращения образцов (Гц) составляли 2720/3200 и 7900/2350, соответственно

В центре тяжести MAS ЯМР ^{31}P спектра *IVa* (рисунки 15*a*, *a'*) присутствует единственный резонансный сигнал, характеризующийся изотропным хим. сдвигом (таблица 9). Перекристаллизация комплекса из ацетона приводит к новому MAS ЯМР ^{31}P спектру (рисунки 15*б*, *б'*). Несмотря на значительное подобие обсуждаемых спектров (рисунки 15*a*, *a'* и рисунки 15*б*, *б'*), хим. сдвиг изотропного резонансного сигнала ^{31}P кристаллической формы *IVb* имеет существенно большее, в сравнении с *IVa*, значение (таблица 9) при почти двукратно возросшей ширине линии. Таким образом, ди-цикло-гексилдитиофосфат таллия(I) обнаруживает способность к существованию в двух модификациях. Сопоставление изотропных хим. сдвигов ^{31}P для *IVa*, *IVb* и исходного ди-цикло-гексилдитиофосфата калия [256] позволяет отметить, что ковалентное связывание DtpH групп сопровождается уменьшением значений $\delta(^{31}\text{P})$, и, следовательно, возрастанием степени электронного экранирования ядер ^{31}P . При этом меньшее значение изотропного хим. сдвига ^{31}P для *IVa* ($\delta = 93.5$ м.д.), в сравнении с *IVb* ($\delta = 96.7$ м.д.) свидетельствует о более высокой прочности связывания DtpH групп в составе первого.

Обычно кристаллизация комплексов из среды органических растворителей приводит к заметному сужению резонансных сигналов ^{31}P дитиофосфатных комплексов. В нашем случае отмечается обратная ситуация: резонансный сигнал ^{31}P *IVb* значительно шире ($\Delta\text{H} = 219$ Гц) сигнала *IVa* ($\Delta\text{H} = 131$ Гц). Последнее может указывать на присутствие в составе *IVb* несколько неэквивалентных DtpH групп с одинаковой структурной функцией.

Для соединений *IVa* и *IVb* форма полных MAS ЯМР ^{31}P спектров отражает тензоры хим. сдвига ^{31}P DtpH групп промежуточные между ромбическими и аксиально-симметричными. Однако для *IVa* преобладает вклад ромбической составляющей, тогда как в случае *IVb* тензор близок к аксиально-симметричному (для случая $\delta_{zz} < \delta_{yy} \approx \delta_{xx}$). Одинаковая направленность MAS спектров, соответствующая отрицательному знаку δ_{aniso} ($\delta_{zz} < \delta_{yy} < \delta_{xx}$), отражает одинаковый, мостиковый или терминально-мостиковый, способ их координации.

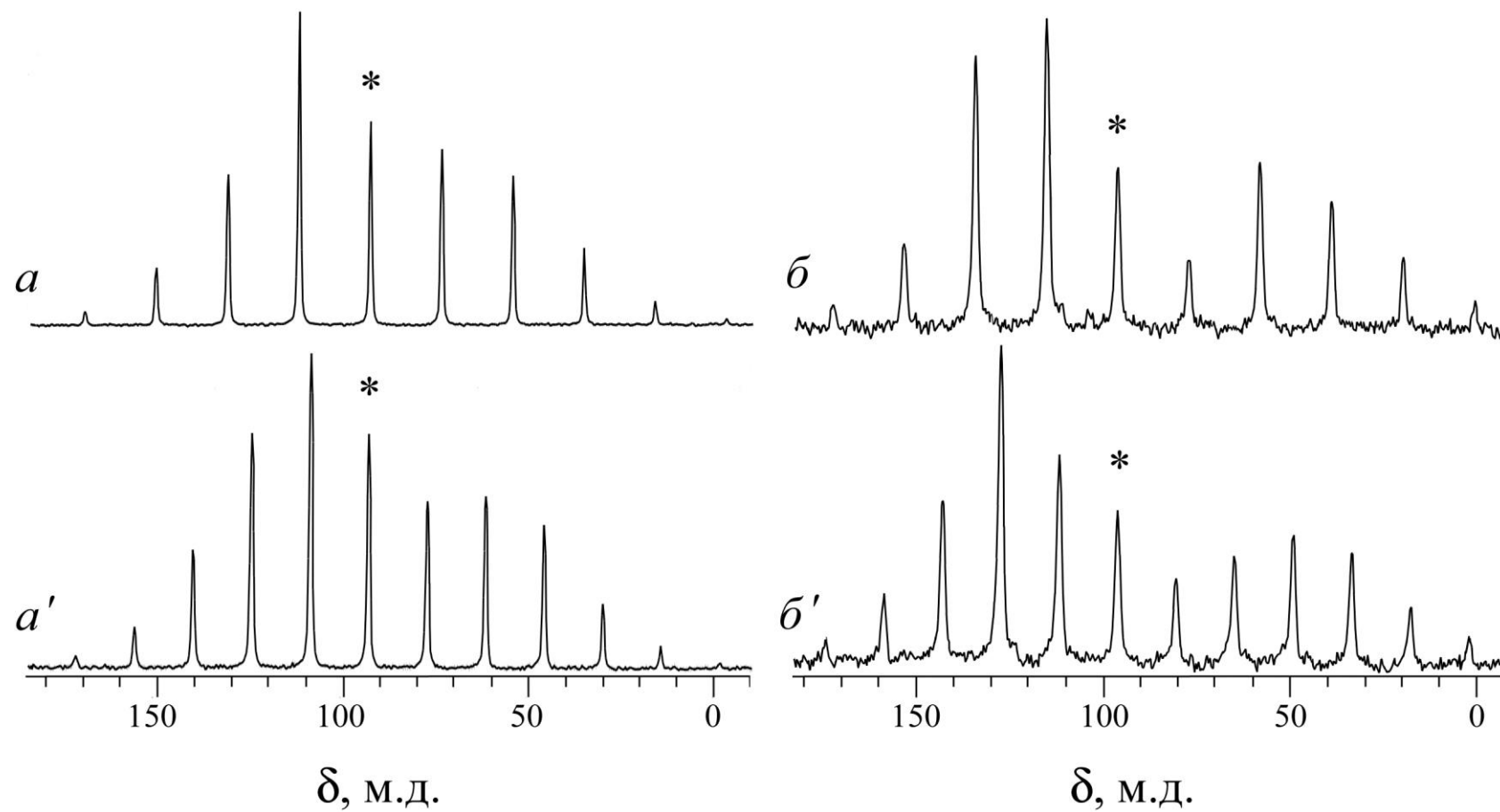


Рисунок 15 – Спектры MAS ЯМР ^{31}P двух модификаций $[\text{Ti}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$: IVa (*a*, *a'*) и IVb (*b*, *b'*). Звездочкой помечены резонансные сигналы в центре тяжести спектров. Число накоплений / частота вращения образцов (Гц): 32/2800 (*a*, *b*) и 32/2300 (*a'*, *b'*)

Таблица 9 – Параметры ЯМР ^{31}P кристаллических О,О'-ди-цикло-гексилдитиофосфатов

СОЕДИНЕНИЕ	^{31}P		
	δ_{iso} , М.Д.	δ_{aniso}^* , М.Д.	η^*
IVa. $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$	93.5	-71.5 ± 0.3	0.69 ± 0.01
IVb. $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$	96.7	-94.7 ± 0.8	0.35 ± 0.02
K $\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}$ [256]	109.3	-110.6 ± 1.5	0.14 ± 0.10
	105.0 (1:1)	-109.1 ± 1.7	0.21 ± 0.06
[Pb $\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2$] [257]	99.6	-59.0 ± 1.1	0.83 ± 0.05
	95.6 (1:1)	-64.4 ± 1.2	0.88 ± 0.04

* $\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$; $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$.

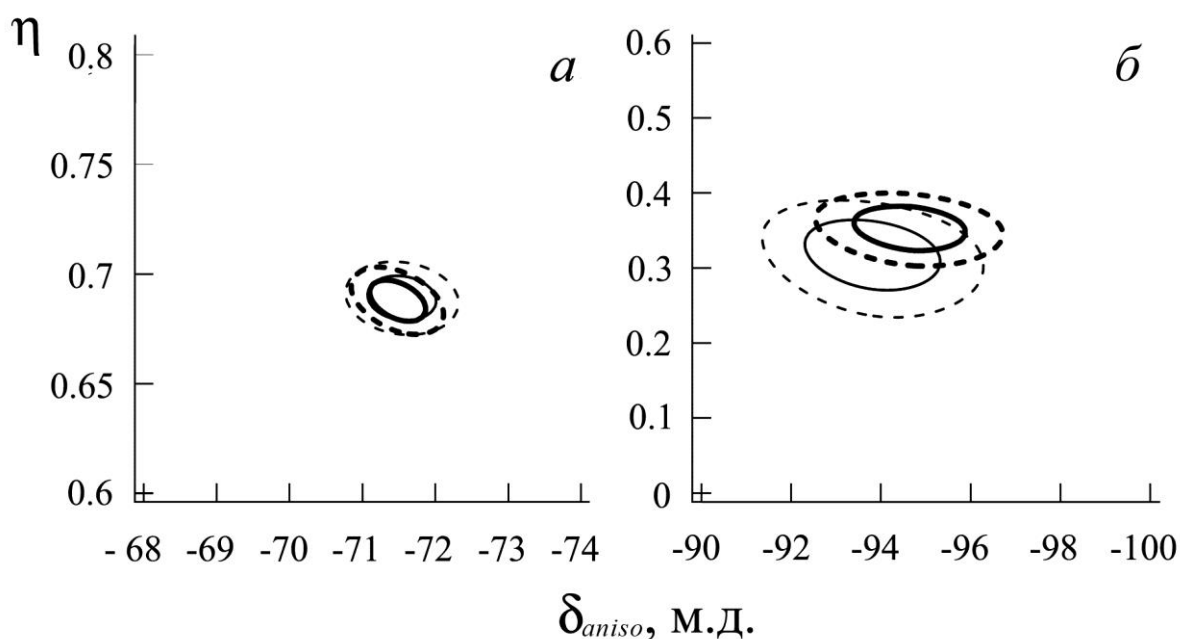


Рисунок 16 – Диаграммы χ^2 -статистики (как функции параметров анизотропии хим. сдвига ^{31}P) двух модификаций $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$: IVa (a) и IVb (б). Частоты вращения образцов: 2800 и 2300 Гц (тонкие и жирные линии, соответственно). Сплошными линиями очерчены области значений δ_{aniso} и η при доверительной вероятности 68.3%, пунктирными – при 95.4%

Для установления структурной функции DtpH групп в соединениях IVa и IVb необходимо было охарактеризовать анизотропию хим. сдвигов ^{31}P количественно. Для этого было выполнено построение диаграмм χ^2 -статистики (рисунков 16) как функции параметров анизотропии тензора хим. сдвига ^{31}P : анизотропии хим. сдвига δ_{aniso} и параметра асимметрии η .

При рассмотрении данных, характеризующих анизотропию хим. сдвига ^{31}P , (таблица 9) важно отметить, что в обоих случаях значения δ_{aniso} имеют отрицательный знак. Как рассматривалось выше, знак δ_{aniso} зависит от величины угла SPS. Причем в области отрицательных значений анизотропного химического сдвига меньшему углу SPS соответствует большее значение $-\delta_{aniso}$ (то есть, меньшее абсолютное значение, $|\delta_{aniso}|$). С позиций этих представлений сопоставим значения δ_{aniso} для IVa, IVb и охарактеризованного ранее [257] комплекса свинца(II) состава $[\text{Pb}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]_n$, в котором две структурно-неэквивалентные DtpH группы выполняют смешанную, терминально-мостиковую функцию. Для обсуждаемых групп δ_{aniso} принимает значения -59.0 и -64.4 м.д., а величины соответствующих углов SPS составляют 114.14 и 114.35° [257]. В нашем случае, для комплексов таллия(I) ожидаются существенно большие значения углов SPS, так как абсолютные значения $|\delta_{aniso}| = 71.5$ (IVa) и 94.7 м.д. (IVb).

Для проверки выводов, сделанных по данным MAS ЯМР ^{31}P , молекулярная и кристаллическая структура IVb была разрешена по данным РСА.

III.3.2 – Молекулярная и кристаллическая структура О,О'-ди-цикло-гексилдитиофосфата таллия(I)

Условия проведения дифрактометрического эксперимента и основные параметры элементарной ячейки приведены в приложении, таблица 37. Основные длины связей, валентные и торсионные углы в структуре IVb приведены в приложении, таблица 54.

Элементарная ячейка кристаллического О,О'-ди-цикло-гексилдитиофосфа-

та таллия(I) включает восемь формульных единиц (таблица 37, рисунок 17). Основной структурной единицей комплекса являются нецентросимметричные биядерные молекулы $[Tl_2\{S_2P(O-cyclo-C_6H_{11})_2\}_2]$, две из которых структурно неэквивалентны по отношению к двум другим: далее молекулы «А», включающие атомы Tl(1) и Tl(2), и «В» – с атомами Tl(3) и Tl(4) (рисунок 18). В обсуждаемых димерах каждый из атомов таллия S,S'-бидентатно координирует одну из дитиофосфатных групп (с образованием четырехчленных металлоциклов $[TlS_2P]$) и дополнительно один из атомов серы соседней DtpH группы, имея КЧ = 3 (рисунок 18). Анизобидентатный характер координации DtpH групп проявляется в том, что одна из связей Tl–S в четырехчленном металлоцикле в среднем на 0.2 Å короче другой. Дополнительная связь Tl–S, образованная при участии мостикового атома серы, по прочности значительно превосходит одну из связей в металлоцикле и несколько уступает другой. Для атомов Tl(1) и Tl(2) дополнительно отмечаются короткие контакты с обоими атомами кислорода соответствующих DtpH групп в димерах «В» (рисунок 18, таблица 54). Тогда как каждый из атомов Tl(3) и Tl(4) характеризуется контактом только с одним атомом кислорода DtpH групп в димерах «А». Однако они взаимодействуют также и с атомами кислорода внутри димеров «В» – O(5) и O(7), соответственно.

Геометрия металлоциклов $[TlS_2P]$ в биядерных молекулах «В» близка к плоскостной, так как значения торсионных углов TlSSP и STIPS не сильно отличаются от 180° (таблица 54). Напротив, атомы группировок $[TlS_2P]$ в димере «А» обнаруживают заметное тетраэдрическое отклонение от плоскости: значения обсуждаемых торсионных углов лежат в диапазоне 171.14–172.91° (таблица 54). Межатомные расстояния Tl···P и S···S в обсуждаемых циклах лежат в диапазоне 3.599–3.623 Å и 3.347–3.382 Å, соответственно.

Межатомные расстояния Tl···Tl в молекулах «А» (4.2992 Å) заметно короче, чем в «В» (4.5683 Å). Полиэдры таллия имеют строение искаженной тетрагональной пирамиды с вершинным расположением металла (сумма всех четырех смежных углов STIS при атомах таллия существенно меньше 360°). При этом в димерах «А» и «В» вершины пирамид ориентированы в противоположных

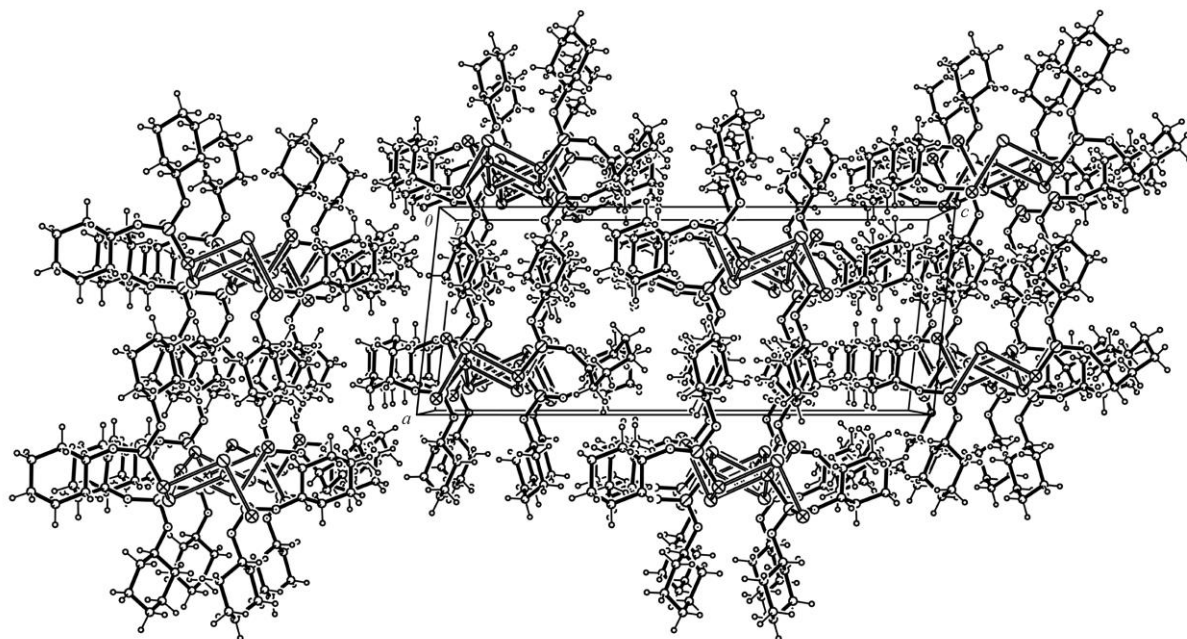


Рисунок 17 – Упаковка структурных единиц в кристалле IVb (проекция на плоскость ac)

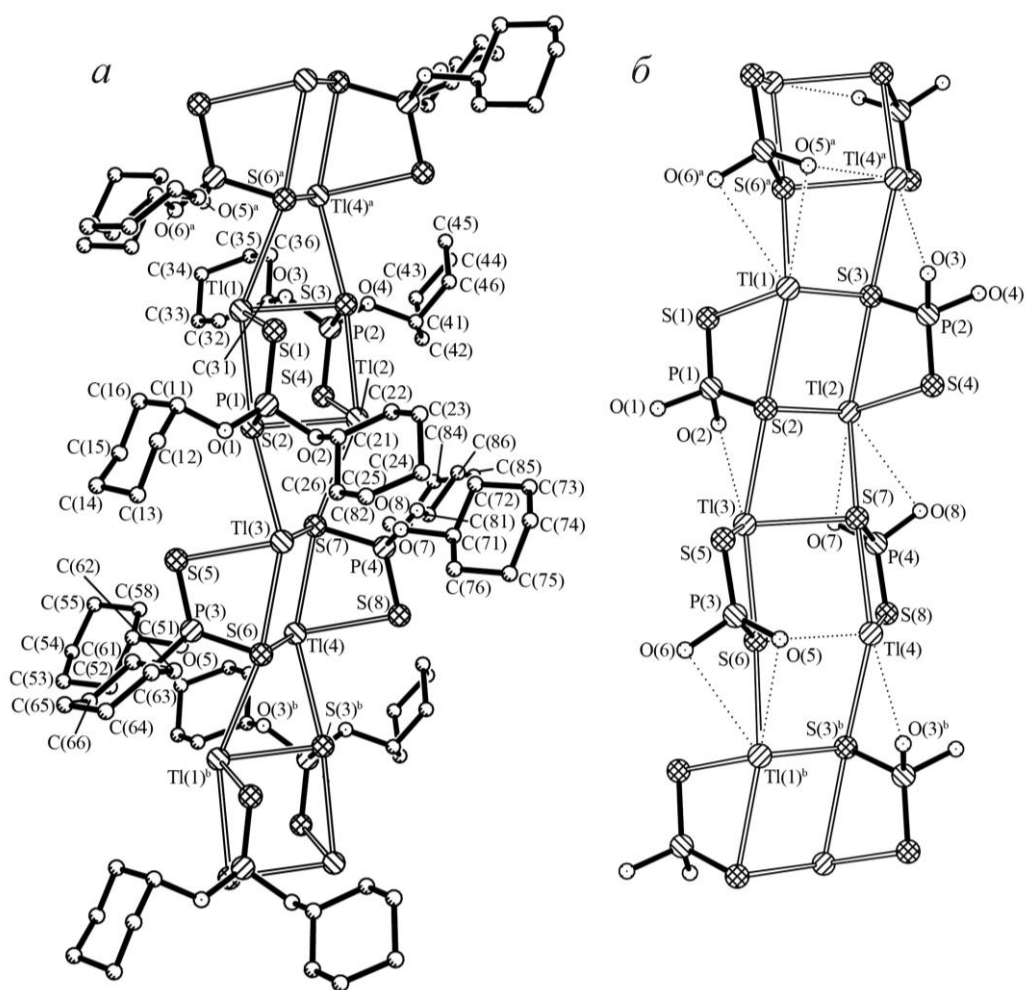


Рисунок 18 – Проекция фрагмента полимерной цепочечной структуры IVb (а и б) На проекции б алкильные группы для ясности опущены.

направлениях, тогда как вершины ближайших полиэдров в соседних димерах направлены в одну сторону. Поэтому междимерные расстояния $Tl(2)\cdots Tl(3)$ (4.2922 Å) и $Tl(1)\cdots Tl(4)^a$ (4.3398 Å) оказываются даже короче, чем внутридимерные.

Для центральных восьмичленных трициклических фрагментов $[Tl_2S_4P_2]$ (рисунок 18) характерна конформация «кресла». Сравнительный анализ их геометрии позволяет отметить, что в молекуле «А» углы между плоскостями $PSSTl$ и $TlSSTl$ (85.32 и 85.43°) несколько отличаются от соответствующих значений в молекуле «В» (84.09 и 85.46°). Выявленные структурные отличия могут объясняться различным характером выше обсуждавшихся вторичных взаимодействий между таллием и атомами кислорода алкоксильных групп в биядерных молекулах «А» и «В» (рисунок 18). Отмеченные различия между молекулами «А» и «В», которые сочетаются с их значительным структурным подобием, позволяют классифицировать их как конформационные изомеры (когда равновесное состояние молекулярной системы достигается в двух или нескольких энергетически близких и одновременно существующих пространственных формах).

В биядерных молекулах «А» и «В» таллий(I) характеризуется невысоким КЧ, поэтому дальнейшее координационное насыщение комплексообразователя в структуре IVb (до КЧ = 4) достигается за счет дополнительной координации атомов серы соседних молекул (рисунок 18). При этом атомы серы $Dtph$ лигандов существенно неэквивалентны: один из них образует связь (наиболее прочную из всех связей $Tl-S$) с единственным атомом металла, тогда как второй участвует в координации к трем различным атомам таллия. Каждый биядерный фрагмент объединяется с двумя соседними парами дополнительных связей: $Tl(1)-S(6)^a$ (3.255 Å), $Tl(2)-S(7)$ (3.266 Å) и $Tl(3)-S(2)$ (3.237 Å), $Tl(4)-S(3)^b$ (3.244 Å). (Из связей $Tl-S$ обсуждаемые связи самые слабые.) За счет этого происходит построение зигзагообразных полимерных цепей, ориентированных вдоль кристаллографической оси b , с чередованием по их длине димеров «А» и «В». Углы $TlTlTl$ в обсуждаемых цепях составляют: 96.50° – $Tl(1)Tl(2)Tl(3)$, 92.67° – $Tl(2)Tl(3)Tl(4)$, 92.13° – $Tl(3)Tl(4)Tl(1)^b$ и 95.84° – $Tl(2)Tl(1)Tl(4)^a$. Ин-

интересно отметить, что комплекс *IVb* обнаруживает существенное структурное различие с ранее описанным полимерным *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбаматом таллия(I) [151], в котором основной структурной единицей также являются биядерные молекулы $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_n$, но они имеют искаженно-октаэдрическое строение с вершинным расположением атомов таллия, каждый из которых одновременно координирует все четыре атома серы.

Как и ожидалось из анализа данных по анизотропии хим. сдвигов ^{31}P , углы SPS в DtpH лигандах соединения *IVb* характеризуются гораздо большими значениями (116.9–118.2°), чем в комплексе свинца(II) [257]. Атомы фосфора находятся в искаженно-тетраэдрическом окружении атомов серы и кислорода $[S_2O_2]$. Длина связей P–S существенно различна: 1.942–1.960 Å и 1.985–1.990 Å. Первые из них близки к значению идеальной двойной связи P=S (1.94 Å), тогда как вторые занимает промежуточное положение между двойной и ординарной (2.14 Å) связями фосфор–сера [261]. Геометрия шестичленных циклических фрагментов $-C_6H_{11}$ может быть аппроксимирована конформацией «кресло». Значения длин связей C–C и валентных углов CCC в циклах варьируются в пределах 1.47–1.55 Å и 109.0–114.3°.

III.4 Полимерные кристаллические комплексы золота(I) с диалкилдитиофосфатными лигандами

O,O'-Диалкилдитиофосфаты золота(I) [138, 139, 277] представляют интерес в связи с необычным типом полимерных структур, в формировании которых преобладающую роль играет межмолекулярное ауروفильное взаимодействие $Au \cdots Au$ [278, 279]. Последнее обуславливает люминесцентные свойства обсуждаемых соединений, которые потенциально можно использовать в качестве сенсоров летучих химических агентов [277]. Ранее методами РСА и спектроскопии MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) были исследованы полимерные диалкилдитиофосфатные комплексы золота(I) общего состава $[Au_2\{S_2P(OR)_2\}_2]_n$ (R = *iso*-C₃H₇ [138], *cyclo*-C₆H₁₁ [139]). Для последнего соединения характерен нетипичный способ построения полимерной структуры: за счет пар межмолекуляр-

ных вторичных связей Au...S (а не ауروفильных взаимодействий Au...Au, как обычно). Поскольку данные по диалкилдитиофосфатным комплексам золота(I) немногочисленны, были препаративно выделены 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. Термическое поведение комплексов изучено методом синхронного термического анализа [271, 272, 275, 276].

III.4.1 Данные мультаядерной MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии

Спектры MAS ЯМР ^{13}C комплексов V и VI (рисунок 19) включают резонансные сигналы $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}=\text{}$, $-\text{CH}_3$ групп и $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ групп алкоксильных заместителей в составе соответствующих Dtrph лигандов. Форма полных спектров MAS ЯМР ^{31}P соединений V и VI свидетельствует о преимущественно аксиально-симметричном тензоре хим. сдвига ^{31}P (рисунок 20, таблица 10). Единственный резонансный сигнал ($\delta_{iso} = 103.4$ м.д.) в центре тяжести спектра соединения V свидетельствует об эквивалентности структурных положений атомов фосфора в составе $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ (рисунки 20а, б). В спектре VI наблюдаются два резонансных сигнала ($\delta_{iso} = 104.1$ и 104.8 м.д.), компьютерное моделирование которых позволило выявить их более сложную структуру (рисунки 20в, г). Они являются суперпозицией трех сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:2, 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 дитиофосфатных групп. В сравнении с исходными калиевыми солями (таблица 10), хим. сдвиги ^{31}P обсуждаемых сигналов характеризуется существенно меньшими значениями, что является следствием ковалентного связывания групп Dtrph золотом.

Для количественной характеристики анизотропии хим. сдвига ^{31}P и установления структурной функции дитиофосфатных групп в составе исследуемых соединений построили диаграммы χ^2 -статистики (рисунок 21) как функции анизотропии хим. сдвига ^{31}P , $\delta_{aniso} = (\delta_{zz} - \delta_{iso})$, и параметра асимметрии, $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$. Полученные значения $\eta = 0.06$ (V) и $\eta = 0.05$ и 0.12 (VI) отра-

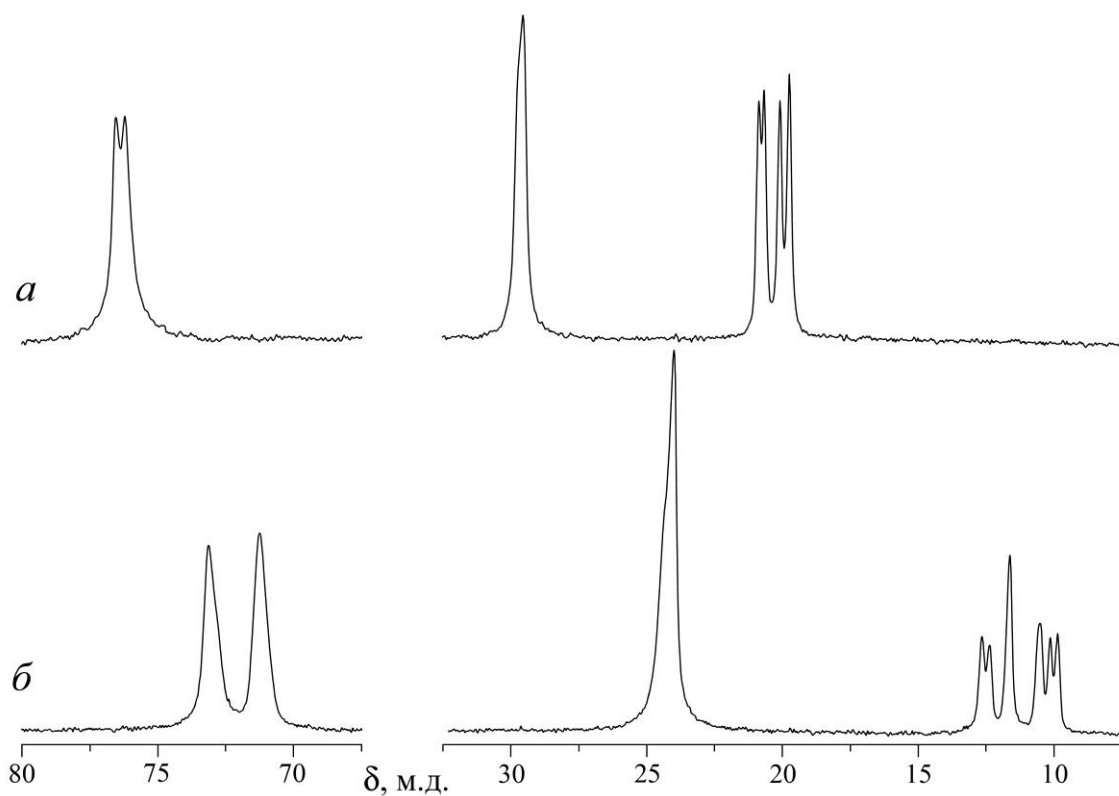


Рисунок 19 – MAS ЯМР ^{13}C спектры комплексов V (*a*) и VI (*б*). Число накоп-
лений / частота вращения образцов (кГц): 880/6.2 (*a*) и 1280/5.4 (*б*)

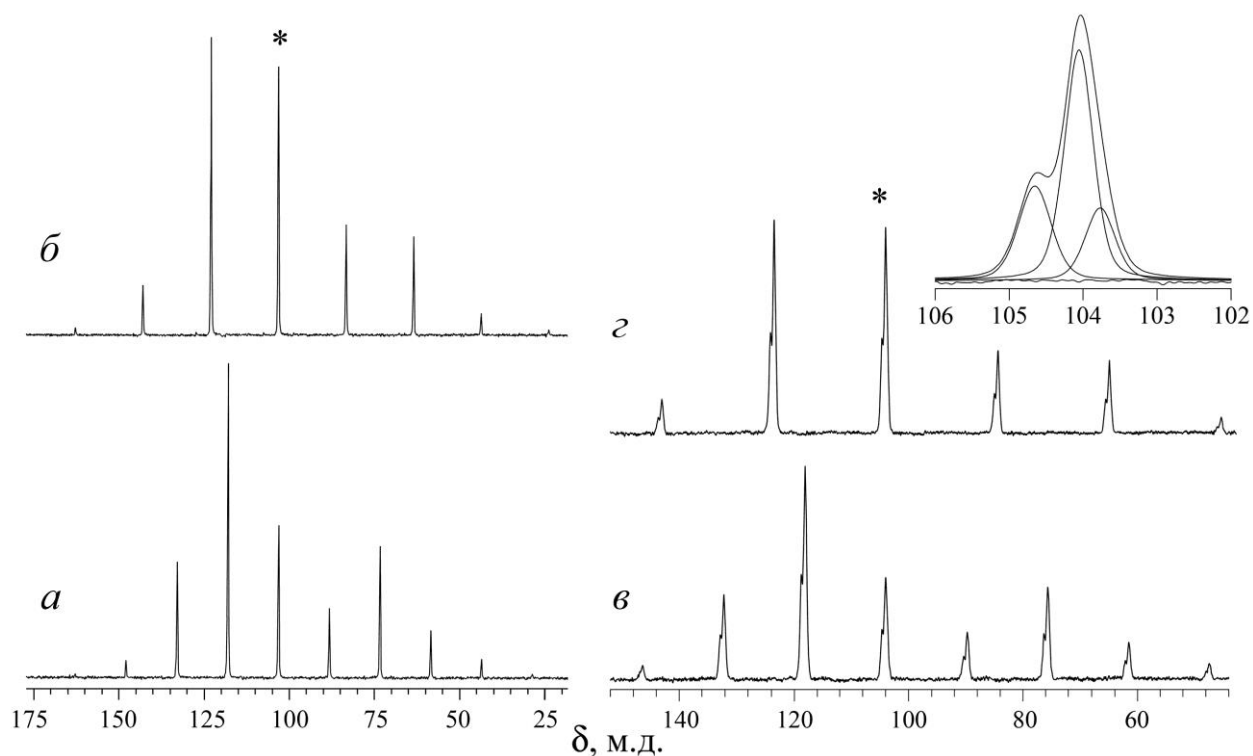


Рисунок 20 – Спектры MAS ЯМР ^{31}P комплексов V (*a*, *б*) и VI (*в*, *г*) при скоро-
стях вращения образцов: 2.2 (*a*), 2.9 (*б*), 2.1 (*в*), 2.8 (*г*) кГц. Сигналы в центре
тяжести спектров отмечены звездочками. На выноске представлен результат
математического моделирования резонансного сигнала ^{31}P для соединения VI

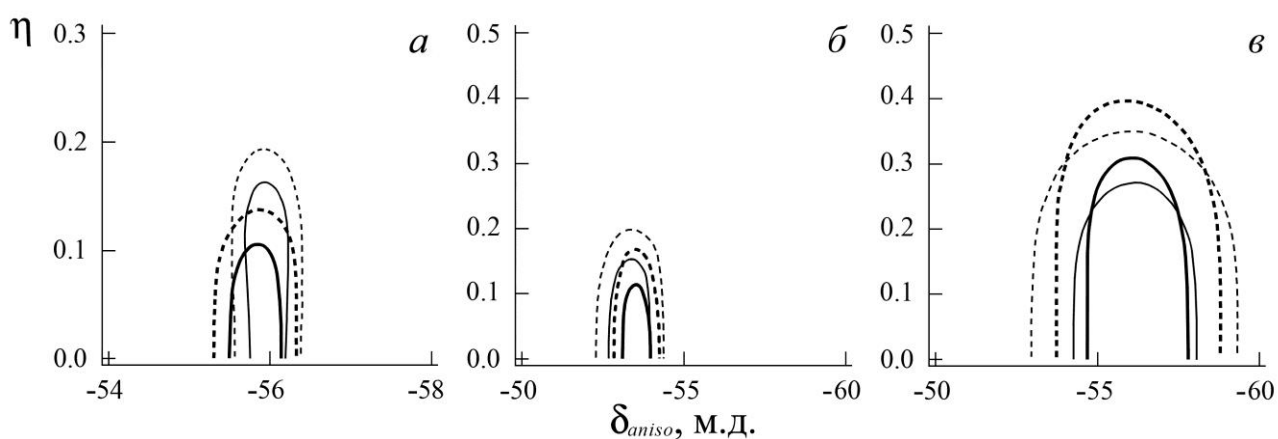


Рисунок 21 – Диаграммы χ^2 -статистики резонансных сигналов ^{31}P в спектрах ЯМР $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ (а) и $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ (б, в). Частоты вращения образцов: а) 2.2 и 2.9 Гц (жирные и тонкие линии, соответственно). б, в) Сплошными линиями очерчены области значений δ_{aniso} и η при доверительной вероятности 68.3%, пунктирными – при 95.4%

Таблица 10 – Параметры ЯМР ^{31}P кристаллических диалкилдитиофосфатов золота(I)

СОЕДИНЕНИЕ	^{31}P		
	δ_{iso} , М.Д.	* δ_{aniso} , М.Д.	* η
V. $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$	103.4 ± 0.2	-55.9 ± 0.2	0.06 ± 0.06
VI. $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$	104.1 ± 0.2	-53.4 ± 0.4	0.05 ± 0.05
	104.8 ± 0.2	-56.2 ± 1.2	0.12 ± 0.12
$[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ [138] (1 : 1 : 1 : 1)	103.0 (25)**	-56.4 ± 1.0	0.54 ± 0.07
	102.0 (24)**	-54.7 ± 1.0	0.50 ± 0.08
	97.3 (26)**	-50.6 ± 0.8	0.43 ± 0.10
	96.2 (24)**	-47.9 ± 1.0	0.30 ± 0.17
$[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]_n$ [139]	94.8	-44.6 ± 0.4	0.82 ± 0.02
$\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}$ [50]	110.9	-123.0 ± 2.0	0.01 ± 0.14
$\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}$ [50]	114.9	$-94.5 \pm$	$0.00 \pm$
	114.2	$-121.6 \pm$	$0.28 \pm$

* $\delta_{\text{анизотроп}} = \delta_{zz} - \delta_{\text{изотроп}}$; $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx}) / (\delta_{zz} - \delta_{\text{изотроп}})$

жают преимущественно аксиально-симметричный тензор хим. сдвига ^{31}P , а направленность спектров MAS ЯМР ^{31}P отвечает случаю $\delta_{zz} < \delta_{yy} \approx \delta_{xx}$, определяя отрицательный знак δ_{aniso} (таблица 10).

Как было показано ранее, отрицательное значение δ_{aniso} является отличительным признаком мостиковых лигандов DtpH, а модуль δ_{aniso} согласуется с величиной угла SPS: его большему значению соответствует и большее значение $|\delta_{aniso}|$. Экспериментальные значения $|\delta_{aniso}| = 55.9$ м.д. (V) и $|\delta_{aniso}| = 53.4, 56.2$ м.д. (VI) указывают на то, что для мостиковых лигандов в структурах V и VI угол SPS ожидается большим, чем 116.42° (установлен для $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]_n$ при $|\delta_{aniso}| = 44.6$ м.д. [2]), и большим, чем $117.16^\circ, 117.35^\circ$ (для $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ [3] при $|\delta_{aniso}| = 47.9, 50.6$ м.д.) (таблица 10).

Для проверки заключений, основывающихся на данных спектроскопии MAS ЯМР ^{31}P , кристаллические структуры V и VI определены методом РСА.

III.4.2 Молекулярная и супрамолекулярная структура полиядерных диалкилдитиофосфатов золота(I)

Условия проведения дифрактометрического эксперимента и основные параметры элементарных ячеек приведены в приложении, таблица 38. Основные длины связей, валентные и торсионные углы в структурах V и VI приведены в приложении, таблицы 55 и 56, соответственно.

Элементарные ячейки V и VI включают по четыре нецентросимметричные биядерные молекулы $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (рисунок 22) и $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ (рисунок 23). 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)). В каждой молекуле оба неэквивалентных дитиофосфатных лиганда, выполняющие мостиковую функцию, участвуют в связывании двух атомов золота с образованием протяженного восьмичленного металлоцикла $[\text{Au}_2\text{S}_4\text{P}_2]$ (рисунки 24, 25).

Как и ожидалось из данных MAS ЯМР ^{31}P в структуре комплекса VI присутствует 4 типа структурно-неэквивалентных дитиофосфатных групп, а значе-

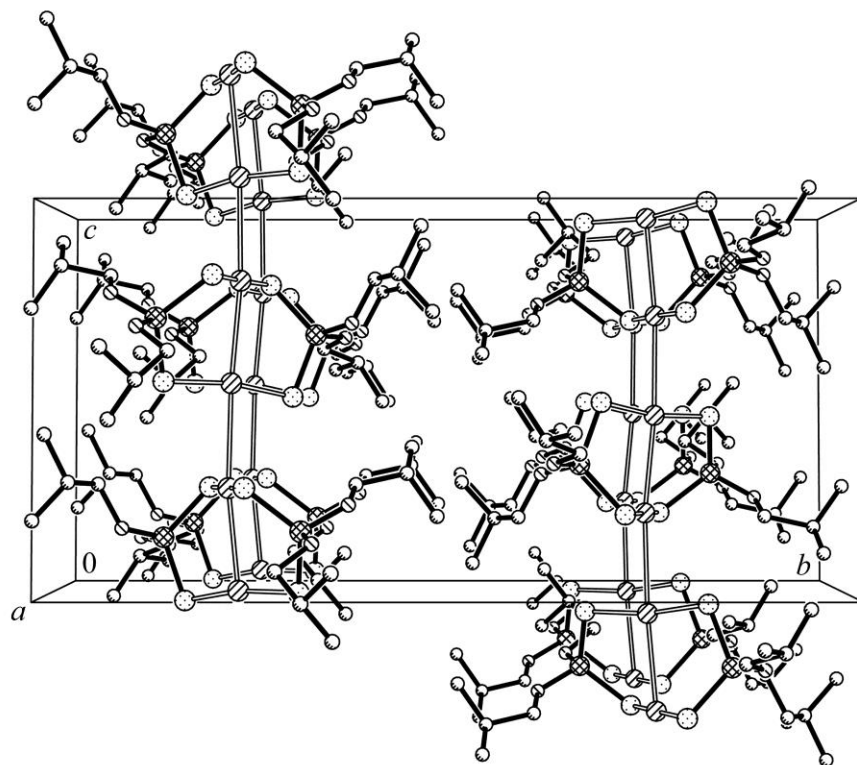


Рисунок 22 – Упаковка структурных единиц в кристалле V (проекция на плоскость bc)

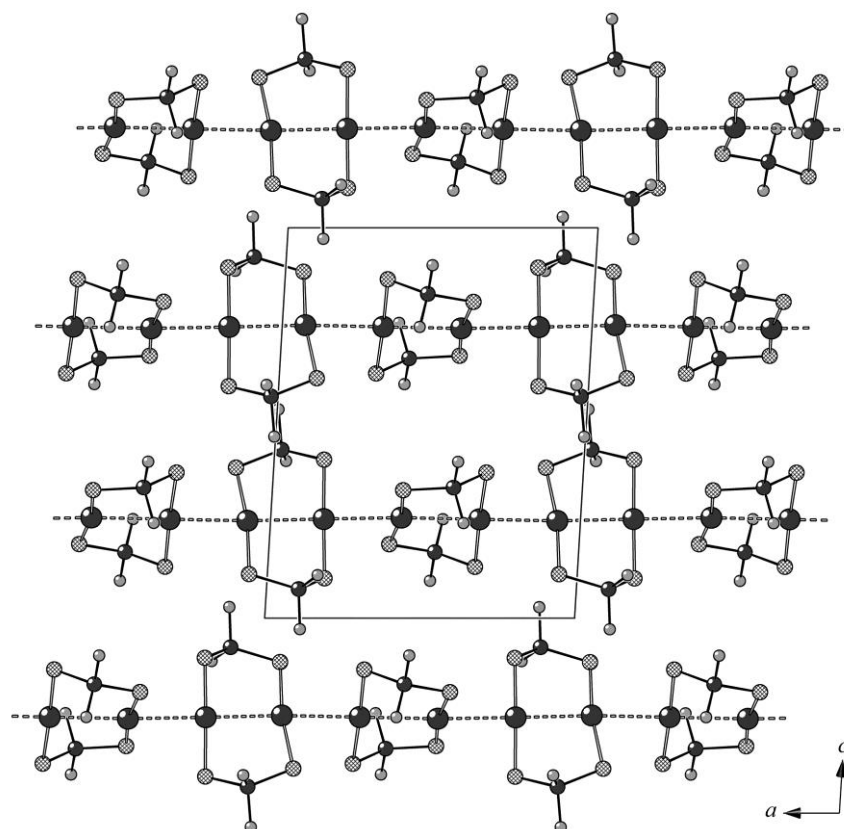


Рисунок 23 – Упаковка структурных единиц в кристалле VI (проекция на плоскость ac)

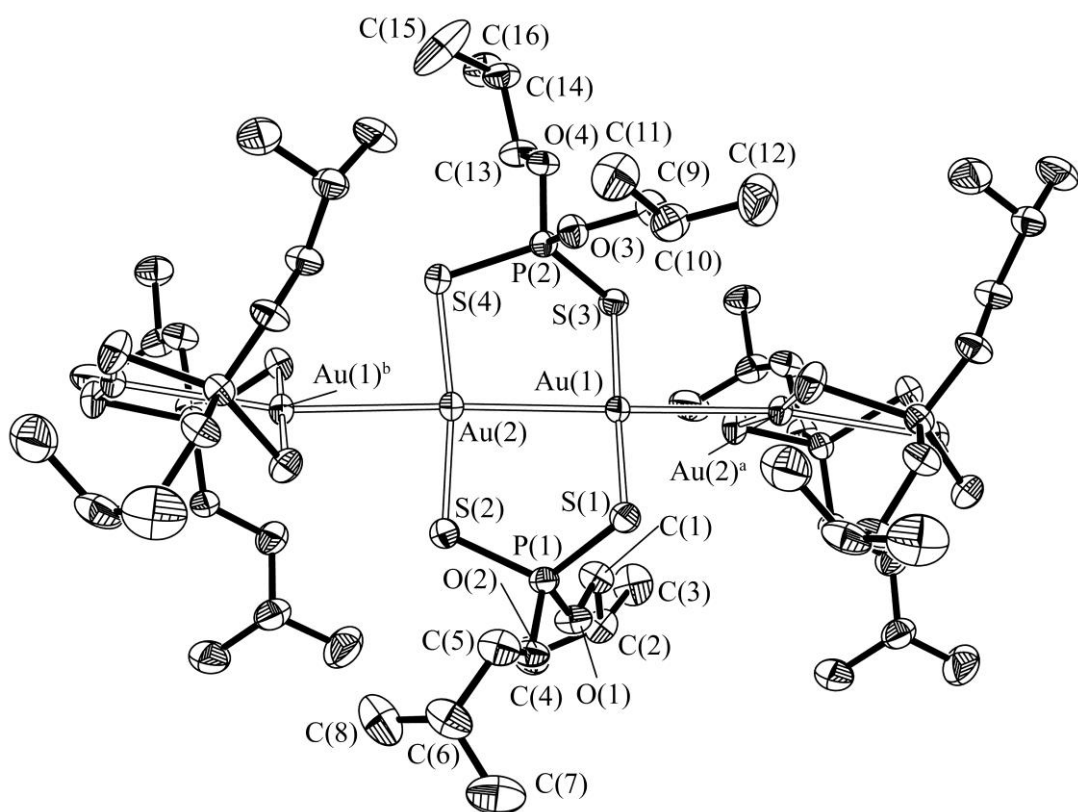


Рисунок 24 Трехзвенный структурный фрагмент полимерной цепочки соединения V (эллипсоиды 50%-ной вероятности)

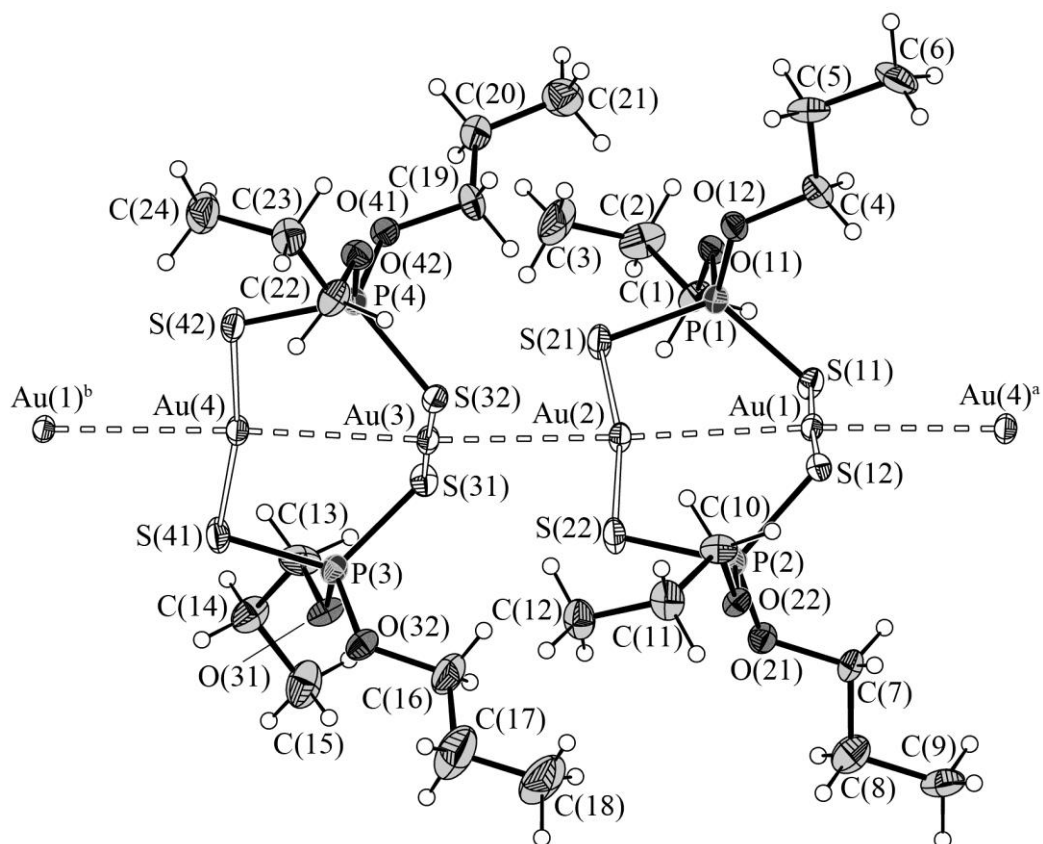


Рисунок 25 – Фрагмент полимерной цепи соединения VI. Ауорофильные связи показаны пунктиром (эллипсоиды 50%-ной вероятности)

ния углов SPS в лигандах DtpH обоих соединений: 118.20°, 118.88° (V) и 118.47°, 118.47°, 118.48°, 118.52°, 118.75° (VI) существенно превышают величину 117.39°. При этом структурная неэквивалентность DtpH групп в комплексе $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ отвечает соотношению интегральных интенсивностей сигналов MAS ЯМР ^{31}P – 1:1:2, так как значения двух углов SPS очень близки (118.48° и 118.47°). Тем не менее, в комплексе $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ MAS ЯМР ^{31}P не различает неэквивалентность лигандов DtpH. Объяснить это можно следующим образом: значение изотропных хим. сдвигов ^{31}P дитиофосфатных групп наиболее существенным образом определяет структурная функция и прочность их связывания металлом, однако в обсуждаемом случае достоверное (хотя и небольшое) различие в длине обнаруживает только одна из четырех связей Au–S (таблица 55).

Длина связей Au–S варьирует в узком диапазоне: 2.2913–2.3025 Å (V) и 2.302–2.312 Å (VI). При этом в соединении V менее прочно связанный лиганд DtpH, включающий атом P(2), образует с атомами золота связи S–Au(1,2) равной длины (2.3025 Å), тогда как прочность связей S–Au(1,2), образуемых вторым лигандом – с атомом P(1) – достоверно различается (2.3004 и 2.2913 Å).

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 ау-рофильного взаимодействия между атомами золота: расстояние 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 [132–134]. Поэтому каждая биядерная молекула искажена за счет стягивания по линии Au(1)–Au(2); для сравнения, внутримолекулярные расстояния между атомами серы лежат в интервале 3.448–3.466 Å (при ван-дер-ваальсовом радиусе атома серы 1.80 Å [132–134]). По этой же причине углы SAuS отклоняются от 180°: 169.73°–178.67°.

Геометрия центрального металлоцикла $[\text{Au}_2\text{S}_4\text{P}_2]$ в биядерных молекулах комплексов не соответствует ни одной из 10 стабильных канонических кон-

формаций, рассчитанных для восьмичленных циклов [280]. Поэтому обсуждаемый циклический остов молекул следует рассматривать как сдвоенные пятичленные циклы $[\text{Au}_2\text{S}_2\text{P}]$ с общей стороной – связью Au–Au. Значения торсионных углов SAuAuS : -36.65° , -30.24° (для V) и -24.30° , -26.36° , 30.77° , 30.05° (для VI) указывают на то, что взаимное расположение атомов золота и серы существенно отклоняется от плоскостного (копланарность обсуждаемых атомов является отличительным признаком конформации конверта). Таким образом, пятичленные циклы $[\text{Au}_2\text{S}_2\text{P}]$ в молекулах обсуждаемых комплексов представлены двумя противоположно ориентированными *твист*-конфигурациями.

Последующая супрамолекулярная самоорганизация комплексов осуществляется за счет межмолекулярных аурофильных взаимодействий $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)^a$ $3.0553(3)$ Å (V); $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(4)^a$ $3.0715(5)$ и $\text{Au}(2)\cdots\text{Au}(3)$ $3.0528(5)$ 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'. Углы AuAuAu лежат в диапазоне 169.492 – 177.260° . Различная пространственная ориентация биядерных молекул, чередующихся по длине цепей, обусловлена их разворотом друг относительно друга на $\sim 90^\circ$ (рисунки 23, 24).

В обсуждаемых полимерных цепях атомы золота находятся в искаженном ромбическом окружении $[\text{S}_2\text{Au}_2]$, что указывает на внешнеорбитальное sp^2d -гибридное состояние комплексообразователя. По признаку наличия прямых связей Au–Au (как внутри биядерных молекул, так и между ними) комплексы V и VI являются соединениями кластерного типа. Атомы фосфора лигандов Dtp^h находятся в искаженно-тетраэдрическом окружении $[\text{O}_2\text{S}_2]$. Длина связей P–S характеризуется значениями 2.004 – 2.016 Å, промежуточными между идеальной одинарной (2.14 Å) и двойной (1.94 Å) связями фосфор–сера [68], что обусловлено делокализацией π -электронной плотности в структурных фрагментах PS_2 .

Ш.4.3 Термическое поведение полиядерных диалкилдитиофосфатов золота(I)

Термическое поведение V и VI изучали методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. Оба комплекса обнаруживают сходный характер протекания термической деструкции. В каждом случае кривая ТГ фиксирует три ступени потери массы (рисунки 26а, 27а). Первая, в температурном интервале 160–250 °С (V), 150–295 °С (VI), обусловлена собственно термической деструкцией комплексов, отражает наиболее интенсивную потерю массы (35.80 и 35.97%, соответственно). Две последующие, полные и слабовыраженные ступени – 250–520 °С (V), 295–510 °С (VI) (8.51 и 7.57%, соответственно) и 520–960 °С (V), 510–700 °С (VI) (4.76 и 3.44%, соответственно) – связаны с десорбцией продуктов термолиза. Остаточная масса 50.78% (V) и 53.20% (VI) при 1100 °С превышает расчетную для металлического золота 44.94% (V) и 48.01% (VI) на 5.84 и 5,19%. При вскрытии тиглей по завершении процесса на дне обнаружены многочисленные мелкие золотые шарики. На внутренней поверхности тиглей и крышек также обнаружен темно-серый налет, обусловленный выделением углерода в инертной атмосфере, присутствие которого объясняет превышение массы остатка по отношению к расчетной.

Кривая ДСК фиксирует несколько тепловых эффектов (рисунки 26б, в, 27б, в). В низкотемпературной области до начала потери массы присутствуют эндоэффекты, обусловленные плавлением веществ (экстраполированные $T_{пл} = 70.6$ и 52.0 °С, соответственно). Независимым определением плавление комплексов установлено при 70 °С (V) и 50 °С (VI). Регистрация кривых ДСК в алюминиевом тигле позволила разрешить тепловые эффекты, приходящиеся на первую (основную) ступень потери массы. На рисунках 26в и 27в видно, что каждый из них представляет собой суперпозицию экзоэффекта с экстремумом при 194.2 (171.0) °С и эндоэффекта с экстремумом при 202.2 (201.0) °С, отражая сложный характер процесса термодеструкции комплексов. Высокотемпературные эндоэффекты обусловлены плавлением восстановленного золота (экстраполированные $T_{пл} = 1061.5$ и 1063.0 °С).

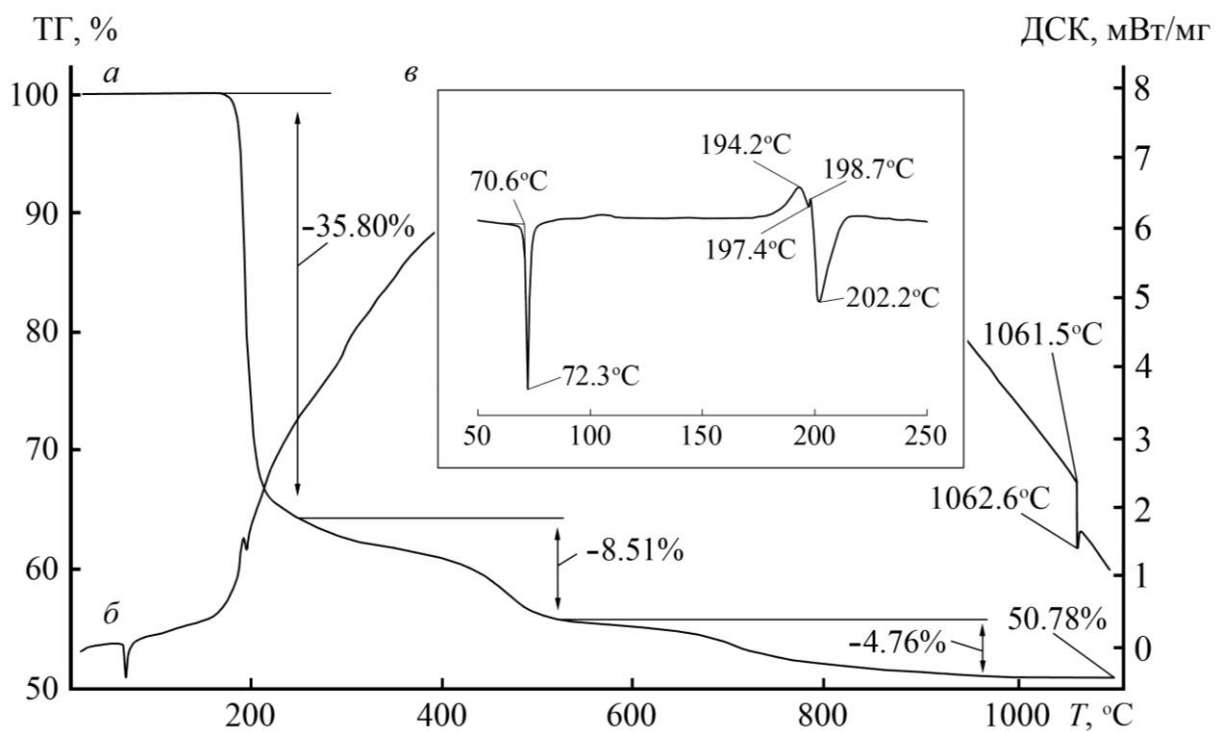


Рисунок 26 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б, в) комплекса V. Низкотемпературный участок ДСК при съемке в алюминиевом тигле (в)

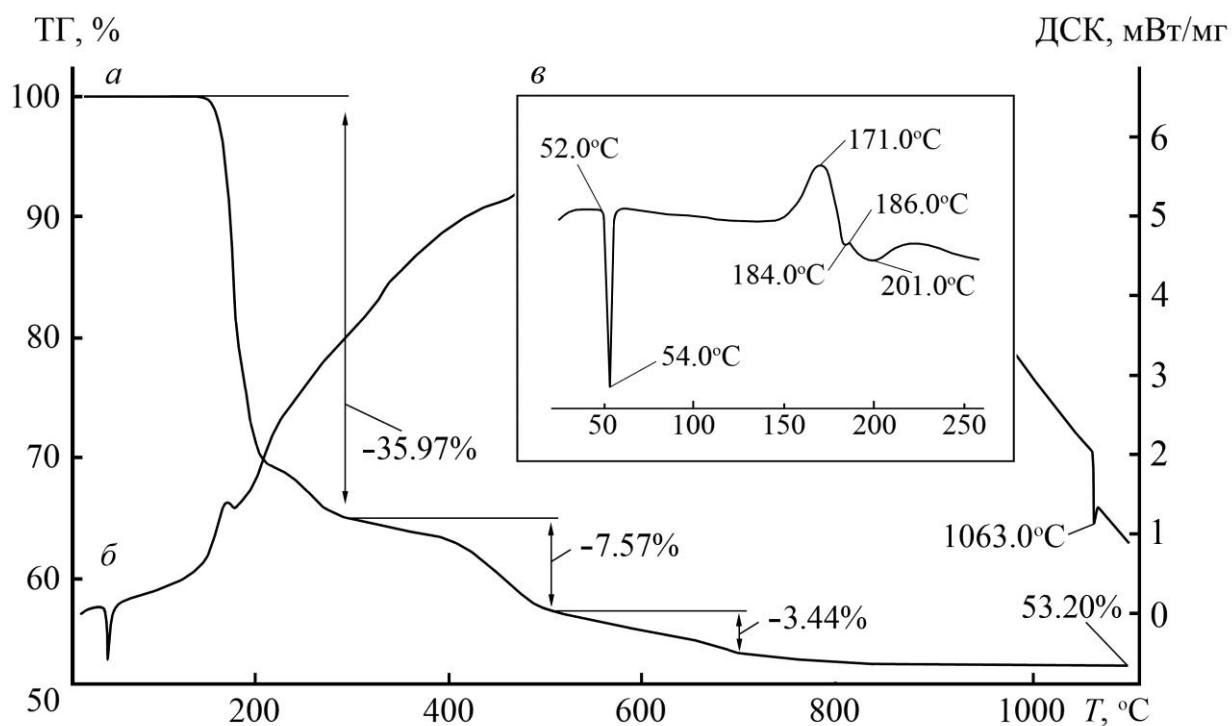


Рисунок 27 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б, в) комплекса VI. Низкотемпературный участок ДСК при съемке в алюминиевом тигле (в)

Таким образом, в главе III были исследованы диалкилдитиофосфатные комплексы платины(II), цинка(II), таллия(I) и золота(I), в которых лиганды выполняют различные структурные функции – бидентатно-терминальную, бидентатно-мостиковую и терминально-мостиковую, соответственно. По данным трех независимых методов: MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) спектроскопии, РСА и термографии исследовано строение, спектральные и термические свойства. Из полных MAS ЯМР спектров произведен расчет параметров анизотропии хим. сдвига ^{31}P : δ_{aniso} и η .

По результатам исследования, изложенным в главе III, можно сделать следующие выводы:

1. Дитиофосфатные лиганды в комплексах платины состава $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]$, ($\text{R} = \textit{sec}\text{-C}_4\text{H}_9$; $\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9$) по данным РСА и MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) спектроскопии проявляют структурную эквивалентность и координированы к комплексообразователю анизобидентатно-терминально. Структурные положения атомов фосфора в составе лигандов характеризуются преимущественно ромбическим тензором хим. сдвига ^{31}P ($\eta = 0.89$ и 0.73 для I и II, соответственно). Тензор хим. сдвига ^{195}Pt для соединения II близок к аксиально-симметричному (для случая $\delta_{zz} > \delta_{xx}, \delta_{yy}$), что указывает на вхождение платины в состав плоско-квадратных хромофоров $[\text{PtS}_4]$. Установлено, что для II электронное экранирование ядра платины в направлении перпендикулярном плоскости хромофора $[\text{PtS}_4]$ заметно выше, чем для куперита.

2. Термическая деструкция комплексов платины протекает в этапа с образованием в качестве промежуточного продукта бис-(дитио-мета-фосфато)платины(II), $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{PO})_2]$. Основным конечным продуктом термолиза является восстановленная металлическая платина.

3. Тетраядерный O,O'-ди-*изо*-пропилдитиофосфатный комплекс цинка состава $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$ включает по данным РСА шесть структурно неэквивалентных Dtrh лигандов, которые попарно объединяют атомы цинка, выполняя мостиковую функцию.Metalлоостов молекулы характеризуется тетраэдрическим строением и включает μ_4 -атом кислорода. На основании пара-

метров анизотропии хим. сдвига ^{31}P , δ_{aniso} и η , произведено отнесение резонансных сигналов ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора в разрешенной молекулярной структуре $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$.

4. Установлено существование полиядерного $\text{O, O}'$ -ди-цикло-гексилдитиофосфатного комплекса таллия(I), $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$ в виде двух кристаллических модификаций (IVa и IVb), которые сравнительно изучены по данным ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе. Полученные для $\text{O, O}'$ -ди-цикло-гексилдитиофосфатных групп (в составе обеих модификаций) данные свидетельствуют о тензорах хим. сдвига ^{31}P промежуточных между ромбическими и аксиально-симметричными. Методом РСА для IVb установлена полиядерная структура цепочечного типа, в основе которой лежат два типа структурно-неэквивалентных нецентросимметричных би-ядерных молекул $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$, чередующихся по длине цепей. На основании данных MAS ЯМР (^{31}P) и РСА для всех DtpH лигандов установлен терминально- μ_3 -мостиковый способ координации.

5. Препаративно выделены новые кристаллические 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) полимерного строения, охарактеризованные методами MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) и РСА. В каждом соединении основной структурной единицей является нецентросимметричная би-ядерная молекула в которой атомы золота связаны двумя мостиковыми лигандами DtpH и внутримолекулярными аурофильными связями $\text{Au}\cdots\text{Au}$. Супрамолекулярная самоорганизация комплексов идет при участии межмолекулярных аурофильных связей $\text{Au}\cdots\text{Au}$, в результате чего соседние би-ядерные молекулы с различной пространственной ориентацией объединяются в полимерные цепи. Установлен характер протекания термической деструкции комплексов V и VI с восстановленным металлическим золотом в качестве конечного продукта.

6. Из анализа значений δ_{aniso} и η выявлен различный характер анизотропии хим. сдвига ^{31}P $\text{O, O}'$ -диалкилдитиофосфатных лигандов, выполняющих в составе комплексов платины, никеля, цинка, кадмия, свинца, таллия(I), золота(I) бидентатно-терминальную, бидентатно-мостиковую или терми-

нально-мостиковую структурные функции, что позволяет проводить корректное отнесение сигналов ЯМР ^{31}P к структурным положениям атомов фосфора в молекулярных структурах дитиофосфатных комплексов. Установлено, что вне зависимости от химической природы комплексообразователя, δ_{aniso} мостиковых лигандов всегда имеет отрицательный знак, то есть направленность MAS ЯМР спектров определяется условием $\delta_{zz} < \delta_{yy}, \delta_{xx}$. При этом в области отрицательных значений δ_{aniso} существует зависимость δ_{aniso} от величины валентного угла S–P–S: большему углу S–P–S соответствует большее значение $|\delta_{aniso}|$.

ГЛАВА IV

ПОЛИЯДЕРНЫЕ И ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С ДИТИОКАРБАМАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

IV.1 Гетерополиядерные комплексы переходных металлов в магнитноразбавленных системах дитиокарбаматов меди(II) типа Cu(II)/M(II)–Dtc (где M = Zn, Cd, Hg)

Широко применяющийся в спектроскопии ЭПР методический прием магнитного разбавления парамагнитных комплексов первоначально имел своей единственной целью улучшение разрешенности экспериментальных спектров. Однако позднее выяснилось, что получаемая в этом случае информация отражает структурное состояние не только парамагнитных молекул, но, с той или иной степенью адекватности, и комплекса диамагнитной матрицы. С этой точки зрения прием магнитного разбавления может рассматриваться как частный случай метода спин-зонда.

Однако существует еще и чисто химический аспект – возможность химического взаимодействия между парамагнитным компонентом и диамагнитной матрицей. В этом случае в исследуемых системах следует ожидать образования гетерополиядерных комплексов, без учета которых полная и корректная интерпретация экспериментальных данных представляется совершенно невозможной.

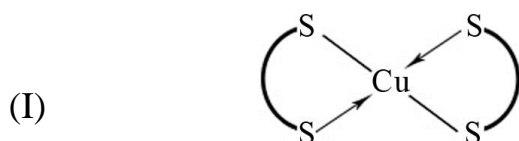
IV.1.1 Структурная организация магнитноразбавленных систем комплексов меди(II) с дибутил- и циклическими дитиокарбаматными лигандами по данным спектроскопии ЭПР

Магнитноразбавленные системы дитиокарбаматных комплексов меди(II) типа [Cu(II)/M(II)–Dtc] (где M = Zn, Cd, Hg; Dtc – пентаметилен- (PmDtc), гексаметилен- (HmDtc), морфолин- (MfDtc) или дибутилдитиокарбаматный (BDtc) лиганды) представляют интерес в связи со своей структурной неустойчивостью. Она проявляется с течением времени в спонтанной структурной реорганизации образцов на молекулярном и надмолекулярном уровне, а также при

изменении температурных условий, механических воздействиях и т.д. [157, 158]. Причиной протекающих процессов может являться образование лабильных гетерополиядерных комплексов.

Исследование методом спектроскопии ЭПР магнитноразбавленных систем дитиокарбаматных комплексов позволило установить [281–286], что в случае дибутилдитиокарбаматного и циклических дитиокарбаматных лигандов медь в составе исследуемых образцов одновременно представлена двумя или даже тремя структурно- и магнитно-неэквивалентными центрами (таблица 11, рисунки 28, 29). Но поскольку вариации содержания меди в образцах не приводят к изменению числа структурно-неэквивалентных положений, можно сделать вывод об изоморфном характере вхождения меди в состав диамагнитных комплексов. То есть, атомы меди замещают в кристаллической решетке диамагнитной матрицы атомы цинка, кадмия или ртути и не внедряются в межузловые положения. Это обстоятельство является прямым свидетельством структурной неоднородности магнитноразбавленных систем данного типа.

Совокупность параметров ЭПР (таблица 11) и характер экспериментальных спектров [281] однозначно указывают, что одно из структурных состояний меди – **(I)** во всех исследованных магнитноразбавленных системах обусловлено мономерным плоско-квадратным комплексом состава $\text{Cu}(\text{Dtc})_2$ (со слабо возмущенной структурой):



Возмущение геометрии координационного полиэдра меди(II) в основном связано с ангармоническими тепловыми колебаниями образующих его атомов [55].

Параметры ЭПР второго структурного состояния **(II)** необходимо связать с координационными полиэдрами меди(II), имеющими неплоскостное строение: искаженное квадратно-пирамидальное, тригонально-бипирамидальное или тетраэдрическое. Вопросы идентификации типа геометрии координационных полиэдров комплексообразователя в дитиокарбаматных комплексах на базе данных ЭПР подробно рассматривались в работах [55, 154, 155, 157–159]. На основании

Таблица 11 – 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 изотопов меди ⁶³Cu/⁶⁵Cu.

** Данные работы [173] 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).

анализа, проведенного в литературном обзоре можно отметить, что каждому типу геометрии объективно соответствует своя совокупность характерных спектральных особенностей и параметров ЭПР. При этом стабилизация координационных полиэдров неплоскостного строения достигается в составе гетеробиядерных комплексов типа CuM(Dtc)₄. Возможность образования гетероядерных димеров обусловлена значительным структурным подобием молекулярной структуры соответственных дитиокарбаматов меди [111, 112, 115], с одной стороны, и цинка, кадмия и ртути [56, 57, 65, 287] – с другой. (В некоторых же случаях имеет место полная изоструктурность). Дитиокарбаматы этих металлов образуют димеры, в которых два лиганда выполняют мостиковую функцию, а два других координированы бидентатно к каждому из комплексо-

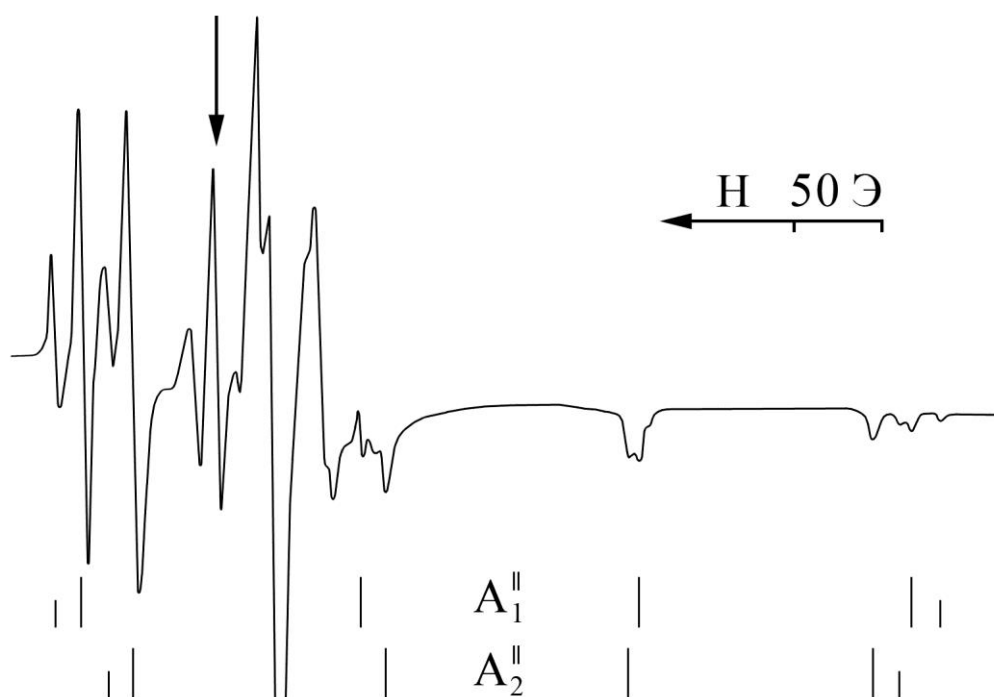


Рисунок 28 – Спектр ЭПР магнитноразбавленной системы [Cu(II)/Cd–MfDtc], полученной осаждением из раствора (Cu : Cd = 1 : 1000)

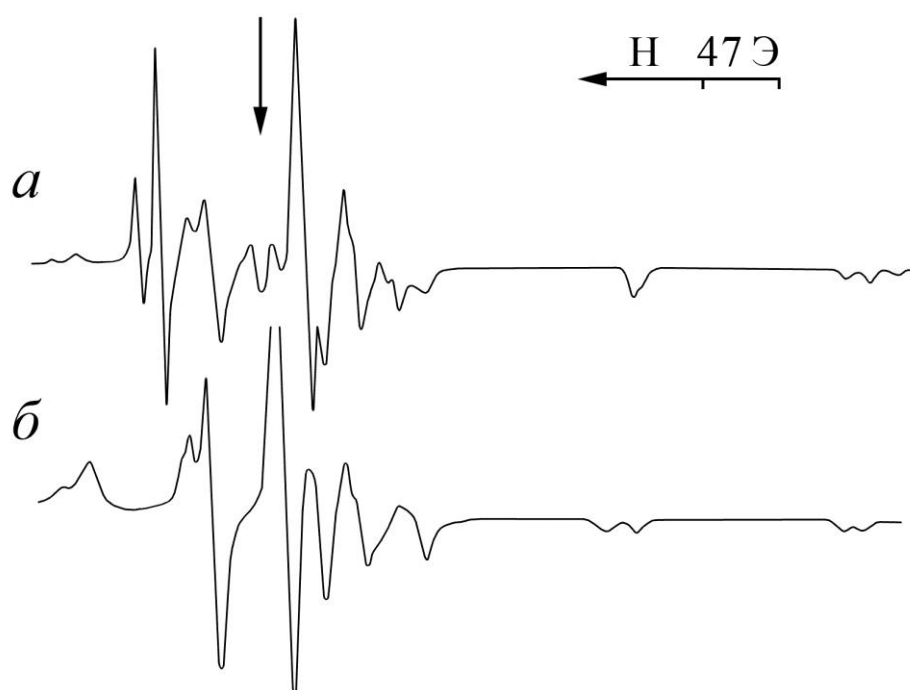
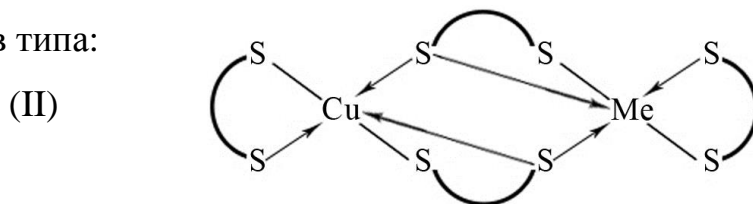


Рисунок 29 – Спектры ЭПР магнитноразбавленной системы [Cu(II)/Cd–PmDtc]:
 а) образец получен осаждением из раствора (Cu : Cd = 1 : 1000);
 б) вид спектра после структурной реорганизации образца, проведенной путем кратковременного нагревания до температуры плавления и кристаллизации при комнатной температуре

образователей. Координационные полиэдры металлов могут быть аппроксимированы квадратной пирамидой с тетраэдрически искаженным основанием [56, 57, 65, 111, 112, 287]. В пределе искажения координационный полиэдр представляет собой тригональную бипирамиду с неэквивалентными аксиальными связями Me–S [57, 111] или тетраэдр [115]. Поэтому совместное осаждение меди и цинка, кадмия или ртути при получении магнитноразбавленных систем типа Cu(II)/Me(II)–Dtc обязательно приводит к образованию гетеробиядерных комплексов типа:



Присутствие в образцах рассматриваемых магнитноразбавленных систем двух этих структурных типов объективно отражает способность дитиокарбаматов вышеперечисленных металлов к существованию как в мономерной, так и в димерной формах [111, 287].

Рассмотрим природу структурных состояний меди(II) третьего типа (III). Ясно, что в двух первых случаях атом меди вполне адекватно отражает особенности молекулярного строения диамагнитных матриц: в первом случае том меди зондирует фазу мономерных плоско-квадратных комплексов состава $[M(Dtc)_2]$. Во втором – фазу димерных молекул состава $[M_2(Dtc)_4]$. 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.

Сравнительный анализ экспериментальных данных (табл. 11) для структурных состояний III и аксиальных аддуктов бис-(диэтилдитиокарбамато)меди(II) с серосодержащими донорными основаниями [173] позволяет, с одной стороны, отметить качественное подобие спектров ЭПР – случай аксиальной симметрии. А с другой – почти полной совпадением параметров: $g^{\parallel} = 2.098 \pm 0.005$; $A^{\parallel}_{Cu} = \sim 152/162 \pm 2$ Э; $g^{\perp} = 2.030 \pm 0.002$; $A^{\perp}_{Cu} = 36 \pm 4$ Э. Отсюда следует, что координационный полиэдр меди в структурном состоянии III имеет квадратно-пирамидальное строение. (Некоторая вариация параметров ЭПР, по-

видимому, обусловлена различием в прочности аксиальных связей Cu–S. Это характерно и для самих аксиальных аддуктов, полученных с различными серо-содержащими донорными основаниями (таблица 11)).

Наиболее важной характерной особенностью обсуждаемых магнитноразбавленных систем является одновременное присутствие в образцах мономерных и димерных дитиокарбаматных комплексов. Поэтому, для выяснения природы структурных состояний III, были получены и исследованы магнитноразбавленные системы типа Cu(II)/[Ni(II)–M(II)–Dtc] (где M = Zn, Cd, Hg), моделирующие эту ситуацию [288]. Для исследования были использованы ЭПР, порошковая рентгенография и ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе на ядрах ^{13}C и ^{15}N (при естественном содержании изотопов).

IV.1.2 Получение и исследование строения магнитноразбавленных систем типа [Ni(II)–M(II)–Dtc] (где M = Zn, Cd, Hg), моделирующих структурную неоднородность

Получение модельных магнитноразбавленных систем типа Cu(II)/[Ni(II)–M(II)–Dtc] (где M = Zn, Cd, Hg) проводили совместным осаждением из водных растворов катионов никеля(II) и цинка(II), кадмия(II) или ртути(II) растворами диметил- (MDtc) или диэтилдитиокарбамата (EDtc) натрия. Были получены серии модельных систем с соотношениями Ni:M в диапазоне 1:49 ÷ 49:1. При этом соотношение Cu:(Ni + M) во всех образцах задавалось равным 1:1000.

Соосаждались дитиокарбаматные комплексы, принципиально различающиеся типом молекулярной структуры. По данным рентгеноструктурных исследований известно [35–45], что для дитиокарбаматов никеля(II) – [Ni(Dtc)₂] характерно мономерное плоско-квадратное строение. Тогда как дитиокарбаматные комплексы цинка [56–60, 62–66], кадмия [75–85] и ртути(II) [94, 96, 99, 100] (равно как и меди(II) [107–115]) имеют димерное строение – [M₂(Dtc)₄] с квадратно-пирамидальным, тригонально-бипирамидальным или тетраэдрическим строением координационных полиэдров комплексообразователей.

Таким образом, в магнитноразбавленных модельных системах типа

$\text{Cu(II)/[Ni(II)-M(II)-Dtc]}$ изначально на молекулярном уровне задавалась структурная неоднородность, поскольку одновременно возможна реализация двух сильно отличающихся типов молекулярной структуры: $[\text{Ni}(\text{Dtc})_2]$ и $[\text{M}_2(\text{Dtc})_4]$. При этом удобство моделей заключалось в том, что можно достаточно просто количественно задавать соотношение мономерной и димерной форм комплексов.

IV.1.2.1 ЭПР спектроскопическое исследование модельных систем

При рассмотрении спектра ЭПР магнитноразбавленной модельной системы $[\text{Cu(II)/Ni(II)-Zn(II)-EDtc}]$ (рисунок 30), полученной совместным осаждением катионов никеля(II), цинка(II) и меди(II) при соотношении $\text{Ni:Zn} = 1:9$, необходимо отметить, что медь(II) присутствует в трех магнитно- и структурно-неэквивалентных положениях. Точно так же, как и в составе моделируемых систем. Поэтому можно констатировать, что с точки зрения спектроскопии ЭПР полученные модельные системы вполне адекватно отражают особенности структурной организации моделируемых объектов.

Относительная интенсивность в спектрах ЭПР компонент СТС от каждого из структурных состояний меди(II) определяется только двумя факторами: соотношением Ni:M и способом получения образцов. Параметры ЭПР трех магнитно- и структурно-неэквивалентных положений меди(II) (приведены в таблице 12) для каждой модельной системы являются постоянными. Параметры ЭПР двух положений соответствуют представлению о нахождении меди(II) в решетке дитиокарбаматных комплексов никеля(II) и цинка(II) (кадмия(II) или ртути(II)). Параметры третьего являются примерно промежуточными между двумя основными. Это означает, что в модельных магнитноразбавленных системах реализуются координационные полиэдры металлов не только двух основных структурных типов, но и новый структурный тип, не присущий ни $[\text{Cu/Ni}(\text{Dtc})_2]$, ни $[\text{Cu/M}_2(\text{Dtc})_4]$. Сопоставление параметров ЭПР, рассчитанных для промежуточного структурного и магнитного состояния меди(II), с таковыми для квадратно-пирамидальных аддуктов бис-(диэтилдитиокарбамато)-меди(II) с серосодержащими донорными основаниями [173], позволяет уверен-

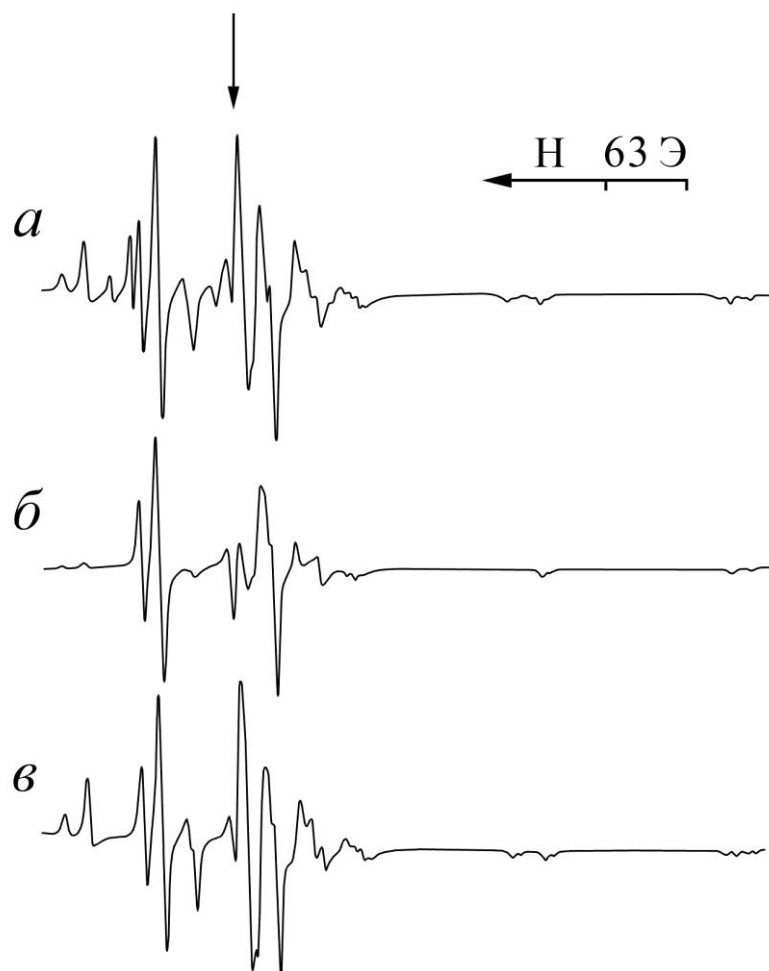


Рисунок 30 – Спектры ЭПР: *a*) модельной системы $[\text{Cu(II)/Ni(II)-Zn(II)-EDtc}]$; *б*), *в*) механических смесей $[\text{Cu/Ni(EDtc)}_2]$ и $[\text{Cu/Zn}_2(\text{EDtc})_4]$;
Соотношение $\text{Ni} : \text{Zn} = 1 : 9$ (*a*, *б*) и $\text{Ni} : \text{Zn} = 1 : 1$ (*в*)

Таблица 12 – Параметры ЭПР координационных соединений меди(II) в модельных магнитноразбавленных системах типа [Cu(II)/Ni(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(MDtc) ₂]	162/173	2.084	43	2.025	39	2.020	I	Квадрат
[CuZn(MDtc) ₄]	137/146	1.107	20	2.029	20	2.029	II	Тетраэдр
[CuZn ₂ (MDtc) ₆]	152/162	2.089	37	2.027	37	2.027	III	ТП
[Cu/Ni(EDtc) ₂]	162/173	2.084	43	2.025	39	2.020	I	Квадрат
[CuZn(EDtc) ₄]	147/158	2.107	29	2.033	6.5	2.023	II	ТБП
[CuZn ₂ (EDtc) ₆]	154/165	2.098	36	2.029	36	2.029	III	ТП
[CuM(EDtc) ₄] (M = Cd, Hg)	150/160	2.103	29	2.030	29	2.030	II	ТП
[CuCd ₂ (EDtc) ₆]	155/166	2.097	34	2.027	34	2.027	III	ТП
[CuHg ₂ (EDtc) ₆]	153/164	2.097	34	2.027	34	2.027	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 изотопов меди ⁶³Cu/⁶⁵Cu.

** Данные работы [173] для тетрагонально-пирамидальных аддуктов бис-(диэтилдитиокарбамато)меди(II) с аксиальной координацией серосодержащих донорных оснований.

но утверждать, что в случае промежуточных форм имеют место координационные полиэдры меди(II) квадратно-пирамидального строения. (Меньшие значения g-факторов в параллельной ориентации, вероятно, обусловлены менее прочными связями Cu–S в аксиальном положении).

При решении вопроса о природе координационных полиэдров с промежуточной геометрией полезным оказался сравнительный анализ спектров ЭПР модельных систем типа [Cu(II)/Ni(II)–Zn(II)–EDtc] (где Ni:Zn = 1:9) и механических смесей {10% [Cu/Ni(Dtc)₂] + 90% [Cu/Zn₂(Dtc)₄]} (рисунки 30а, б). Несмотря на то, что в обоих случаях соотношение Ni:Zn = 1:9, в случае модельных систем интенсивность компонент спектра от атомов меди, отражающих наличие мономерных плоско-квадратных молекул, неадекватна 10% содержанию комплекса никеля(II). Соотношение интенсивностей сигналов ЭПР от основных форм комплексов в модельных системах [Cu(II)/Ni(II)–M(II)–Dtc] (где Ni:M = 1:9) примерно такое же, как и в случае механической смеси {50% [Cu/Ni(Dtc)₂] + 50%

$[\text{Cu}/\text{Zn}_2(\text{Dtc})_4]$ (рисунок 30*в*). Подобная ситуация возможна только при переходе части атомов цинка, кадмия или ртути в составе модельных систем в нехарактерные для дитиокарбаматов этих металлов мономерные плоско-квадратные комплексы состава $[\text{M}(\text{Dtc})_2]$. Таким образом, присутствие в исследуемых магнитноразбавленных системах всего лишь 10% катионов никеля(II) позволяет перевести более половины катионов цинка, кадмия или ртути в мономерные плоско-квадратные комплексы. При повышении в модельных магнитноразбавленных системах соотношения Ni:M до 1:1 наблюдается практически полный переход (рисунок 31*а*). (Интересно отметить, что соосаждение равных мольных количеств дитиокарбаматов двух металлов, характеризующихся различными типами молекулярной структуры, приводит к реализации только одного из них). При этом никель(II), играя роль разбавителя, препятствует формированию димерных молекул типа $[\text{M}_2(\text{Dtc})_4]$. Однако присутствие дитиокарбаматных комплексов никеля(II) в модельных системах не только приводит к образованию мономерных плоско-квадратных молекул $[\text{M}(\text{Dtc})_2]$, но и стабилизирует их.

Следующим важным обстоятельством, на которое необходимо обратить внимание, является тесная взаимозависимость между димерной и «промежуточной» формами комплексов. Уменьшение интенсивности компонент СТС от $[\text{CuM}(\text{Dtc})_4]$, отражающих наличие димерных молекул $[\text{M}_2(\text{Dtc})_4]$, всегда ведет к симбатному падению интенсивности компонент и от «промежуточной» формы, вплоть до полного одновременного исчезновения (рисунок 31*а*). Поэтому логично было предположить, что «промежуточная» форма комплексов представляет собой мономерные молекулы состава $[\text{M}(\text{Dtc})_2]$, находящиеся в неизоморфном окружении димерных молекул $[\text{M}_2(\text{Dtc})_4]$.

Отметим, что молекулы $[\text{Ni}(\text{Dtc})_2]$ и $[\text{M}(\text{Dtc})_2]$, образующие фазу мономерных дитиокарбаматных комплексов плоско-квадратного строения, в ЭПР спектральном отношении не отличимы. При одновременном присутствии в составе образцов и мономерных и димерных молекул создаются возможности для различных вариантов структурной самоорганизации образцов на надмолекулярном уровне. От фазовой микрогетерогенности, когда образец построен из локальных

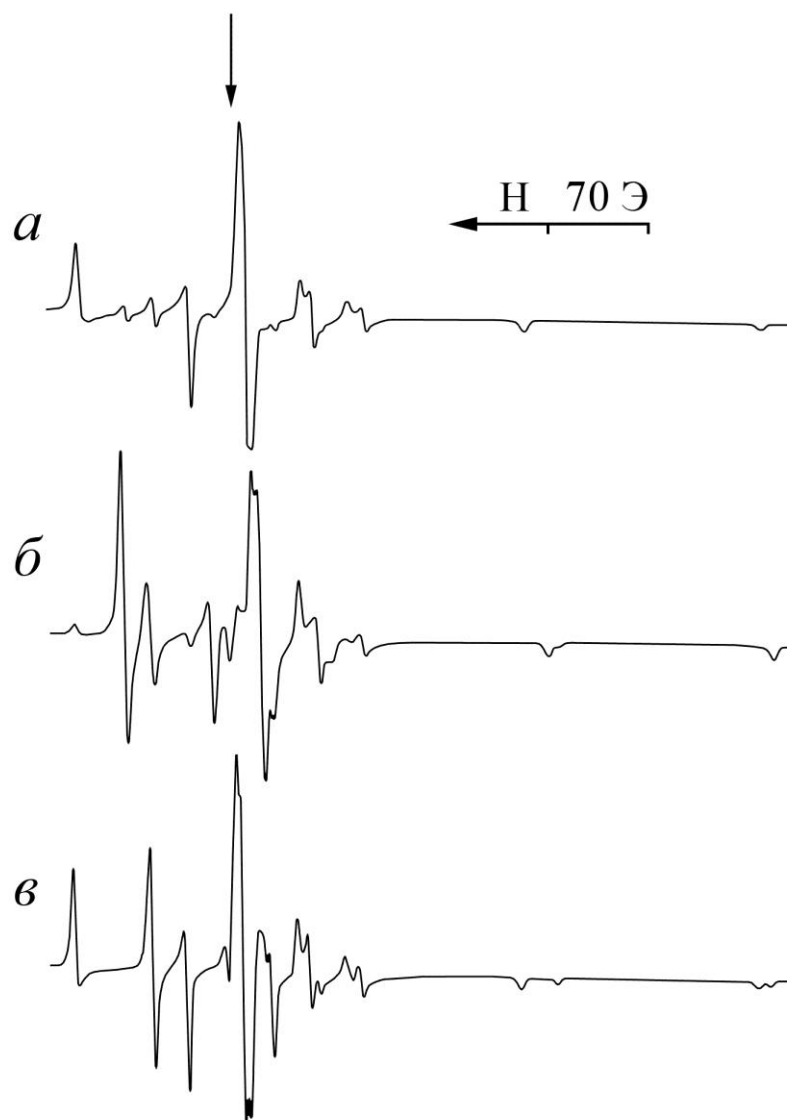
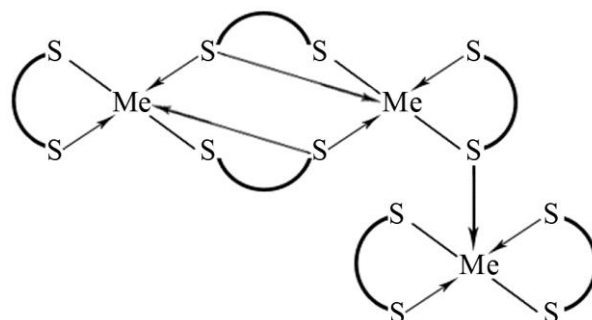


Рисунок 31 – Спектры ЭПР модельных систем типа $[\text{}^{63}\text{Cu(II)/Ni(II)-Zn(II)-EDtc}]$: а) преобладают мономерные $[\text{M(EDtc)}_2]$ формы комплексов; б) доминируют полиядерные формы $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4] \cdot n[\text{Ni(EDtc)}_2]$; и механической смеси $[\text{Ni(EDtc)}_2] + [\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$ (в). Во всех случаях $\text{Ni} : \text{Zn} = 1 : 1$ и ${}^{63}\text{Cu} : \text{M} = 1 : 1000$

пространственно протяженных областей однородных по молекулярному составу (то есть структурная неоднородность существует как на молекулярном, так и на фазовом уровне), до равномерного распределения по объему образцов и мономерных и димерных молекул (когда фазовая микрогетерогенность отсутствует). В последнем случае невозмущенное плоско-квадратное строение мономерных комплексов не может быть реализовано по следующим причинам:

1. неизоморфный характер молекулярного окружения (окружение димерных молекул комплексов с неплоскостным строением координационных полиэдров);
2. не полная координационная насыщенность меди в плоско-квадратных комплексах в сочетании с высокой пластичностью внутренней координационной сферы.

Поэтому плоско-квадратный хромофор $[MS_4]$ достраивается до квадратно-пирамидального $[MS_5]$ за счет дополнительной координации в аксиальное положение одного из атомов серы соседней димерной молекулы. При этом присоединений мономерной молекулы $[M(Dtc)_2]$ к гетероядерному димеру $[CuM(Dtc)_4]$ не приводит к искажению геометрии димерной молекулы, в отличие от молекул мономерных, так как их параметры ЭПР остаются неизменными. Рассматриваемая ситуация соответствует образованию трехъядерных комплексов состава $[M_2(Dtc)_4 \cdot M(Dtc)_2]$ типа межмолекулярных ассоциатов, в которых можно выделить «мономерную» и «димерную» части:



В исследуемые образцы медь вводилась в соотношении $Cu:M = 1:1000$. Поэтому в рассматриваемое трехъядерное образование может входить только один атом меди: в состав «мономерной» или «димерной» части. При среднестатистическом распределении по объему исследуемых образцов атомы меди замещают 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. Вторая ситуация (рисунок 29а) уже не столь тривиальна. Поскольку понятно, что в этих случаях на каждую димерную молекулу будет приходиться большее количество мономерных молекул. А это означает, что в координации одновременно может принимать участие несколько атомов серы димерной молекулы. Наблюдаемое соотношение интенсивностей обсуждаемых компонент СТС является характеристикой, усредненной по всем молекулам образца. (Поскольку в различных образцах оно изменяется не дискретно, а может принимать любые промежуточные значения от 2:1 до 1:2). В этом случае в образцах одновременно присутствуют полиядерные образования $[M_2(Dtc)_4 \cdot nM(Dtc)_2]$ с различными значениями n . Причем, трехядерные комплексы $[M_2(Dtc)_4 \cdot Cu(Dtc)_2]$ и соответствующие полиядерные, различаются лишь соотношением интенсивностей обсуждаемых компонент СТС. Поэтому экспериментальные данные для структурного соединения III, приведенные в таблице 12, в равной степени относятся ко всем комплексам этого типа.

Эмпирически было установлено, что образцы модельных систем, практически целиком построенные из полиядерных образований (рисунок 31б), наиболее успешно могут быть получены, когда и осаждение и окончательное созревание смешанных дитиокарбаматов никеля-цинка (-кадмия, -ртути; Ni:M = 1:1) проводят при ~90 °С.

IV.1.2.2 Данные порошковой рентгенографии и ЯМР ^{13}C и ^{15}N спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе

Для получения дополнительной структурной информации о гетерополиядерных комплексах в составе модельных систем, они были параллельно изучены двумя другими независимыми методами исследования: порошковой рентгенографии и MAS ЯМР спектроскопии на ядрах ^{13}C и ^{15}N .

На рисунке 32 приведены порошковые дифрактограммы комплексов со-

става $[\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$ – *a*, $[\text{M}_2(\text{EDtc})_4]$ – *б* и модельных систем типа $[\text{Cu}(\text{II})/\text{Ni}(\text{II})-\text{Zn}(\text{II})-\text{EDtc}]$, состоящих по данным ЭПР преимущественно из мономерных плоско-квадратных $[\text{M}(\text{EDtc})_2]$ – *в* или гетерополиядерных комплексов $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4 \cdot n\text{M}(\text{EDtc})_2]$ – *г*. (Интенсивный рефлекс при значении $2\Theta = 28.4^\circ$ обусловлен кремниевым стандартом). Хотя в обсуждаемых модельных системах отношение $\text{Ni}:\text{Zn} = 1:1$, сравнительный анализ позволяет видеть (рисунок 32*г*), что наиболее интенсивный рефлекс мономерного плоско-квадратного *бис*-(диэтилдитиокарбамато)никеля(II) при $2\Theta = 11.0^\circ$ в дифрактограмме *г* не наблюдается. То есть в составе модельной системы, состоящей преимущественно из гетерополиядерных комплексов, мономерный плоско-квадратный $[\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$ также отсутствует. Напротив, дифрактограмма модельной системы, состоящей из молекул $\text{M}(\text{EDtc})_2$, характеризуется наличием двух высокоинтенсивных перекрывающихся рефлексов при $2\Theta = 11.0^\circ$, обусловленных, по видимому, $[\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{EDtc})_2]$. Таким образом, данные порошковой рентгенографии и спектроскопии ЭПР полностью согласуются.

В спектре ЯМР ^{13}C поликристаллического образца *бис*-(диэтилдитиокарбамато)никеля(II) наблюдаются три сигнала, интегральные интенсивности которых относятся как $\sim 2:2:1$ (рисунок 33*а*). В соответствии со значениями хим. сдвигов (таблица 13) и данными работы [289] они отнесены к структурным положениям ^{13}C в составе метильных, метиленовых и дитиокарбаматных групп. Дополнительное асимметричное расщепление сигналов метиленовой и дитиокарбаматной групп (85 и 70 Гц, соответственно) – результат неполного подавления диполь-дипольных взаимодействий между ядром ^{13}C и квадрупольным ядром ^{14}N ($I = 1$) в экспериментальных условиях вращения [290, 291]. На рисунке 33*а'* для комплекса никеля(II) приведен экспериментальный ЯМР ^{15}N спектр, который так же, как и спектр ЯМР на ядрах ^{13}C , отражает структурную эквивалентность лигандов в составе молекулы комплекса. Этот вывод полностью согласуется с данными РСА о мономерной centrosymmetric молекуле $[\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$ с двумя структурно-эквивалентными хелатными дитиокарбаматными лигандами [36].

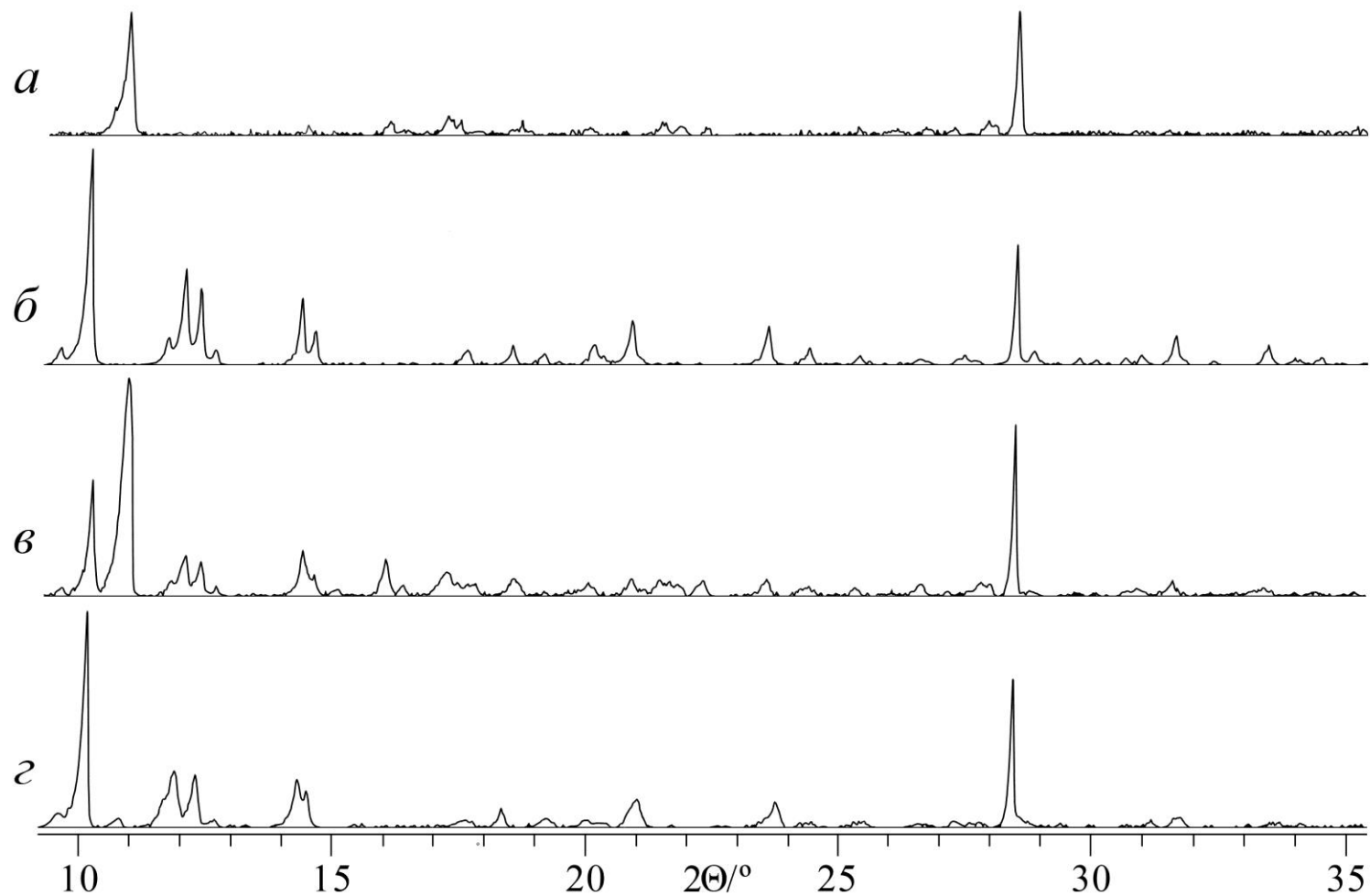


Рисунок 32 – Порошковые рентгенограммы: *a*) $[\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$; *б*) $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$; *в*), *з*) модельных систем типа $[\text{Ni}(\text{II})\text{--Zn}(\text{II})\text{--EDtc}]$ в условиях преобладания мономерных (*в*) и полиядерных (*з*) форм комплексов

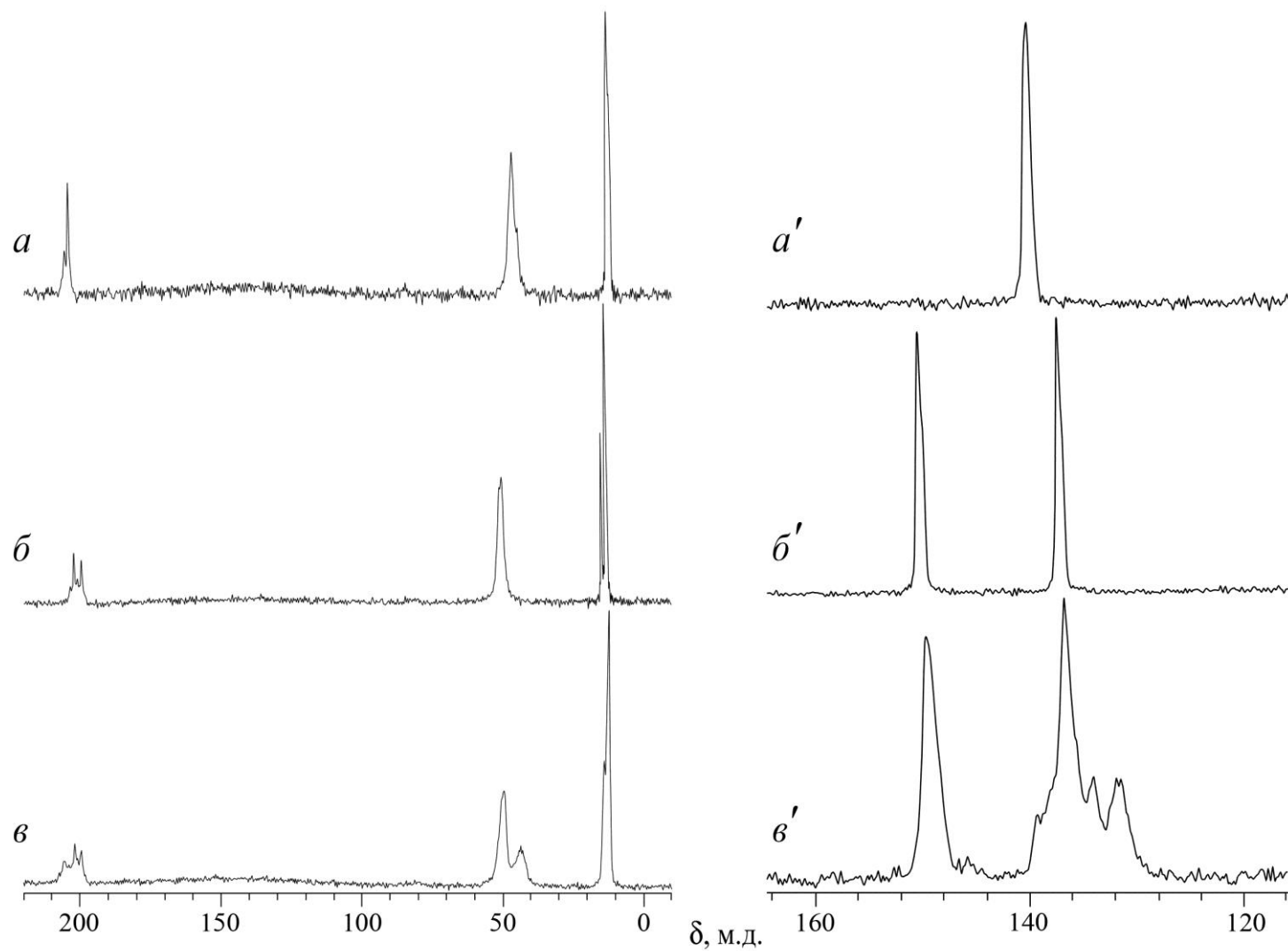
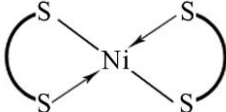
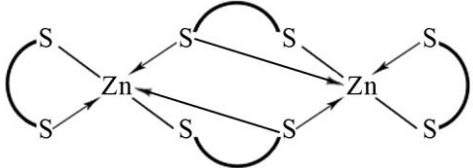
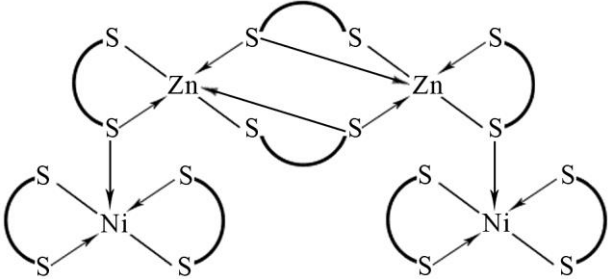


Рисунок 33 – Спектры ЯМР ^{13}C (a , b , v) и ^{15}N (a' , b' , v') поликристаллических комплексов состава: $[\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$ (a , a'); $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$ (b , b'); $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4 \cdot n\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$ в составе модельной системы $[\text{Ni}(\text{II})\text{--Zn}(\text{II})\text{--EDtc}]$ ($\text{Ni}:\text{Zn} = 1:1$) (v , v')

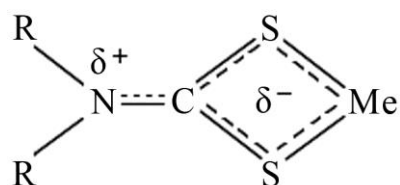
Таблица 13 – ^{13}C и ^{15}N химические сдвиги диэтилдитиокарбаматных комплексов относительно TMS и NH_4Cl

Комплекс	Химические сдвиги, м.д.			
	=NC(S)S	-CH ₂ -	-CH ₃	=N-
	204.2(70)*	46.2(85)*	12.8	139.4
	202.1(72)* 199.5(70)*	49.7 50.6	12.7 14.5	136.8 (терминальные) 149.8 (мостиковые)
	201.8 199.5 205.8(82)*	50.4 50.4 43.9	12.4 14.5 12.4	136.5 (терминальные) 149.5 (мостиковые) 131.6, 133.9
NaEDtc [289]	206.4	49.5	12.3	139.0

* ^{13}C - ^{14}N расщепление (в Гц)

На рисунках 33б, б', соответственно, приведены ЯМР ^{13}C и ^{15}N спектры биядерного диэтилдитиокарбаматного комплекса цинка(II). Нетрудно видеть, что каждый из трех ^{13}C сигналов (от метильных, метиленовых и дитиокарбаматных групп) и ^{15}N сигнал представлены в экспериментальных спектрах двумя резонансами (1:1), что свидетельствует о неэквивалентности дитиокарбаматных лигандов в структуре комплекса цинка. Действительно, по данным РСА [56] дитиокарбаматные лиганды в составе $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$ выполняют различные структурные функции. Каждый из двух терминальных лигандов бидентатно координирует к одному атому цинка, образуя четырехчленный хелатный металлоцикл (как это имеет место в обсуждаемом выше комплексе никеля). Два другие являются мостиковыми, координируя одновременно к двум атомам металла и образуя совместно протяженный восьмичленный металлоцикл.

Несмотря на очевидное различие в структурных функциях лигандов, для точного отнесения сигналов ЯМР ^{13}C и ^{15}N рассмотрим длины связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ в комплексах никеля и цинка. По данным РСА в составе практически всех известных комплексов переходных металлов дитиокарбаматная группа имеет плоскостное строение, что является следствием значительного вклада двоевязанности в формально одинарную связь. Этот вклад изменяется от относительно небольших значений для ионных соединений [292, 293], до существенных – для преимущественно ковалентных комплексов [36–46, 56–66, 75–85, 95–100]. По этой причине в последнем случае на атоме азота будет локализован значительный избыточный положительный заряд δ^+ . Численно равный ему и противоположный по знаку δ^- делокализован по четырехчленному металлоциклу CS_2M :



Очевидно, что примешивание sp^2 - к sp^3 -гибридному состоянию атома азота в дитиокарбаматных лигандах одновременно приводит к уменьшению длины связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ и степени электронного экранирования ядра азота. Ниже приведены длины связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ и $\text{C}-\text{S}$ в ряде дитиокарбаматов по данным РСА:

Таблица 14 – Значения длины связей N–C и C–S в дитиокарбаматах

Комплекс		Длина связи, Å	
		N–C(S)S	C–S
[Ni(EDtc) ₂] [36]		1.324(3)	1.714(3), 1.715(3)
[Zn ₂ (EDtc) ₄] [56]	(терминал.)	1.340(13)	1.722(10), 1.725(10)
	(мостик.)	1.310(12)	1.723(10), 1.737(9)
[Na(EDtc)] [294]		1.339(4)	1.713(3), 1.729(3)

Сравнительный анализ приведенных данных позволяет видеть, что в наибольшей степени частично двойной характер связи N–C(S)S проявляется для мостиковых дитиокарбаматных лигандов в молекуле [Zn₂(EDtc)₄]. Это соответствует наименьшей степени экранирования ядра азота и, следовательно, наибольшему значению ¹⁵N химического сдвига ($\delta = 149.8$ м.д.). Таким образом, второй сигнал в экспериментальном ЯМР ¹⁵N спектре (рисунок 33б') необходимо отнести к терминальным лигандам ($\delta = 136.8$ м.д.).

Поскольку избыточный заряд δ^- делокализован по четырехчленному циклу CS₂Zn, наибольшую степень экранирования ядра углерода ($\delta = 199.5$ м.д.) следует отнести к структурному положению ¹³C в составе дитиокарбаматного лиганда с самой короткой связью N–C(S)S, т.е. в мостиковых лигандах димерного комплекса цинка. Поэтому второй сигнал с $\delta = 202.1$ м.д. был отнесен к терминальным лигандам. При отнесении ¹³C сигналов метиленовых и метильных групп важным представляется более высокое значение электроотрицательности азота по сравнению с углеродом. Поэтому электронная плотность во фрагменте N–CH₂ с атома углерода несколько смещается на азот. При этом степень такого смещения будет тем выше, чем больший избыточный заряд δ^+ сосредоточен на атоме азота. По этой причине ¹³C сигналы с большими хим. сдвигами ($\delta = 50.6$ и 14.5 м.д.) были отнесены, соответственно, к метиленовым и метильным группам в составе мостиковых лигандов.

Длина связи N–C(S)S в комплексе никеля имеет промежуточное значение. Следовательно, и степень примешивания sp^2 -гибридного состояния также является величиной промежуточной между таковыми для мостикового и терминального лигандов. Действительно, в полном соответствии с вышеизложенным, в

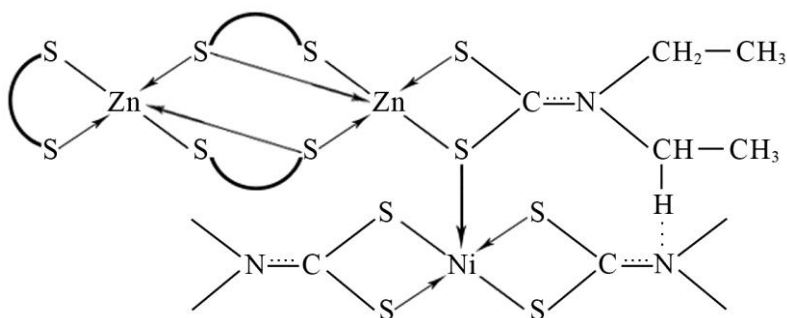
ЯМР спектре комплекса никеля ^{15}N сигнал ($\delta = 139.4$ м.д.) находится в промежутке между сигналами, характерными для дитиокарбаматных лигандов в составе $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$. Однако ^{13}C хим. сдвиг дитиокарбаматной группы комплекса никеля имеет наибольшее значение (а не промежуточное, как этого можно было бы ожидать). Для объяснения наблюдаемого «отклонения» рассмотрим влияние второго фактора, а именно длину связей C–S. Молекула комплекса никеля $[\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$ выделяется очень короткими связями C–S (таблица 14). Поэтому атомы серы, характеризующиеся довольно высокой электроотрицательностью, могут вызывать дополнительное (в сравнении с комплексом цинка) смещение электронной плотности с атома углерода дитиокарбаматной группы, то есть быть причиной дополнительного снижения степени экранирования ядра ^{13}C .

На рисунках 33*в*, *в'*, соответственно, приведены ЯМР ^{13}C и ^{15}N спектры модельной системы типа $[\text{Ni}(\text{II})\text{--Zn}(\text{II})\text{--EDtc}]$ (где Ni:Zn = 1:1), которая по данным ЭПР построена из полиядерных комплексов (рисунок 31*б*). Нетрудно видеть, что значения хим. сдвигов ^{13}C и ^{15}N (таблица 13) дитиокарбаматных лигандов в составе «димерной части» полиядерных комплексов очень близки к таковым для $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$. Однако в экспериментальных ЯМР спектрах модельной системы имеется по два новых ^{13}C и ^{15}N сигнала, которые не могут быть отнесены к индивидуальным комплексам никеля и цинка. Обсуждаемые сигналы были отнесены к атомам ^{13}C и ^{15}N дитиокарбаматной и метиленовой групп в составе плоско-квадратных молекул, в аксиальное положение которых координирован атом серы одного из терминальных лигандов биядерного комплекса цинка (таблица 13). Известно [295], что дополнительная координация электронодонорных атомов в аксиальное положение дитиокарбаматных комплексов плоско-квадратного строения ведет к уменьшению вклада двоевязанности в связь N–C(S)S и, как следствие этого, к смещению электронной плотности с атома углерода на азот. В полном соответствии с вышеизложенным, в рассматриваемом случае координация атома серы в аксиальное положение молекулы $[\text{Ni}(\text{EDtc})_2]$ ведет к возрастанию ^{13}C хим. сдвига (на 1.6. м.д.) при одновременном уменьшении ^{15}N хим. сдвига (на 6.7. м.д. в среднем) дитиокарбаматной

группы. Кроме того, уменьшение на азоте избыточного заряда δ^+ сопровождается также и уменьшением (на 2.3. м.д.) ^{13}C хим. сдвига для метиленовых групп, что отражает повышение степени экранирования ядра углерода.

Представляется важным отметить наличие двух структурно неэквивалентных положений ^{15}N ($\delta = 131.6$ и 133.9 м.д., отношение интегральных интенсивностей 1:1), обусловленных «никелевой частью» гетерополиядерного комплекса, в сравнении с единственным положением ($\delta = 139.4$ м.д.), наблюдаемым для индивидуального комплекса никеля. Попытаемся разобраться в причине этого явления. Дело в том, что молекула биядерного комплекса цинка неплоскостная: диэдральный угол между плоскостями восьми- и четырехчленного металлоциклов близок к 90° . Поэтому атомы азота двух дитиокарбаматных лигандов в составе «никелевой части» имеют несколько различное окружение со стороны «димерной части». Наиболее вероятным объяснением для обсуждаемой структурной неэквива-

лентности является образование водородной связи между одним из атомов азота и положительно поляризованным атомом водорода



CH_2 -группы терминального лиганда в составе биядерной молекулы:

Результат такого взаимодействия проявляется в возрастании величины ^{15}N хим. сдвига для данной дитиокарбаматной группы на 2.3. м.д., что свидетельствует об уменьшении степени экранирования атома азота одной из дитиокарбаматных групп (в сравнении с другой) в составе «никелевой части».

Таким образом, исследование структурно-неоднородных систем дитиокарбаматных комплексов и систем типа $[\text{Ni}(\text{II})-\text{Zn}(\text{II})-\text{EDtc}]$, моделирующих структурную неоднородность, позволяет сделать вывод о присутствии в их составе полиядерных комплексов общего состава $[\text{M}_2(\text{Dtc})_4 \cdot n\text{M}(\text{Dtc})_2]$ ($n = 1-4$). При этом установлено, что в соответствующих магнитноразбавленных системах медь(II) также образует гетерополиядерные координационные соединения,

являющиеся результатом замещения одного из атомов непарамагнитных металлов на атом меди в составе «димерной» или «мономерной» частей полиядерных комплексов.

При определении роли полиядерных образований в структурной неустойчивости исследованных систем важным представляется, что их образование приводит к понижению порядка связи в экваториальной плоскости «мономерных фрагментов» за счет образования новой связи в аксиальном положении (эффект аксиального возмущения). А с другой стороны – и к ослаблению связей M–S «димерной части» полиядерных молекул вследствие повышения КЧ атомов серы. То есть, в новых полиядерных комплексах происходит лабилизация исходных связей Cu–S и M–S или выравнивание (в известных рамках) прочности исходных и образующихся связей.

В свете полученных на модельных системах данных, рассмотрим структурную реорганизацию образцов, спонтанно протекающую с течением времени и соответствующую переходу из состояния фазовой микрогетерогенности в состояние равномерного распределения димерных и мономерных молекул и какими изменениями в экспериментальных спектрах ЭПР этот процесс сопровождается.

Первоначально в спектрах имеется две группы линий: от мономерных комплексов $[\text{Cu}(\text{Dtc})_2]$ и от димерных – типа $[\text{CuMe}(\text{Dtc})_4]$ (рисунок 29б). Начало взаимной молекулярной диффузии приводит к появлению тримерных молекул в пределах граничных областей: в спектрах появляется слабоинтенсивная группа линий с промежуточными параметрами ЭПР. По мере возрастания взаимного проникновения разнородных молекул интенсивность «промежуточной» группы линий будет возрастать, а группы линий от $[\text{Cu}(\text{Dtc})_2]$ – падать. При равномерном распределении, когда все мономерные плоско-квадратные молекулы окажутся связанными с димерами, сигнал от $[\text{Cu}(\text{Dtc})_2]$ исчезает (рисунок 28). Рассматриваемая ситуация отвечает полному переходу системы в трехядерный комплекс $[\text{M}_2(\text{Dtc})_4 \cdot \text{M}(\text{Dtc})_2]$, который характеризуется теоретическим соотношением интенсивностей сигналов ЭПР от «димерной» и «мономерной» частей равным $\sim 2:1$. Очевидно, что при меньших значениях обсуждае-

мого соотношения – $\sim 1:1$ (рисунок 29а) для системы [Cu(II)/Cd(II)–MfDtc] и $\sim 1:2$ (рисунок 28) для [Cu(II)/Cd(II)–PmDtc] – на каждую димерную молекулу в среднем будет приходиться, соответственно, две или четыре связанных мономерных молекулы.

При различного рода внешних возмущениях: температурный фактор, механические воздействия и др. наблюдается структурная реорганизация образцов. Она отражает различные варианты распада этих полиядерных образований. Так, например, при механическом истирании образцов сначала происходит понижение n до 1, а затем система полностью переходит в $[M_2(Dtc)_4]$. В предельном случае (как правило, при кратковременном нагревании образцов до температуры плавления и быстром охлаждении до 77 К) регистрируется присутствие только мономерных плоско-квадратных молекул $[M(Dtc)_2]$.

Выполненное исследование структурно-неоднородных систем дитиокарбаматных комплексов позволяет сделать следующие выводы:

1. обнаружена способность комплексов цинка, кадмия и ртути(II) с рядом дитиокарбаматных лигандов (дибутил-, пентаметилен-, гесаметилен- и морфолиндитиокарбамат-ион) к образованию мономерных плоско-квадратных, $[M(Dtc)_2]$, и димерных комплексов неплоскостного строения, $[M_2(Dtc)_4]$;

2. следствием одновременного присутствия в составе изученных образцов молекул обоих структурных типов является формирование полиядерных образований типа межмолекулярных ассоциатов общего состава $[M_2(Dtc)_4 \cdot nM(Dtc)_2]$ ($n = 1-4$);

3. в соответствующих магнитноразбавленных системах медь(II) образует гетерополиядерные соединения, являющиеся результатом замещения одного из атомов непарамагнитных металлов на атом меди в составе «димерной» или «мономерной» части полиядерных комплексов;

4. получены модельные системы, адекватно отражающие особенности структурной организации структурно-неоднородных систем дитиокарбаматных комплексов и их поведение при различных типах структурной реорганизации.

IV.2 Проявление координационной полимерии в комплексе меди с N,N-цикло-гексаметилендитиокарбаматным лигандом

IV.2.1 Данные ЭПР спектроскопии

Используя результаты, полученные для магнитноразбавленных систем, моделирующих структурную неоднородность, рассмотрим экспериментальные данные для магнитноразбавленного ртутью(II) комплекса меди(II) с N,N-цикло-гексаметилендитиокарбаматным лигандом. Из литературных данных [94, 99, 100] известно, что дитиокарбаматные комплексы ртути(II), так же как и дитиокарбаматы цинка и кадмия, имеют димерное строение, реализующееся при участии двух лигандов, выполняющих мостиковую функцию. Особенностью спектра ЭПР магнитноразбавленной системы [Cu(II)/Hg(II)–HmDtc] является наличие трехосной анизотропии g - и A -тензоров (рисунки 34а, 35). Среди ранее исследованных магнитноразбавленных комплексов такой же характер анизотропии и близкую совокупность параметров ЭПР имеет димерный гетероядерный комплекс состава [CuZn(EDtc)₄] (таблицы 15, 16), имеющий тригонально-бипирамидальное строение координационного полиэдра комплексообразователя. В связи с этим необходимо сделать вывод о реализации в составе магнитноразбавленной системы [Cu(II)/Hg(II)–HmDtc] димерного гетероядерного комплекса состава [CuHg(HmDtc)₄], ближайшее окружение комплексообразователя которого имеет искаженное тригонально-бипирамидальное строение.

Следует также отметить, что в спектре ЭПР обсуждаемой магнитноразбавленной системы наблюдаются слабоинтенсивные компоненты СТС, обусловленные мономерной плоско-квадратной формой комплекса (рисунок 34а). Причем после кратковременного нагревания до температуры плавления комплекс полностью переходит в плоско-квадратную форму мономерной природы (рисунок 34б). Отсутствие в экспериментальном спектре ЭПР исследованной магнитноразбавленной системы компонент СТС от промежуточной формы комплекса свидетельствует о наличии в образце фазовой микрогетерогенности. Анализ изменений, наблюдающихся в спектрах ЭПР с течением времени, позволяет прийти к выводу, что плоско-квадратная форма комплекса, как менее



Рисунок 34 – Спектры ЭПР магнитноразбавленной системы [Cu(II)/Hg–HmDtc]:

а) образец получен осаждением из раствора (Cu : Hg = 1 : 1000);

б) вид спектра после структурной реорганизации образца, проведенной путем кратковременного нагревания до температуры плавления и кристаллизации при комнатной температуре

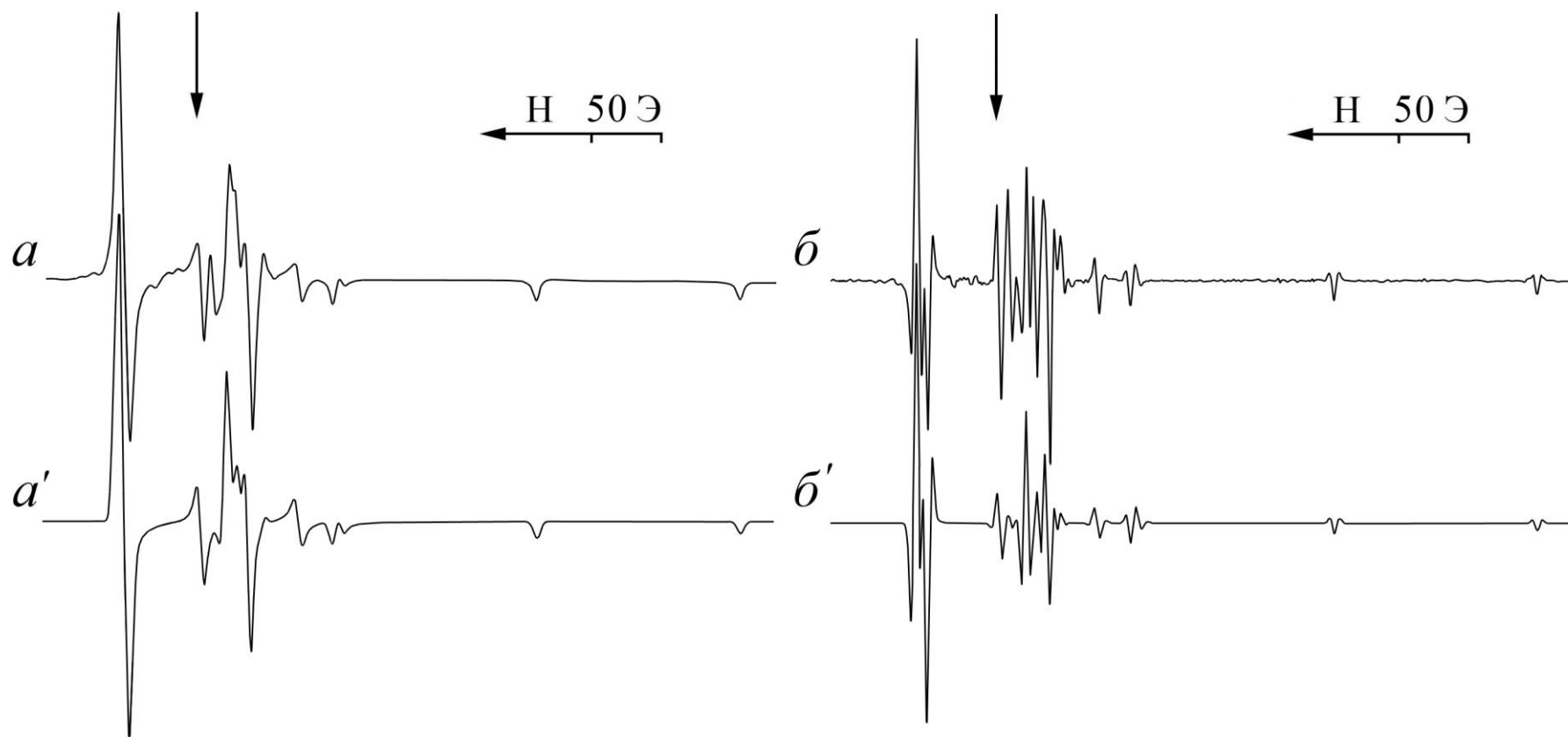


Рисунок 35 – Экспериментальные (*a*, *б*) и модельные (*а'*, *б'*) спектры ЭПР магнитноразбавленного комплекса состава $[\text{}^{63}\text{CuHg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ (${}^{63}\text{Cu} : \text{Hg} = 1 : 1000$) в форме первой (*a*, *а'*) и третьей (*б*, *б'*) производных

устойчивая, стремится к полному переходу в пентакоординационную (рисунок 35). Полученные данные являются отражением лабильной геометрии ближайшего окружения комплексообразователя и свидетельствуют о способности *цикло*-гексаметилендитиокарбаматных комплексов как ртути(II), так и меди(II), к существованию в двух модификациях, которым отвечают мономерная плоскоквадратная и димерная пентакоординационная молекулярные структуры. Ранее [100] для *цикло*-гексаметилендитиокарбаматного комплекса ртути(II) установлена димерная молекулярная структура, в которой геометрия полиэдра ртути является промежуточной между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой с вкладом ТБП-составляющей 29.6%. В то же время N,N-*цикло*-гексаметилендитиокарбамат меди(II) структурно не охарактеризован. В связи с чем представляло интерес препаративно выделить и исследовать его строение по данным прямого метода РСА [296].

IV.2.2 Молекулярная и кристаллическая структура N,N-*цикло*-гексаметилендитиокарбамата меди(II)

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры N,N-*цикло*-гексаметилендитиокарбамата меди(II) (соединение XVI) приведены в приложении, таблица 39, длины связей и углы даны в приложении в таблице 57.

Необычность структурной организации N,N-*цикло*-гексаметилендитиокарбамата меди(II) обусловлена чередованием в 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 комплекса (рисунок 36а). При этом на каждый слой биядерных молекул приходится два слоя моноядерных молекул. Элементарная ячейка включает 4 нецентросимметричные структурно-эквивалентные (но кристаллографически независимые) моноядерные и 2 центросимметричные биядерные молекулы (рисунки 36б, в, таблица 57). В моноядерных молекулах комплексообразователь S,S'-бидентатно координирует два структурно-неэквивалентных Dtc лиганда с образованием четырехчленных металлоциклов $[\text{CuS}_2\text{C}]$ и по совокупности находится в окружении 4 атомов серы. При одинаковой средней прочности связывания,

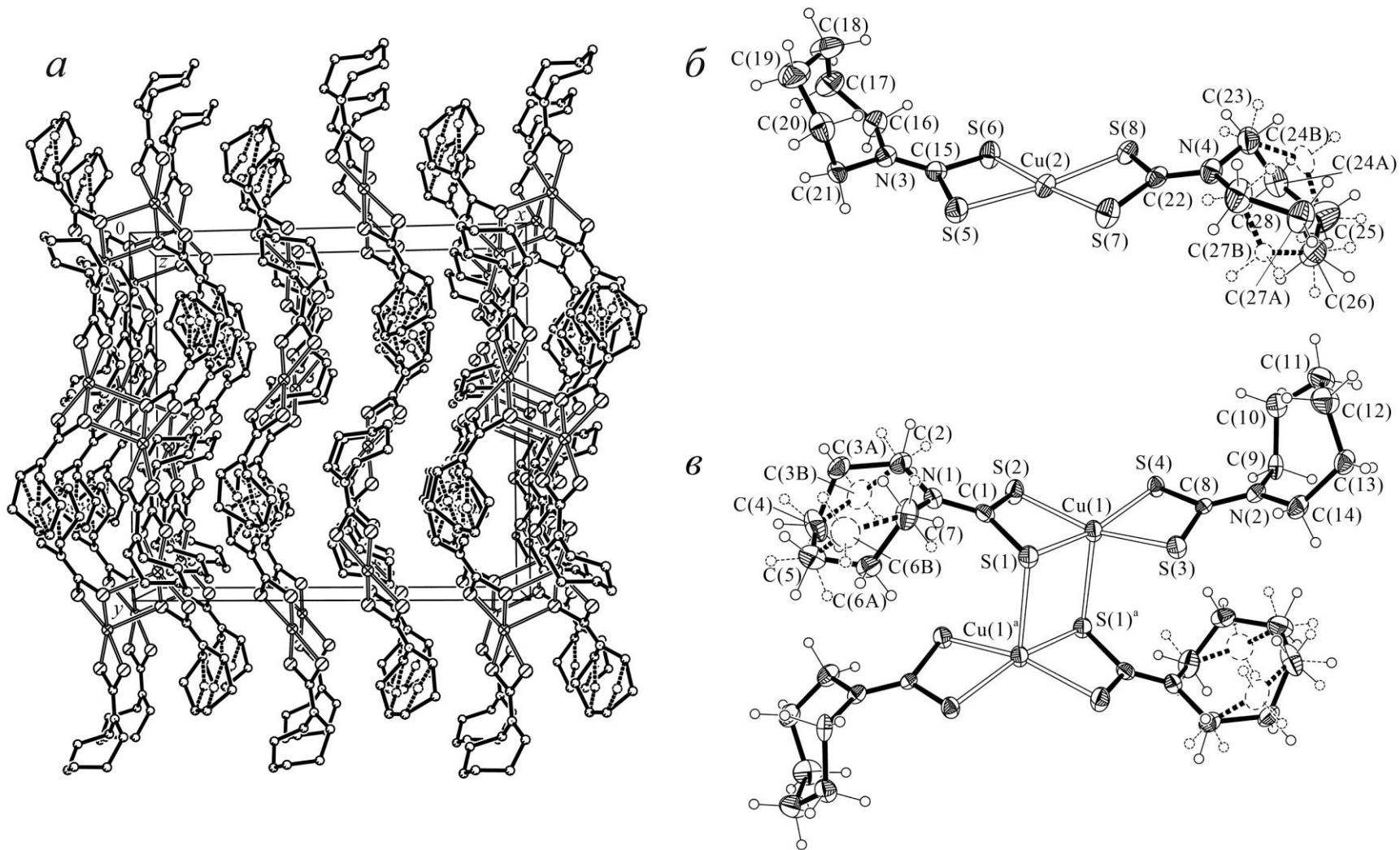


Рисунок 36 – Упаковка структурных единиц в кристалле соединения XVI (а). Молекулярные структуры моноядерной (б) и биядерной (в) форм комплекса $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4] \cdot 2[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$. Эллипсоиды 50% вероятности

анизобидентатный характер координации у одного из лигандов выражен сильнее, чем у другого. Так, разница длин связей Cu–S в одном из лигандов составляет 0.022 Å, в то время как в другом – 0.0083 Å. Геометрия хромофора [CuS₄] близкая к плоскостной (*sp*²*d*-гибридное состояние комплексообразователя) обнаруживает небольшое пирамидальное отклонение за счет выхода атома меди из плоскости четырех атомов серы на 0.1049 Å при значениях диагональных углов SCuS 175.75 и 173.27°. Ромбическое искажение основания полиэдра иллюстрируется неэквивалентностью диагонально ориентированных пар связей Cu–S (таблица 57). Две наиболее длинные связи Cu–S образуют одну диагональ основания, а две короткие связи – другую.

Центросимметричные биядерные молекулы [Cu₂{S₂CN(CH₂)₆}₄] являются результатом объединения моноядерных фрагментов [Cu{S₂CN(CH₂)₆}₂] двумя дополнительными относительно слабыми связями Cu–S (2.8421 Å) при участии двух Dtc лигандов со смешанной (терминально-мостиковой) функцией. Образование димера приводит к уменьшению прочности связей Cu–S по сравнению с мономерной формой. Интересно, что атом серы мостикового лиганда, участвующий в дополнительной координации, практически не отличим от диагонально расположенного атома серы терминального лиганда. Оба атома образуют связи одной длины как с атомом меди (2,3276 и 2,3275 Å), так и с атомами углерода (1,729 и 1,730 Å). Внутримолекулярное межатомное расстояние Cu…Cu составляет 3.5579 Å. Центральный восьмичленный трициклический фрагмент [Cu₂S₄C₂] характеризуется конформацией «кресло»; угол между плоскостями [CuS₂C] и [Cu₂S₂] равен 81.72°. Два других, терминальных Dtc лиганда бидентатно координированы комплексообразователем и образуют четырехчленные металлоциклы [CuS₂C]. Каждый из атомов меди находится в окружении пяти атомов серы, геометрия которого промежуточна между тетрагональной пирамидой (ТП) и тригональной бипирамидой (ТБП). Для количественного описания полиэдров металлов в комплексах с КЧ = 5 в работе [221] предложено использовать параметр τ, задаваемый как (α – β)/60 (α и β – значения двух наибольших углов SCuS, α > β). В правильной ТП (C_{4v}) τ = 0, так как α = β. Для

идеальной ТБП (C_{3v}) аксиальный угол $SCuS$ $\alpha = 180^\circ$, а экваториальный β 120° (задавая значение $\tau = 1$). Полиэдрам с любым соотношением вкладов ТП/ТБП отвечают значения τ , лежащие в диапазоне 0–1. В обсуждаемом полиэдре два наибольших угла $SCuS$ равняются 164.58 и 162.27° (таблица 57). Отсюда $\tau = 0.0385$, что определяет ТП геометрию полиэдра меди(II) с незначительным (3.85%) вкладом ТБП составляющей. При этом атом металла выходит из плоскости четырех атомов серы в направлении пятого атома $S(1)^a$ на 0.3336 \AA .

В молекулах обоих типов четырехчленные металлоциклы $[CuS_2C]$ характеризуются весьма короткими расстояниями $Cu \cdots C$ (2.729 – 2.766 \AA), что лишь на $\sim 20\%$ превышает длину связей $Cu-S$ в металлоциклах, но заметно короче длины связи $Cu-S(1)^a$. Расстояния между противоположными атомами серы составляют 2.876 – 2.887 \AA , определяя длинную ось ромбического искажения. Геометрия металлоциклов отклоняется от плоскостной, о чем свидетельствуют значения торсионных углов $CuSSC$ и $SCuCS$ (таблица 57). В наибольшей степени это тетраэдрическое отклонение (которое можно представить как перегиб цикла вдоль оси $S \cdots S$) проявляется в мономерной молекуле для металлоцикла, включающего атом $C(15)$: значение соответствующего торсионного угла составляет -167.2° (таблица 57).

Семичленные гетероциклы $(CH_2)_6N$ – принимают конформацию «скошенного кресла» [297, 298]. Длина связей $C-C$ лежит в интервале 1.441 – 1.550 \AA . Атомы углерода $C(3)$, $C(6)$, $C(24)$ и $C(27)$ в циклических фрагментах $(CH_2)_6N$ – статистически распределены между двумя положениями.

Существование N,N -цикло-гексаметилендитиокарбаматного комплекса меди(II) одновременно в двух молекулярных формах, соотносящихся как мономер и димер, соответствует проявлению координационной полимерии. Ранее координационная полимерия такого же типа была обнаружена для N,N -ди-изобутилдитиокарбаматного комплекса цинка [299, 300]. Однако для соединения цинка отмечается ряд отличий: нецентросимметричным строением характеризуются и мономерные и димерные молекулы, которые присутствуют в кри-

сталлической решетке в соотношении 1 : 1. При этом моноядерные молекулы имеют искаженно-тетраэдрическое строение, что обусловлено sp^3 -гибридным состоянием атома цинка.

IV.2.3 Термическое поведение *цикло*-гексаметилендитиокарбаматного комплекса меди(II)

Начальный участок кривой ТГ (100–170 °С) отражает плавное уменьшение массы образца на ~0.7%, что может быть связано с удалением сорбированных молекул воды. Еще до начала активной термодеструкции кривая ДСК (рисунок 37б) фиксирует два эндоэффекта с экстремумами при 119.1 и 198.8 °С. Измерение температуры плавления независимым методом показало, что последний обусловлен плавлением образца (началу плавления соответствует температура 186 °С). Первый эндоэффект может отражать переход вещества в неустойчивую высокотемпературную модификацию за счет диссоциации биядерных молекул. (Ранее переход биядерных дитиокарбаматных комплексов меди(II) в неустойчивые моноядерные формы был установлен по данным ЭПР при исследовании кристаллизации расплавов магнитноразбавленных комплексов [155, 156, 158, 159].) Существенная потеря массы начинается с плавления образца относительно пологим участком кривой ТГ (рисунок 37а) с переходом при 233 °С на круто ниспадающий участок, который отражает ускорение термодеструкции и десорбции продуктов разложения. Дифференцирование кривой ТГ позволяет выявить точку перегиба, в которой потеря массы определяется в 16%. Согласно данным работ [301, 302] первым летучим продуктом термолиза дитиокарбаматных комплексов двухвалентных металлов – $M(Dtc)_2$ ($M = Zn, Cd$) является сероуглерод, образующийся при распаде одной из двух дитиокарбаматных групп. Полученное нами значение (16%) хорошо согласуется с представлением о десорбции молекулы CS_2 , являющейся результатом термодеструкции одной из Dtc групп в моноядерной форме комплекса. На кривой ДСК этому процессу соответствует слабовыраженный эндоэффект при 220.5 °С (рисунок 37б). Круто ниспадающий участок кривой ТГ (рисунок 37а) отражается

на кривой ДСК (рисунок 37б) эндозффектом при 251.2 °С, обусловленным последующими стадиями термодеструкции и испарением продуктов разложения. Начиная с 270 °С активная деструкция образца заканчивается и кривая ТГ плавно переходит на пологий участок, обусловленный постепенной десорбцией летучих продуктов разложения образовавшимся черным тонкодисперсным порошком. Слабые эндозффекты в высокотемпературной области ДСК (при 426 и 442.7 °С) могут быть обусловлены взаимодействием продуктов термоллиза при каталитическом участии поверхности образовавшегося сульфида меди(II). Масса остатка составила 25.1% от исходной, что хорошо согласуется с представлением об образовании CuS (теоретическое значение 23.2%), загрязненного продуктами термодеструкции. (В условиях бескислородной атмосферы обычно отмечается сопутствующее выделение углерода).

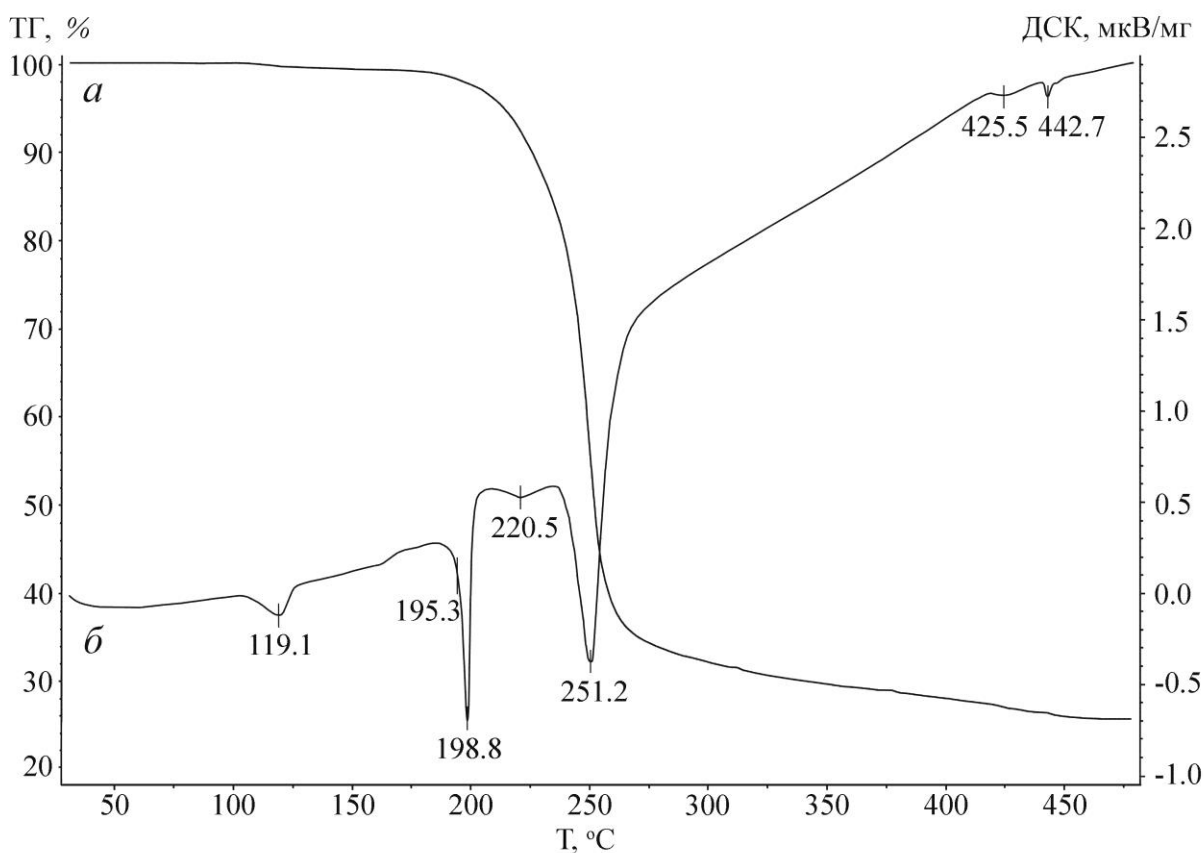


Рисунок 37 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) соединения XVI

Таким образом, *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбамата меди(II) является первым представителем дитиокарбаматных комплексов меди(II) с необычным типом структурной организации за счет проявления координационной полимерии: в кристаллической решетке по данным РСА отмечается чередование слоев нецентросимметричных моноядерных, $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ и центросимметричных биядерных, $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ молекул. Моноядерная и биядерная формы комплекса присутствуют в соотношении 2 : 1. В составе молекул обоих типов дитиокарбаматные лиганды обнаруживают структурную неэквивалентность. Исследование термических свойств полученного соединения методом синхронного термического анализа установило образование CuS в качестве конечного продукта термодеструкции.

IV.3 Полиядерные диалкилдитиокарбаматные комплексы таллия(I) и меди(II)-таллия(I)

Несмотря на высокую токсичность, соединения таллия находят широкое практическое применение: в производстве оптических стекол, линз для ИК техники, сцинтилляционных счетчиков. Для координационной химии дитиокарбаматы таллия(I) представляют интерес в связи с тем, что в их составе комплексобразователь характеризуется высокими КЧ = 5, 6, 7, что достигается формированием полиядерных структур [145–150]. Ранее для *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбамата таллия(I) [151] было установлено полиядерное строение, основной структурный фрагмент которого представлен биядерной молекулой $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$. Дальнейшая дополнительная координация атомами таллия атомов серы соседних димерных фрагментов приводит к образованию зигзагообразных полимерных цепей. В то же время медь(II) с гексаметилендитиокарбаматным лигандом образует комплексы принципиально иной структуры: моноядерной и биядерной. В связи с этим были исследованы сорбционные свойства полимерного *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбамата таллия(I) в отношении катионов Cu(II) , так как в этом случае можно ожидать образования медно(II)-таллиевых(I) гетерополиядерных комплексов с необычным типом структурной организации [303, 304].

IV.3.1 Хемосорбционные свойства полимерного N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамата таллия(I) и формы закрепления меди в процессе сорбции

IV.3.1.1 Данные сорбционных экспериментов и электронной микроскопии

К образцам свежесажженного полимерного N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамата таллия(I) массой по 100 мг приливали по 10 мл растворов с концентрацией Cu^{2+} 0.42, 0.84, 1.68 и 3.36 мг/мл, перемешивали в течение 15 мин. и отфильтровывали. (Масса в 8.4 мг соответствует количеству меди(II) теоретически необходимому для полного замещения таллия в образце сорбента). В фильтрате определяли остаточную концентрацию катионов меди(II). Исследования зависимости сорбции катионов Cu^{2+} в статическом режиме от времени контакта сорбента с раствором соли меди позволили выявить необычно быстрое установление равновесия в системе – уже в течение 10–15 мин. При концентрации Cu^{2+} в рабочем растворе 0.42 мг/мл достигается связывание меди(II) сорбентом близкое к 100% (таблица 15). Растворы с концентрациями меди(II) 0.84, 1.68 и 3.36 мг/мл были использованы для установления полной сорбционной емкости сорбента (СЕС, мг/г). Во всех трех случаях значения СЕС довольно близки (табл. 15) и соответствуют замещению примерно 80% атомов таллия(I) на медь.

Таблица 15 – Данные по определению полной сорбционной емкости (СЕС) сорбента $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$

№	Содержание Cu^{2+} в исходном растворе, мг	Содержание Cu^{2+} в сорбенте, мг	СЕС, мг/г
1	4.2	4.1	–
2	8.4	6.7	66.7
3	16.8	6.5	65.5
4	33.6	6.7	67.4

Свежесажженный полимерный сорбент $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$, полученный в форме объемного белого осадка, после высушивания по данным электронной микроскопии представляет собой тонкодисперсный порошок. Общая масса

округлых частиц характеризуется размерами 1.5–3.2 мкм (рисунок 38а). Кроме того, присутствуют пластинчатые образования с размерами 1.1–3.0 мкм и пористой структурой. Энергодисперсионный спектр, характеризующий элементный состав комплекса $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_n$, приведен на рисунке 38а'.

Хемосорбция меди(II) отражается в изменении окраски сорбента: с возрастанием глубины сорбции цвет образца изменяется со светло-желтого до темно-коричневого. Анализ данных электронной микроскопии для образца сорбента, в котором 50% атомов таллия(I) замещены на медь(II), позволяет отметить, что хемосорбция меди свежесажженным комплексом таллия приводит к кардинальному переформированию осадка, которое сопровождается существенным изменением как размера, так и формы частиц (рисунок 38б). Округлая форма частиц преобразуется преимущественно в призматическую (со сглаженными углами), а размер уменьшается в несколько раз до 0.2–0.8 мкм. Темные области на рисунке 38б, соответствуют повышенной концентрации меди, а светлые – таллия. Энергодисперсионный спектр указывает на присутствие в полученном образце как таллия, так и меди (рисунок 38б').

Для сравнения на рисунках 38в, в' приведены результаты исследования образца комплекса $[Cu_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4] \cdot 2[Cu\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]$, представляющего собой монофазные агрегаты с пористой поверхностью. Средний размер частиц, образующих агрегат составляет ~0.4 мкм. Качественный состав $[Cu_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4] \cdot 2[Cu\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]$ отражает энергодисперсионный спектр (рисунок 38в').

IV.3.1.2 Данные ЭПР спектроскопии

Для установления форм закрепления меди(II) и возможности образования новых соединений в результате сорбции ионов меди(II) свежесажженным N,N-цикло-гексаметилендитиокарбаматом таллия(I) был использован метод ЭПР спектроскопии. Наиболее информативные и высоко разрешенные спектры ЭПР характерны для поликристаллических комплексов меди(II) только в магнитно-разбавленном состоянии. Поэтому при получении образцов для исследования

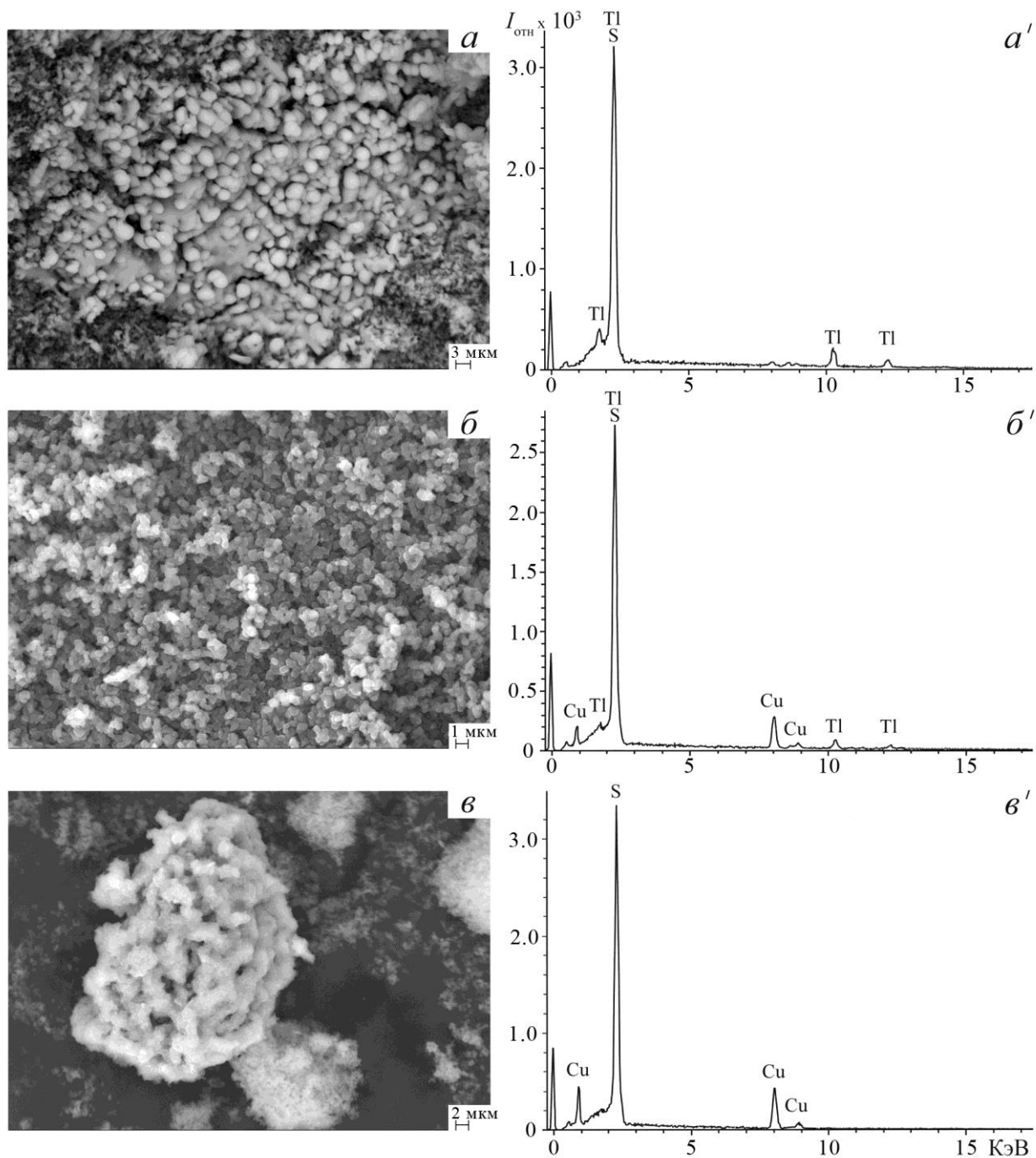


Рисунок 38 – Размер и форма частиц (*a*, *б*, *в*) и энергодисперсионные спектры (*a'*, *б'*, *в'*) соединений состава: $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$, $\beta\text{-}[\text{}^{65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$, $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4] \cdot 2[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$, соответственно

методом ЭПР сорбцию меди останавливали на стадии, когда они приобретали светло-желтый (с коричневым оттенком) цвет, что соответствует содержанию меди в соотношении к таллию $\sim 1 : 750-1000$. (Дальнейшая сорбция приводит к возрастанию интенсивности окраски образцов и резкому ухудшению уровня разрешения спектров ЭПР.) Поскольку природная медь представлена двумя нуклидами (^{63}Cu и ^{65}Cu), для упрощения ЭПР спектральной картины использовали изотопно-замещенные формы комплексов, полученные с применением изотопически высокообогащенных солей $^{65}\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией ^{65}Cu 99.2(1) ат. % и $^{63}\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией ^{63}Cu 99.3(1) ат. %.

Спектры ЭПР образцов сорбента после непродолжительного контакта с растворами, содержащими катионы $^{65/63}\text{Cu}^{2+}$, (рисунки 39а, 40а) характеризуются невысоким общим уровнем разрешения, что свидетельствует о не вполне равномерном распределении сорбированной меди(II) в образцах. Тем не менее, в спектрах (в области высоких полей) обнаруживаются фрагменты мультиплетной структуры. Двойное дифференцирование позволяет кардинально улучшить разрешение спектров (рисунки 39б, 40б) и выявить их общий вид. Обсуждаемые спектры близки случаю аксиальной симметрии ($g^{\parallel} > g^{\perp}$), что довольно типично для комплексов меди(II) с электронной конфигурацией d^9 и преимущественной локализацией неспаренного электрона на $d_{x^2-y^2}$ орбитали. В параллельной и перпендикулярной ориентациях спектров присутствуют квартеты компонент сверхтонкой структуры (СТС) от ядра $^{65/63}\text{Cu}$ ($I = 3/2$), а также пик дополнительного поглощения (ДП) [305, 306] в области высоких полей. Каждая из компонент СТС и пик ДП разрешаются триплетами (1 : 2 : 1) компонент ДСТС за счет взаимодействия неспаренного электрона меди(II) с ядрами двух эквивалентных атомов таллия $^{203,205}\text{Tl}$ ($I = 1/2$). Отсюда ясно, что структура образовавшегося на первой стадии адсорбции соединения включает атом меди и два структурно равноценных атома таллия и, следовательно, ему отвечает состав $[^{65/63}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ (соединение XV).

Параметры спектров ЭПР полученного *цикло*-гексаметилендитиокарбаматного комплекса меди(II)-таллия(I) уточнялись по результатам компьютерного

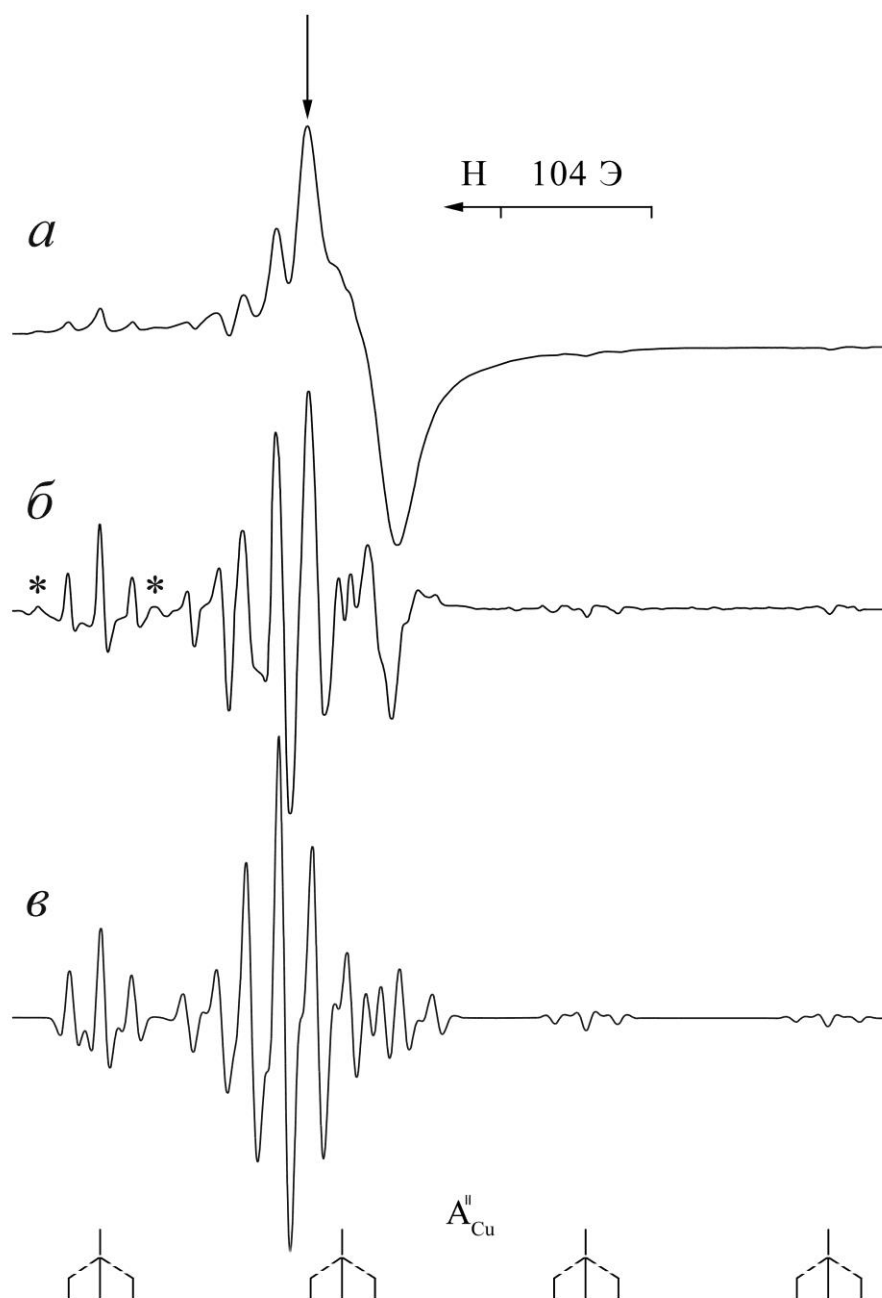


Рисунок 39 – Экспериментальные (*a*, *б*) и модельный (*в*) спектры ЭПР магнитно-разбавленного изотопно-замещенного комплекса состава β - $[\text{}^{65}\text{CuTi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$, полученного хемосорбцией $^{65}\text{Cu}^{2+}$ сорбентом $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$: *a*) первая и *б*, *в*) третьи производные. Звездочками (*б*) отмечены компоненты от примеси α -формы. Приведенная штрих-диаграмма (*в*) показывает положение компонент СТС (представлены триплетами ДСТС) в параллельной ориентации спектра

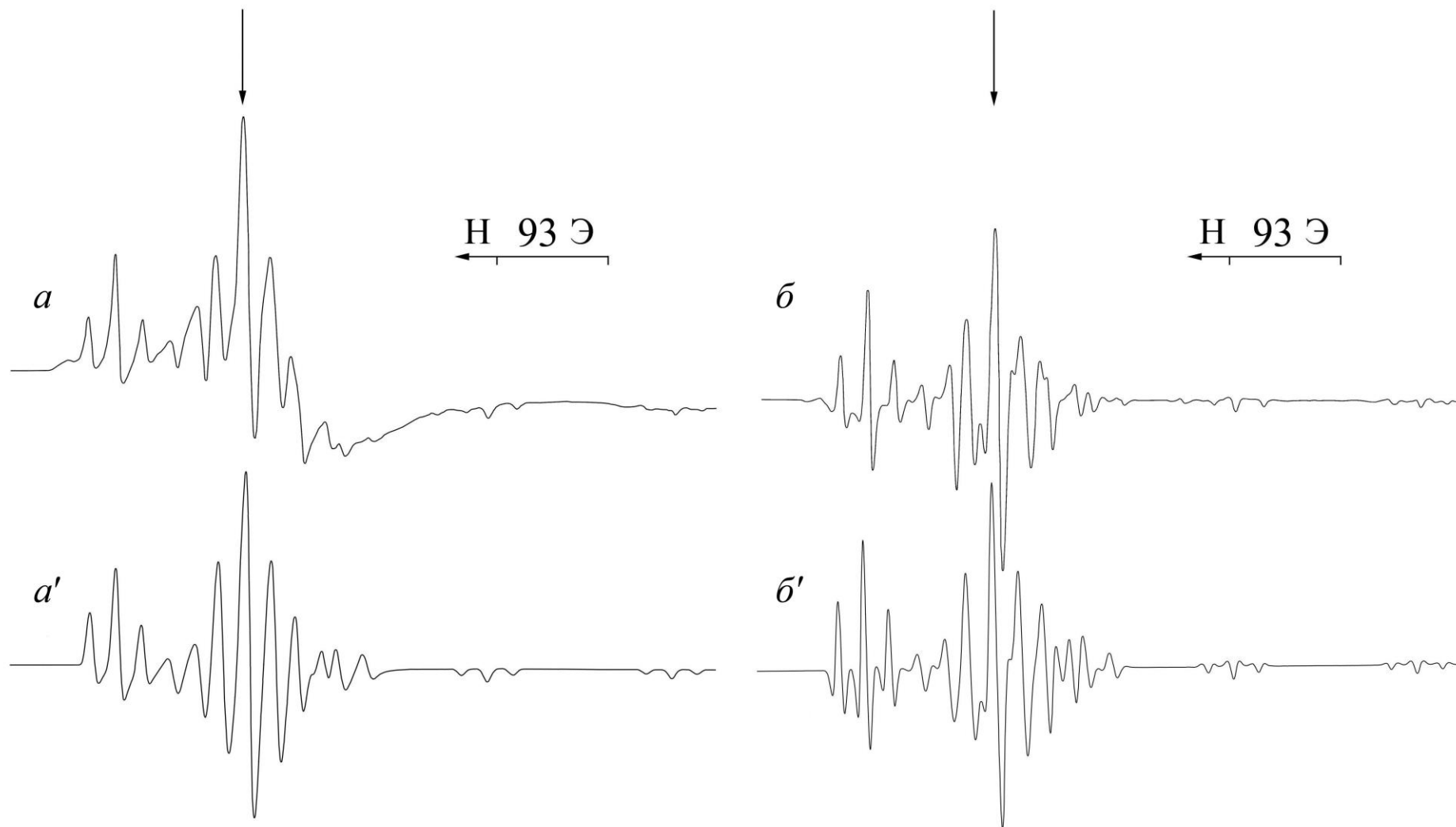


Рисунок 40 – Экспериментальные (*а, б*) и модельные (*а', б'*) спектры ЭПР магнитноразбавленного комплекса состава β - $[\text{}^{63}\text{CuTi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ в форме первой (*а, а'*) и третьей (*б, б'*) производных

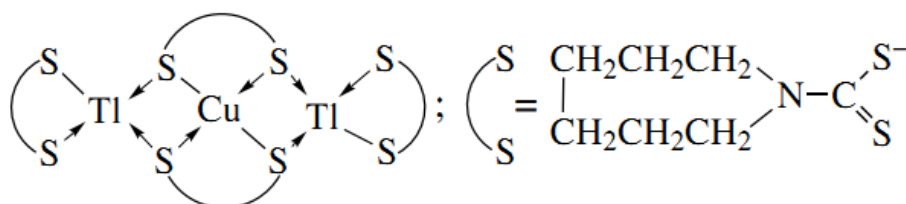
Таблица 16 – Параметры ЭПР магнитноразбавленных *цикло*-гексаметиленди-
тиокарбаматных комплексов меди(II)

Комплекс	g^{\parallel}	$A^{\parallel}_{Cu}, \text{Э}$	g^{\perp}	$A^{\perp}_{Cu}, \text{Э}$	$A^{\parallel}_{Tl}, \text{Э}$	$A^{\perp}_{Tl}, \text{Э}$
β -[$^{65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4$]	2.085	166	2.019	40.7	21.5	23.0
α -[$\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4$] [157]	2.086	159	2.025	43	40.6	42.6
*[$\text{Cu/Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2$] [307]	2.084	162/172	$\left\{ \begin{array}{l} 2.019 \\ 2.023 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 40/43 \\ 42/45 \end{array} \right.$		

* Значения констант СТС даны для нуклидов $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$.

моделирования (рисунках 39в, 40а', б'). Результаты наилучшего приближения приведены в таблице 16. Значения g -факторов и констант СТС [$^{65/63}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4$] весьма близки к параметрам ЭПР *бис*-(*цикло*-гексаметилендитиокарбамато)меди(II), магнитно-разбавленной никелем(II) [307] (таблица 16), что свидетельствует об S -гомогенном характере ближайшего окружения меди и строении хромофора [CuS_4] близком к плоско-квадратному (dsp^2 -гибридное состояние комплексообразователя) с преимущественной локализацией неспаренного электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -АО меди.

При обсуждении строения [$^{65/63}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4$] важно отметить, что таллий в исходном комплексе [$\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2$]_n характеризуется КЧ = 6 [151]. Поэтому 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). Отсюда ясно, что центральный структурный фрагмент полученного соединения следует представить в виде схемы:



Образование трехъядерного комплекса с соотношением $\text{Cu} : \text{Tl} = 1 : 2$ является результатом замещения 50% атомов таллия на медь. Экспериментально установленному замещению 75–80% атомов таллия будет соответствовать гетерополиядерное соединение с отношением $\text{Cu} : \text{Tl} = 3 : 2$.

IV.3.1.3 Расчет спиновой плотности на атомах таллия(I)

Проявление в экспериментальных спектрах ЭПР разрешенной ДСТС от атомов таллия позволило рассчитать константу изотропной ДСТС: $A_s = (A^{\parallel} + 2A^{\perp})/3$ и анизотропную часть ДСТС: $A_p = |(A^{\parallel} - A^{\perp})|/3$. При этом величина A_s количественно отражает спиновую плотность (ρ_s) на 6s-АО таллия, тогда как анизотропная часть ДСТС обусловлена суммарной спиновой плотностью (ρ_p) на соответствующих угловых орбиталях. (Значения A_s и A_p , удовлетворяющие обоим уравнениям и отвечающие разумным величинам спиновой плотности на атомах таллия, получены в предположении, что A_s и A_p имеют одинаковый знак). Соотнесение экспериментальных ($A_s = 22.5$ Э, $A_p = 0.5$ Э) и соответствующих теоретически рассчитанных величин ($A_s^* = 183800$ МГц, $A_p^* = 3150$ МГц [308])¹ позволило выполнить не только оценку величины спиновой плотности на атомах таллия ($\rho_{Тл} = 0.15\%$), но и характера ее распределения по орбиталям таллия (обусловленного гибридным состоянием атома таллия): $\rho_s = 0.036\%$; $\rho_p = 0.116\%$ ² (что соответствует 23.7 % вкладу 6s-АО) (таблица 17).

Таблица 17 – Значения спиновой плотности на атомах таллия

Комплекс	A_s , Э	A_p , Э	ρ_s , %	ρ_p , %	$\rho_{Тл}$, %	Вклад 6s-АО
β -[⁶⁵ CuTl ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₆ } ₄]	22.5	0.5	0.036	0.116	0.15	23.7 %
α -[CuTl ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₆ } ₄] [157]	41.9	0.667	0.066	0.163	0.23	28.8 %

Кратковременное нагревание образцов [^{65/63}CuTl₂{S₂CN(CH₂)₆}₄] до температуры плавления, с последующей кристаллизацией, приводит к спектрам ЭПР, которые в соответствии с данными работы [157] можно отнести к α -форме комплекса. (Компоненты примеси α -формы комплекса наблюдаются в виде двух симметрично расположенных слабоинтенсивных сателлитов в спектре на рисунке 39б). Основное различие между α - и β -формами проявляется в величине констант ДСТС (таблица 17): для β -формы изотопно-замещенного трехъ-

¹ A_s^* и A_p^* рассчитаны в предположении о нахождении неспаренного электрона на чистых 6s- и 6p-АО таллия [308].

² Рассчитано с использованием углового коэффициента [308].

ядерного комплекса $[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ отмечаются примерно вдвое меньшие значения констант ДСТС от атомов таллия(I). При этом значения g -факторов и констант СТС изменяются не слишком существенно. Таким образом трехъядерный комплекс $[\text{}^{65/63}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ проявляет способность к существованию в двух кристаллических модификациях: α и β . Из приведенных данных (таблицы 16, 17) ясно, что основное различие между обсуждаемыми формами $[\text{}^{65/63}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ обусловлено различной величиной спиновой плотности на атомах таллия, которая, в свою очередь, может зависеть от прочности связывания атомов в циклических группировках $[\text{CuS}_2\text{Tl}]$. Меньшие значения констант ДСТС и величины спиновой плотности на атомах таллия свидетельствуют о том, что межатомные расстояния медь-таллий в β -форме изотопно-замещенного трехъядерного комплекса $[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ имеют большие значения в сравнении с α -формой.

Кроме того, близкие соотношения констант ДСТС ($A_{\text{Tl}}^{\parallel}/A_{\text{Tl}}^{\perp}$) для α - и β -форм свидетельствуют об одинаковом характере распределения спиновой плотности по АО таллия, который, в свою очередь, отражает один тип гибридизации комплексообразователя. Вклад $6s$ -орбитали в Б-АО атомов таллия для α - и β -форм довольно близок и составляет 28.8 и 23.7%, что соответствует sp^3 -гибридизации атома таллия и координационному числу равному 4.

IV.3.2 Строение полиядерного N,N-цикло-пентаметилендитиокарбамата таллия(I), $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$, по данным РСА, MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектроскопии и термического анализа

Ранее методами MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектроскопии и РСА для целого ряда комплексов таллия(I) с диалкилдитиокарбаматными лигандами, $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9, \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$) было установлено полиядерное строение [145–151]. Основной структурной единицей комплексов являются биядерные молекулы состава $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]$, которые объединяются в полимерные цепи, а цепи, в свою очередь, образуют слои. Структурно не охарактеризован остался лишь N,N-цикло-пентаметилендитиокарбаматный комплекс

таллия(I) (соединение XVIII), в связи с чем представлялось интересным его получение и установление молекулярной и кристаллической структуры, а также совокупности (^{13}C , ^{15}N) ЯМР-спектральных и термических свойств [309, 310].

IV.3.2.1 MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) кристаллического N,N-циклопентаметилендитиокарбамата таллия(I)

В спектре ЯМР ^{13}C пентаметилендитиокарбаматного комплекса таллия (рисунок 41а, таблица 18) присутствуют резонансные сигналы $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $=\text{NCH}_2-$ и $-\text{CH}_2-$ групп PmDtc лигандов. Сопоставление значений хим. сдвигов ^{13}C комплекса таллия(I) (таблица 18) и исходной натриевой соли свидетельствуют о повышении степени электронного экранирования ядер ^{13}C $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп при ковалентном связывании дитиокарбаматных лигандов.

Таблица 18 – Химические сдвиги, δ (м.д.) сигналов ЯМР ^{13}C и ^{15}N комплекса $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$ относительно TMS и NH_4Cl

Комплекс	^{13}C			^{15}N
	$=\text{NCS}_2-$	$=\text{N}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$=\text{N}-$
XVI. $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$	202.7	51.8	27.9	140.1
	201.5			139.9
	200.3			137.6
	(1:2:1)			136.9
			(1:1) : (1:1)	
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	205.2	54.6, 53.3 (1:1)	27.4, 27.1 (2:1)	135.1

Наиболее информативными являются резонансные сигналы ^{13}C в области дитиокарбаматных групп (таблица 18, рисунок 41а), которая, на первый взгляд, представлена единственным сигналом. Однако, пофрагментное математическое моделирование экспериментального спектра ЯМР ^{13}C , учитывающее положение и ширину линий, а также вклад лоренцовой и гауссовой составляющих в их форму (рисунок 41а), позволило воспроизвести реальную спектральную картину и выявить внутреннюю субструктуру обсуждаемого сигнала, которая обусловлена суперпозицией трех (1:2:1) близко лежащих резонансных линий. Это обстоятельство прямо указывает на присутствие в образце нескольких структурно-

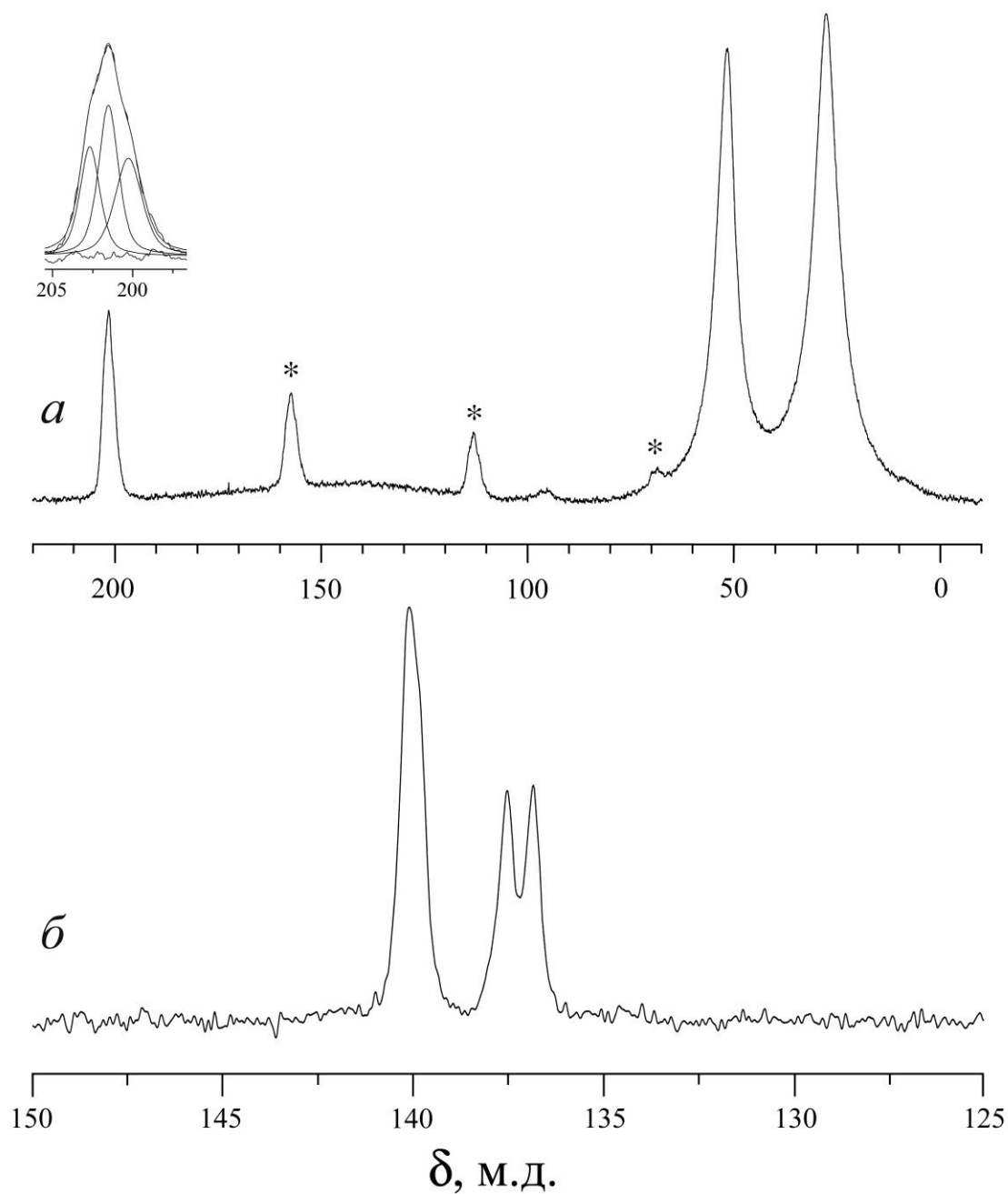


Рисунок 41 – Спектры ЯМР ^{13}C (а) и ^{15}N (б) поликристаллического комплекса $[\text{Ti}_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5)_2]_n$. Звездочками отмечены посторонние от вращения (сайд-бэнды). Число накоплений/частота вращения образцов (Гц) составили 5200/5400 (а) и 7800/4200 (б). В верхней части приведен модельный спектр в области дитиокарбаматной группы

неэквивалентных $=NC(S)S-$ групп и, следовательно, на необычность его структурной организации. В спектре ЯМР ^{15}N (рисунок 41б) присутствуют резонансные сигналы с соотношением интенсивностей 2:1:1, проявляя соответствие со спектром ЯМР ^{13}C . Более того, математическое моделирование сигнала ЯМР ^{15}N с $\delta = 140.0$ м.д. показало, что в действительности он является результатом сложения двух (1:1) близко лежащих линий (таблица 18). Полученные данные позволяют уверенно предположить присутствие в структуре исследуемого соединения четырех групп структурно-неэквивалентных PmDtc лигандов, что отражает его сложную, в сравнении с другими дитиокарбаматными комплексами, структурную организацию. Для проверки корректности данного вывода строение комплекса таллия(I) было установлено прямым методом РСА.

IV.3.2.2 Молекулярная и кристаллическая структура N,N-циклопентаметилендитиокарбамата таллия(I)

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры XVIII приведены в приложении, таблица 39, длины связей и углы даны в приложении в таблице 58.

Элементарная ячейка соединения включает 8 формульных единиц (рисунок 42а, таблица 39). Основной структурной единицей комплекса являются биядерные молекулы состава $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]$. Несмотря на выраженное структурное подобие обсуждаемых димеров, они образуют три группы (4:2:2) структурно-неэквивалентных молекул – «А» (с атомами Tl(1), Tl(2)), «В» (Tl(3), Tl(3)^b) и «С» (Tl(4), Tl(4)^d), различающихся длиной связей Tl–S и КЧ металла-комплексообразователя (рисунок 43, таблица 58). Ранее одновременное присутствие двух структурно неэквивалентных молекул, различающихся длинами связей, отмечалось только в диэтилдитиокарбаматном комплексе таллия(I) [146].

Рассматриваемые биядерные молекулы характеризуются искаженно-октаэдрическим строением с вершинным расположением атомов таллия, каждый из которых одновременно координирует все 4 атома серы (двух PmDtc лигандов). Последние образуют экваториальную плоскость октаэдра. Таким обра-

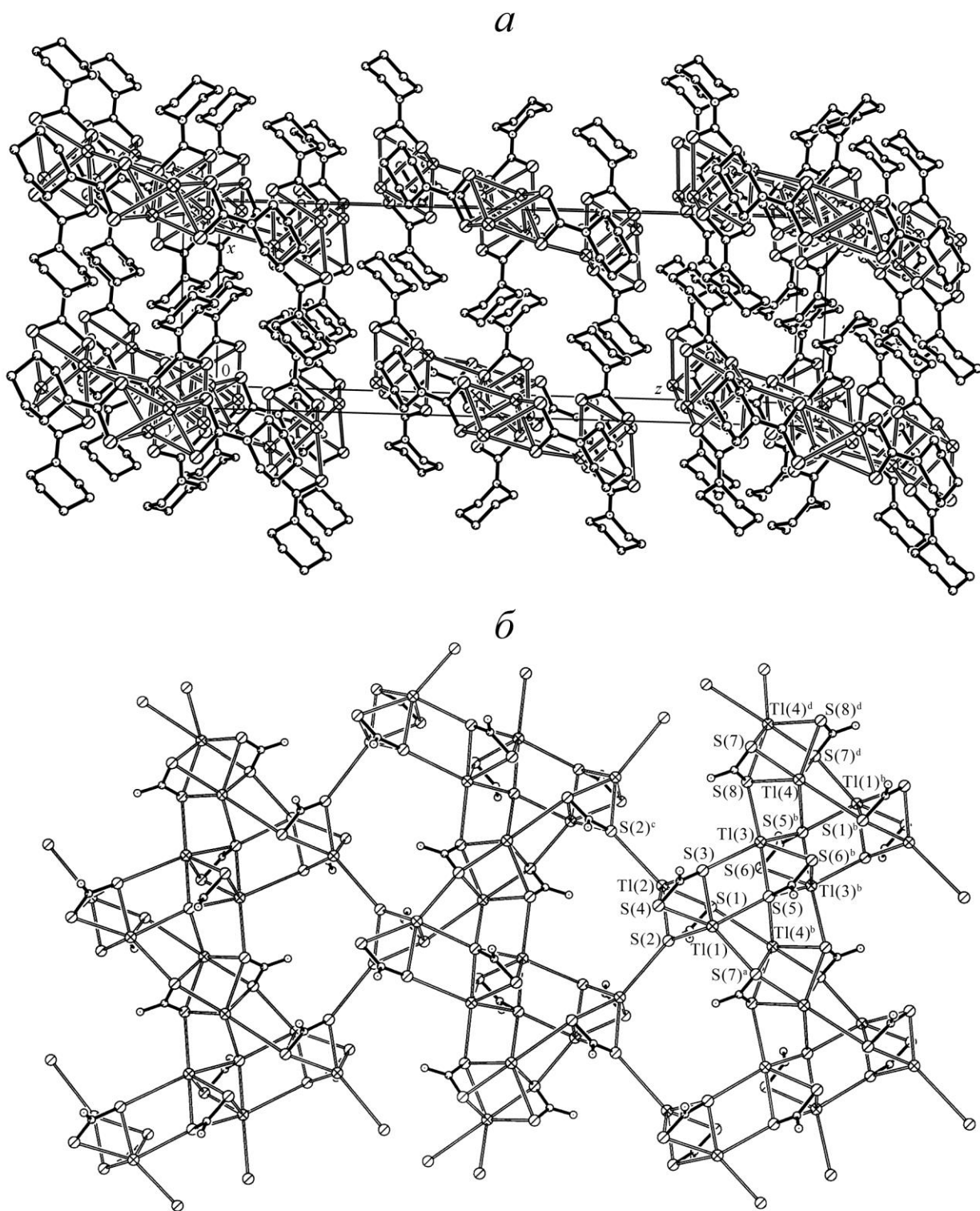


Рисунок 42 – Упаковка структурных единиц в кристалле $[Ti_2(S_2CN(CH_2)_5)_2]_n$ (проекция на плоскость xz) (*a*). Проекция структуры $[Ti_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]_n$ на плоскость yz . Пентаметиленовые фрагменты для ясности опущены (*b*)

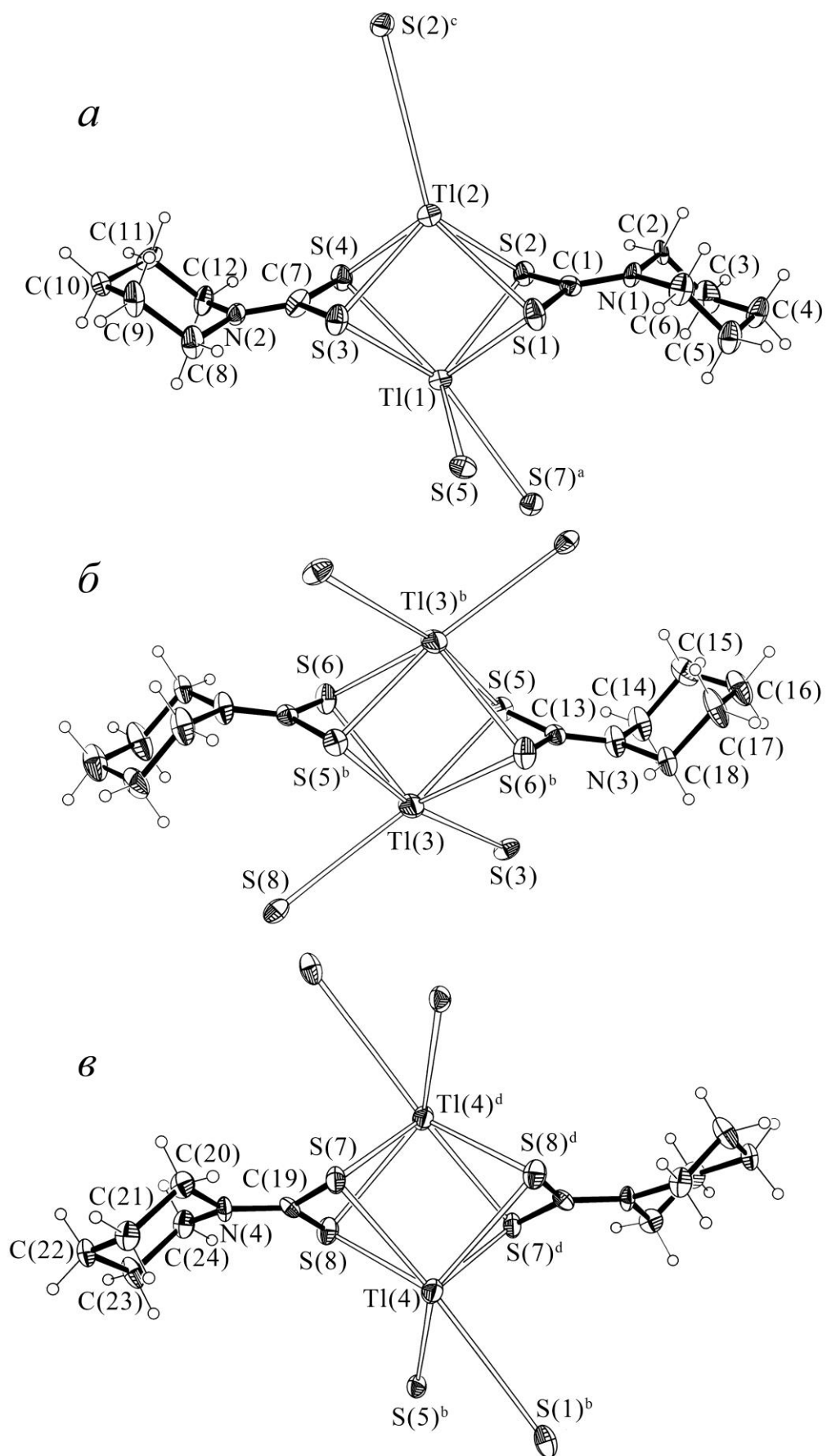


Рисунок 43 – Структуры биядерных молекул «А» (*a*), «В» (*б*) и «С» (*в*)

зом, дитиокарбаматные группы выполняют тетрадентатно-мостиковую структурную функцию при участии обоих атомов серы. При этом каждый лиганд в структуре димеров образует с каждым атомом таллия одну более (2.915–3.086 Å) и одну менее прочную (3.026–3.278 Å) связь Tl–S.

В PmDtc лигандах значения торсионных углов C–N–C–S, близкие к 180 или 0° (таблица 58), свидетельствуют о плоскостном характере C₂NCS₂ групп, а прочность связей N–C(S)S (1.305–1.364 Å) заметно выше, в сравнении с N–CH₂ (1.447–1.483 Å). Оба эти обстоятельства отражают существенный вклад двое-связанности в формально одинарную связь N–C(S)S (или, что, то же самое, примешивание *sp*²- к *sp*³-гибридным состояниям атомов азота и углерода). Шестичленные циклические фрагменты (CH₂)₅N– характеризуются конформацией «кресло». Рассмотрим подробно наиболее существенные различия между биядерными молекулами «А», «В» и «С».

Нецентросимметричная биядерная молекула «А» включает два структурно неэквивалентных дитиокарбаматных лиганда, выполняющих мостиковую функцию (рисунок 43а). Каждый из них образует по две относительно прочные связи Tl–S: 2.962 и 3.047 Å (2.979 и 3.026 Å) и по две менее прочные связи: 3.128 и 3.152 Å (3.032 и 3.278 Å). Однако среднее значение длины связей Tl–S, образованных одним дитиолигандом (3.0723 Å) не сильно отличается от такового для второго лиганда (3.0788 Å). Для биядерных молекул характерно искаженно октаэдрическое строение с четырьмя атомами серы в экваториальной плоскости и аксиальным расположением двух атомов таллия. Четыре атома серы в экваториальной плоскости образуют несколько искаженный прямоугольник с углами S–S–S близкими к прямым (89.27° и 90.72°), длина сторон которого составляет 2.961 и 4.009 Å. При этом пары атомов серы, образующие короткие стороны, входят в состав одних и тех же лигандов. Расстояние между диагонально расположенными атомами серы составляет в среднем 4.984 Å, а межатомное расстояние Tl…Tl, опосредованно отражающее прочность биядерной молекулы, составляет 3.6053(7) Å. Таким образом, октаэдр [Tl₂S₄] искажен за счет сжатия по оси Tl–Tl.

Биядерные молекулы «В» и «С» центросимметричны, поэтому значения длин связей и углов в одной половине молекулы совпадают с соответствующими характеристиками в другой половине (рисунки 43б, в). Структурная организация молекул «В» и «С» в целом подобна друг другу, но сопоставление данных, приведенных в таблице 58 позволяет выявить некоторые различия между ними. Так, в молекуле «В», связи все связи С–S менее прочные, а связи N–C(S)S, N–CH₂ более прочные, чем в димере «С». Межатомные расстояния Tl...Tl в димерных молекулах «В» и «С» составляют 3.7270 и 3.7351 Å, соответственно, что заметно больше соответствующей величины в молекуле «А». При этом расстояния между диагонально расположенными атомами серы в биядерных молекулах «В» / «С» составляют 4.798 и 4.900 / 4.784 и 5.133 Å, что определяет для октаэдров [Tl₂S₄] искажение типа сжатия вдоль оси Tl–Tl.

Выявленные структурные различия между биядерными молекулами «А», «В» и «С», сочетающиеся со значительным структурным подобием, позволяют классифицировать их как конформационные изомеры (когда равновесное состояние молекулярной системы достигается в двух или нескольких энергетически близких и одновременно существующих пространственных формах).

В димерах [Tl₂{S₂CN(CH₂)₅}₂], 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 42б). Такое структурирование комплекса приводит к образованию зигзагообразных полимерных цепей, тянущихся вдоль оси *у* и сформированных при участии чередующихся центросимметричных димеров «В» и «С» за счет дополнительных связей Tl(4)–S(5)^b и Tl(3)–S(8) (таблица 58). Последние, в сравнении с внутридимерными связями, характеризуются меньшей прочностью: 3.350 и 3.653 Å, соответственно. В зигзагообразной полимерной цепи значения углов Tl–Tl–Tl составляют 98.62 и 118.37°, а расстояние Tl...Tl между соседними молекулами «В» и «С» 3.832 Å.

Полимерные цепи, в свою очередь, объединяются в двумерные слои при участии димерных молекул «А». Атомы Tl(1) и Tl(2), входящие в состав димеров «А», различным образом участвуют в связывании с атомами серы биядерных молекул «В», «С» (входящих в состав полимерных цепей) и «А». Так, атомы Tl(1) образуют по две связи с атомами серы, принадлежащими соседним димерам «В» и «С»: Tl(1)–S(5) (3.447 Å) и Tl(1)–S(7)^a (3.427 Å), закрепляясь справа и слева полимерных цепей с шагом в одно звено. При этом каждый из димеров «В» и «С» присоединяет по одному димеру «А» и справа и слева. В свою очередь, второй атом таллия димерных молекул «А», Tl(2) образует только одну дополнительную связь, с атомом серы другого димера «А», локализованного сбоку соседней полимерной цепи. Эти связи, Tl(2)–S(2)^c наименее прочные (4.125 Å).

За счет дополнительных связей Tl–S с соседними биядерными молекулами КЧ таллия повышается до 5 (атом Tl(2) в молекуле «А») и 6 (атом Tl(1) в «А» и атомы Tl(3) и Tl(4) в «В» и «С») (рис. 42б). Данные работ [145–151] позволяют координационные полиэдры атомов Tl(1), Tl(3) и Tl(4) (КЧ = 6) аппроксимировать искаженной тригональной призмой, а для Tl(2) (КЧ = 5) – искаженной тетрагональной пирамидой.

IV.3.2.3 Термическое поведение N,N-цикло-пентаметилендитиокарбамата таллия(I)

Исследование термических свойств комплекса $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]_n$ позволило установить достаточно простой характер кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рисунок 44). До начала процесса термодеструкции кривая ДСК (рисунок 44б) фиксирует эндоэффект с экстремумом при 180.9 °С. Измерение температуры плавления независимым образом показало, что он обусловлен плавлением образца (началу плавления соответствует температура 176.9 °С). Основная потеря массы образца протекает в температурном диапазоне (306–320 °С) и начинается относительно пологим участком кривой ТГ (рисунок 44а) с переходом при ~315 °С на круто ниспадающий участок: кривая ДТГ фиксирует максимальную скорость потери массы

при 317.3 °С. На кривой ДСК (рисунок 44б) обсуждаемый диапазон представлен эндоэффектом с экстремумом при 317.8 °С, который обусловлен термодеструкцией образца и испарением продуктов разложения. Выраженная асимметрия обсуждаемого эффекта отражает сложный характер реакций, протекающих при термолизе дитиокарбаматных комплексов [301, 302]. В высокотемпературной области кривая ДСК фиксирует еще один эндоэффект (с экстремумом при 449 °С), который обусловлен плавлением образовавшегося сульфида таллия(I): начало плавления соответствует 445.5 °С. (Понижение $T_{пл}$ в сравнении со справочными значениями может объясняться присутствием примесей). Масса остатка составила 62.55% от исходной, что также согласуется с представлением об образовании Tl_2S (теоретическое значение 60.44%), загрязненного продуктами пиролиза.

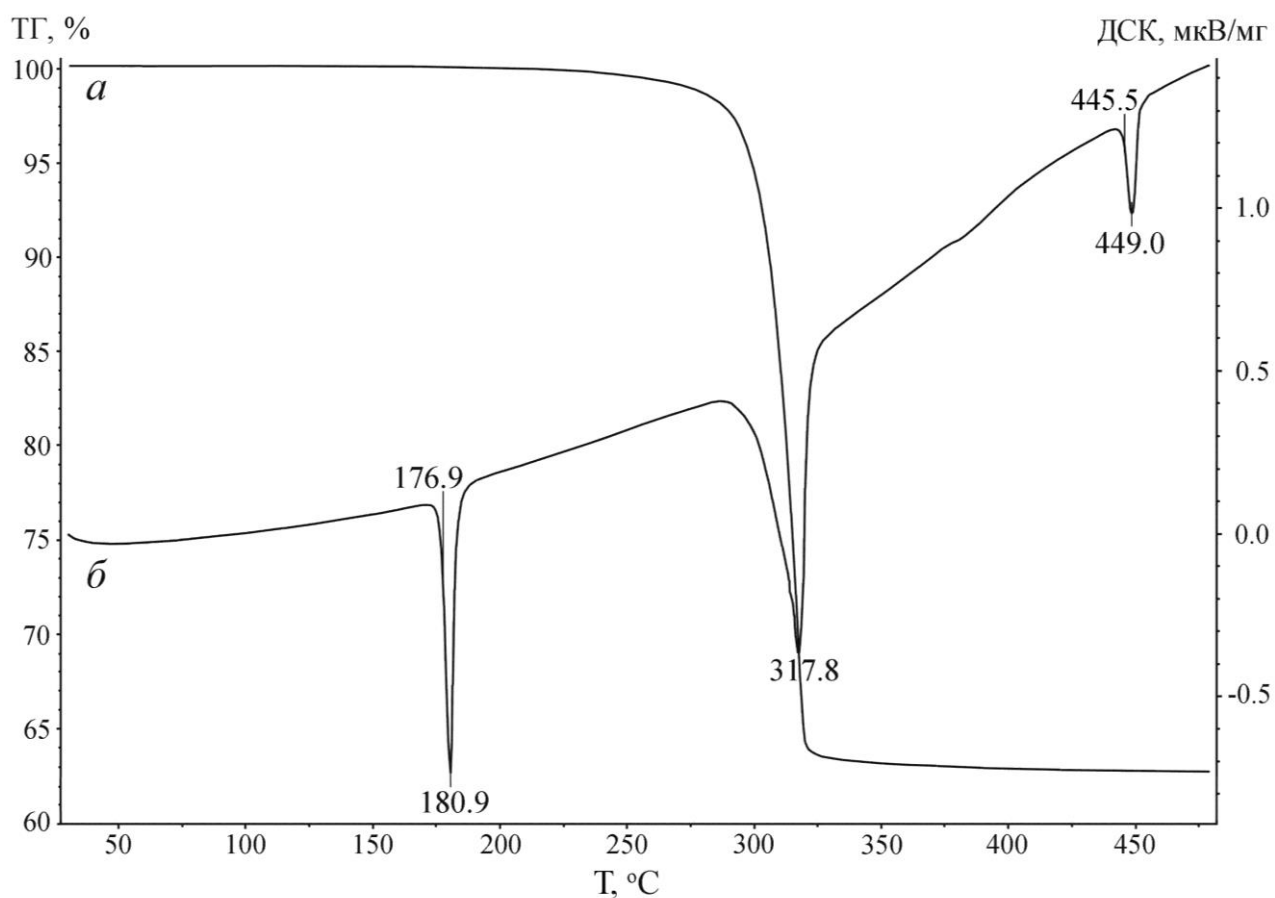


Рисунок 44 – Кривые ТГ (*a*) и ДСК (*б*) комплекса $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]_n$

Таким образом, новый N,N-цикло-пентаметилендитиокарбаматный комплекс таллия(I) представляет собой замечательный пример самоорганизации химической системы простого состава в необычно сложную структуру. Полиядерная структура комплекса формируется при участии трех типов структурно неэквивалентных биядерных молекул («А», «В» и «С») общего состава $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]$, соотносящиеся как конформеры. При этом чередующиеся centrosymmetric молекулы «В» и «С» участвуют в построении зигзагообразных полимерных цепей, которые, в свою очередь, объединяются в двумерные слои при участии неcentrosymmetric димеров «А». Исследование термических свойств комплекса позволило установить, что конечным продуктом термодеструкции является Tl_2S .

По результатам исследований, проведенных в главе IV, можно сделать следующие выводы:

1. Комплексы цинка, кадмия и ртути(II) с рядом дитиокарбаматных лигандов (дибутил-, пентаметилен-, гесаметилен- и морфолиндитиокарбамат-ион) обнаруживают способность к образованию мономерных плоско-квадратных, $[Me(Dtc)_2]$, и димерных комплексов неплоскостного строения, $[Me_2(Dtc)_4]$. Следствием одновременного присутствия в образцах молекул обоих структурных типов является формирование полиядерных образований типа межмолекулярных ассоциатов общего состава $[Me_2(Dtc)_4 \cdot nMe(Dtc)_2]$ ($n = 1-4$).

2. В соответствующих магнитноразбавленных системах медь(II) образует гетерополиядерные соединения, являющиеся результатом замещения одного из атомов непарамагнитных металлов на атом меди в составе «димерной» или «мономерной» части полиядерных комплексов.

3. Получены модельные системы, адекватно отражающие особенности структурной организации структурно-неоднородных систем дитиокарбаматных комплексов и их поведение при различных типах структурной реорганизации.

4. Получен и структурно охарактеризован N,N-цикло-гексаметилендитиокарбамат меди(II), являющийся первым представителем дитиокарбаматных комплексов меди(II) с необычным типом структурной организации за счет

проявления координационной полимерии.

5. Установлено, что хемосорбция ионов Cu^{2+} свежесажженными образцами $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$ сопровождается формированием трехъядерного медно(II)-таллиевого(I) комплекса; изотопно-замещенная β -форма состава $[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ идентифицирована по данным ЭПР. Выполнен расчет спиновой плотности на атомах таллия, а также установлен характер ее распределения по АО таллия.

6. Получен и структурно охарактеризован *N,N*-цикло-пентаметилендитиокарбаматный комплекс таллия(I), представляющий собой замечательный пример сложно организованного в структурном отношении соединения с относительно простым составом. Полиядерная структура комплекса формируется при участии трех типов («А», «В» и «С») структурно неэквивалентных биядерных молекул общего состава $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]$.

7. Конечными продуктами термической деструкции пентаметилендитиокарбаматного комплекса таллия(I) и гексаметилендитиокарбаматного комплекса меди(II) являются сульфиды таллия(I) и меди(II), соответственно.

ГЛАВА V

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССАХ АДДУКТООБРАЗОВАНИЯ С N-ДОНОРНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ И СОЛЬВАТАЦИИ

Дитиокарбаматные комплексы переходных металлов характеризуются открытой конфигурацией молекул, что свидетельствует о частичной координационной ненасыщенности комплексообразователя. По этой причине обсуждаемые соединения обладают способностью присоединять молекулы органических донорных оснований с образованием разнолигандных комплексов донорно-акцепторной природы, получивших название аддуктов.

Реакции аддуктообразования представляют несомненный интерес в практическом плане. Известно, что дитиокарбаматные комплексы широко используются в промышленности и аналитической химии для концентрирования и извлечения металлов методами экстракции. При этом экстракционная способность дитиокарбаматов существенно повышается при образовании гидрофобных аддуктов. Кроме того, в сравнении с исходными дитиокарбаматными комплексами, их аддукты с N-донорными органическими основаниями обладают высокой молекулярной летучестью в вакууме. Поэтому появляется возможность использования аддуктов в качестве прекурсоров сульфидов переходных металлов в процессах получения полупроводниковых и люминесцентных пленок.

В связи с этим возникает необходимость систематического исследования процессов аддуктообразования с широким кругом азотсодержащих органических оснований, строения и свойств образующихся аддуктов, а также их взаимодействия с молекулами органических растворителей различной химической природы. В последнем случае такое взаимодействие (сольватация) приводит к формированию структур клатратного типа, в которых комплексы играют роль молекул «хозяев», участвуя в формировании кристаллического каркаса, а сольватные молекулы выполняют роль «гостей», стабилизируя заселяемые молекулярные полости или каналы, и удерживаемые ван-дер-Ваальсовыми силами и водородными связями. Важным представляется также установление характера

влияния внешнесферных сольватных молекул на структуру аддуктов на трех уровнях структурной организации: надмолекулярном (кристаллическая решетка), молекулярном и локальном (координационный полиэдр металлокомплексообразователя).

Были синтезированы аддукты дитиокарбаматных комплексов меди(II), цинка, кадмия с диалкиламинами, пиридином, морфолином и пиперидином, а также сольваты этих соединений, включающие в кристаллическом состоянии внешнесферные молекулы бензола, толуола, четыреххлористого углерода, морфолина. Изучение парамагнитных соединений меди(II), магнитноразбавленных цинком или кадмием, проводилось на базе метода ЭПР. Для исследования диамагнитных комплексов цинка и кадмия использовалась мультиядерная ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе и рентгеноструктурный анализ [311–323].

V.1 Аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с симметрично-замещенными диалкиламинами

Ранее в работах [186–189] сообщалось об исследовании методом ЭПР спектроскопии аддуктов диметил- и диэтилдитиокарбаматных комплексов меди(II) с аммиаком, метиламином, диметил- и диэтиламином, триэтиламином. Сравнительный анализ параметров ЭПР показал, что *бис*-диметилдитиокарбаматный комплекс меди(II) образует со всеми основаниями только тетраэдрические аддукты. В случае *бис*-диэтилдитиокарбаматного комплекса меди(II) образуются моноядерные аддукты с различным типом геометрии: тригонально-бипирамидальным (аммиак, метиламин) и тетраэдрическим (диэтиламин). При взаимодействии дитиокарбаматов меди(II) с третичными аминами (триэтиламином) стерический фактор препятствует образованию аддуктов. Исследование методами ЭПР и ЯМР кристаллических аддуктов диметил- и диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с дибутиламином и *ди-изо*-бутиламином установило [190, 191] преимущественно тригонально-бипирамидальный характер геометрии координационных полиэдров. При этом

аддукт с ди-*изо*-бутиламином, по данным РСА, одновременно существуют в форме двух конформационных изомеров. Тем не менее, до настоящего времени строение и свойства аддуктов дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) (включающих лиганды диалкилзамещенного и циклического строения) с алифатическими диалкиламинами остаются относительно малоизученными.

В связи с этим представлялось интересным получение и сравнительное исследование аддуктов диметил-, диэтил- и морфолиндитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с диэтил- и дипропиламином общего состава $[M(NHR'_2)(S_2CNR_2)_2]$ (где $M = Zn, {}^{63,65}Cu$; $R = CH_3, C_2H_5$; $R_2 = (CH_2)_4O$; $R' = C_2H_5, C_3H_7$) методами ЭПР и ЯМР (${}^{13}C, {}^{15}N$) спектроскопии [311].

V.1.1 Исследование изотопно-замещенных аддуктов меди(II) методом ЭПР

Стехиометрические исследования кристаллических изотопно-замещенных аддуктов диалкилдитиокарбаматных комплексов меди(II) с диэтил- и дипропиламином позволили выявить образование одного типа соединений, которые характеризуются соотношениями металл : основание = 1 : 1. Поскольку полученные аддукты меди(II) являются парамагнитными соединениями, для их исследования в качестве базового был использован метод спектроскопии ЭПР.

Сравнительный анализ экспериментальных спектров ЭПР изотопно-замещенных аддуктов меди(II) в магнитноразбавленном состоянии позволил установить индивидуальный характер спектральных картин соединений XXV–XXIX. Рассчитанные параметры ЭПР (таблица 19) уточнялись по результатам компьютерного моделирования экспериментальных спектров. Во всех случаях была достигнута высокая степень приближения модельных спектров к экспериментальным. При этом модельные спектры весьма точно отражают не только положение и относительные интенсивности компонент СТС во всех трех ориентациях, но также и пиков дополнительного поглощения (ДП), которые при моделировании параметрически вообще не задавались.

Для спектров соединений XXV–XXIX характерен ряд общих признаков (рисунки 45, 46, таблица 19): трехосная анизотропия g - и A^{Cu} -тензоров (при

наличии ориентации с $g_3 \approx 2.00$), присутствие квартетов разрешенной СТС от ядер ^{63}Cu или ^{65}Cu ($I = 3/2$) во всех трех ориентациях, а также наличие в высокопольной области спектров двух пиков ДП высокой интенсивности [305, 306].

Таблица 19 – Параметры спектров ЭПР* аддуктов дитиокарбаматных комплексов меди(II) с диалкиламинами

Комплекс	g_1	A_1^{Cu}	g_2	A_2^{Cu}	g_3	A_3^{Cu}
XXV. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]**$	2.115	98/105	2.089	81/87	2.019	27/29
XXVI. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	2.116	111/119	2.079	63/67	2.011	22/24
XXVII. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	2.110	103/110	2.095	74/79	2.015	27/29
XXVIII. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	2.113	105/112	2.092	73/78	2.013	25/27
XXIX. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	2.124	127/136	2.040	24/26	2.027	25/28

* Значения констант СТС (Э) даны для нуклидов $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$.

** $A_1^{\text{N}} = 4.8$ Э, $A_2^{\text{N}} = 5.9$ Э (третья производная).

Характер трехосной анизотропии параметров ЭПР позволяет сделать вывод, что геометрия ближайшего окружения комплексообразователя в исследуемых аддуктах существенно отклоняется от квадратно-пирамидальной (C_{4v}) в сторону тригональной бипирамиды (D_{3h}), а основное состояние неспаренного электрона является результатом смешивания $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ -АО меди(II) [220, 324]. Исключение представляет аддукт XXIX, спектр которого характеризуется присутствием единственного пика ДП. Значения g -факторов и констант СТС этого соединения близки случаю аксиальной симметрии (рисунок 47, таблица 19). Уширение компонент СТС, наблюдаемое в экспериментальных спектрах, обусловлено неразрешенной триплетной ДСТС от атома азота ^{14}N ($I = 1$) координированных молекул оснований. Последнее подтверждается, например, тем, что при двойном дифференцировании спектра ЭПР аддукта XXV компоненты СТС в двух ориентациях разрешаются на триплеты компонент ДСТС (рисунок 45а, таблица 19).

Для количественной оценки вклада ТП/ТБП-составляющих в геометрию полиэдров меди был использован методический подход, основанный на использовании параметра $\Delta = A_1^{\text{Cu}} - A_2^{\text{Cu}}$ [217]. При исследовании ряда аддуктов показана корреляция между параметром Δ и вкладом ТБП-составляющей в геометрию полиэдра меди. Так при возрастании вклада ТБП-составляющей в интерва-

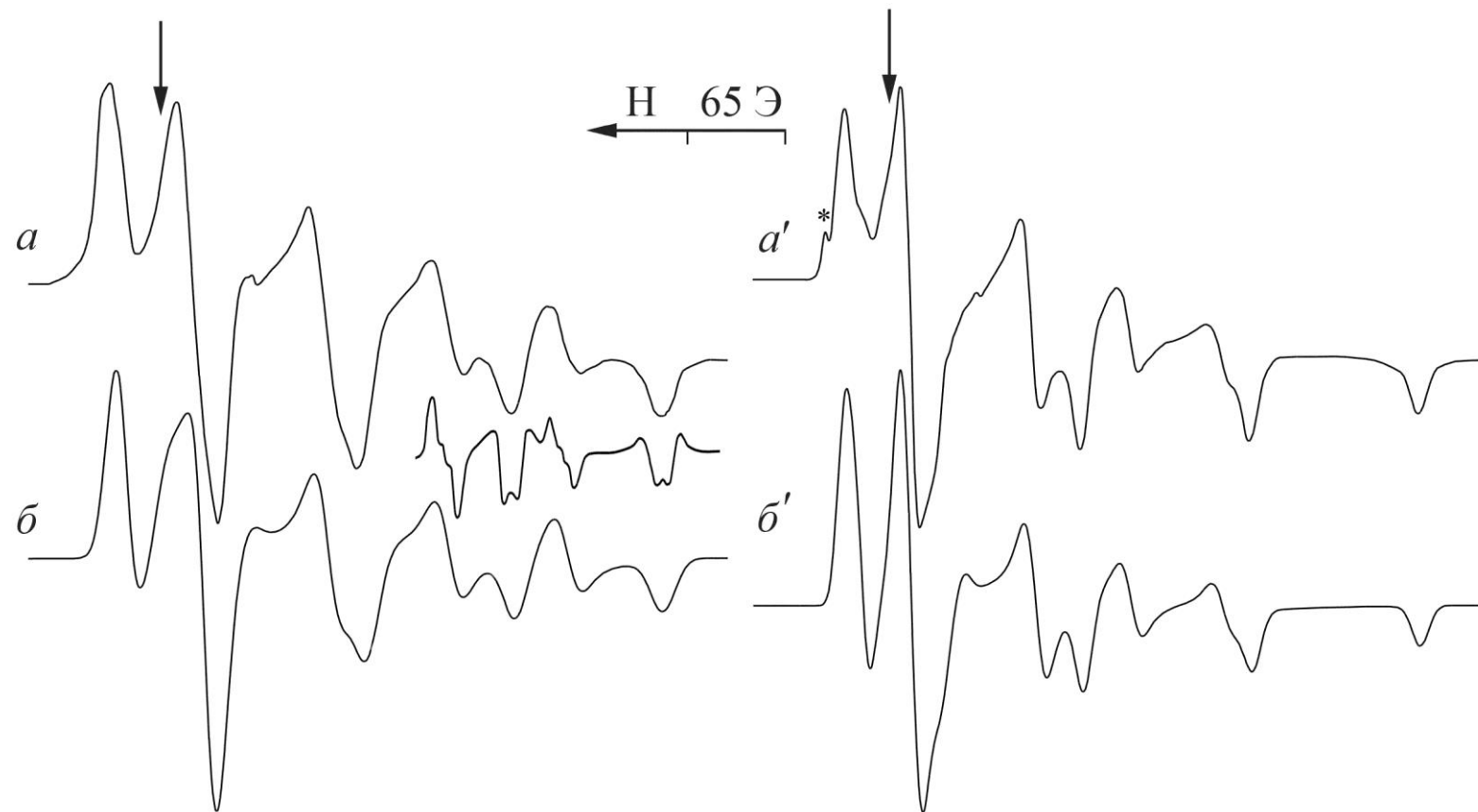


Рисунок 45 – Спектры ЭПР магнитноразбавленных цинком аддуктов XXV, $[\text{}^{63}\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$, (*a*, *б*) и XXVI, $[\text{}^{63}\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$, (*a'*, *б'*): экспериментальные (*a*, *a'*) и теоретически построенные (*б*, *б'*) (* – компонента, обусловленная примесью исходного дитиокарбаматного комплекса). Фрагмент спектра $[\text{}^{63}\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ в низкопольной области дан в форме третьей производной. Стрелкой показано положение сигнала ДФПГ

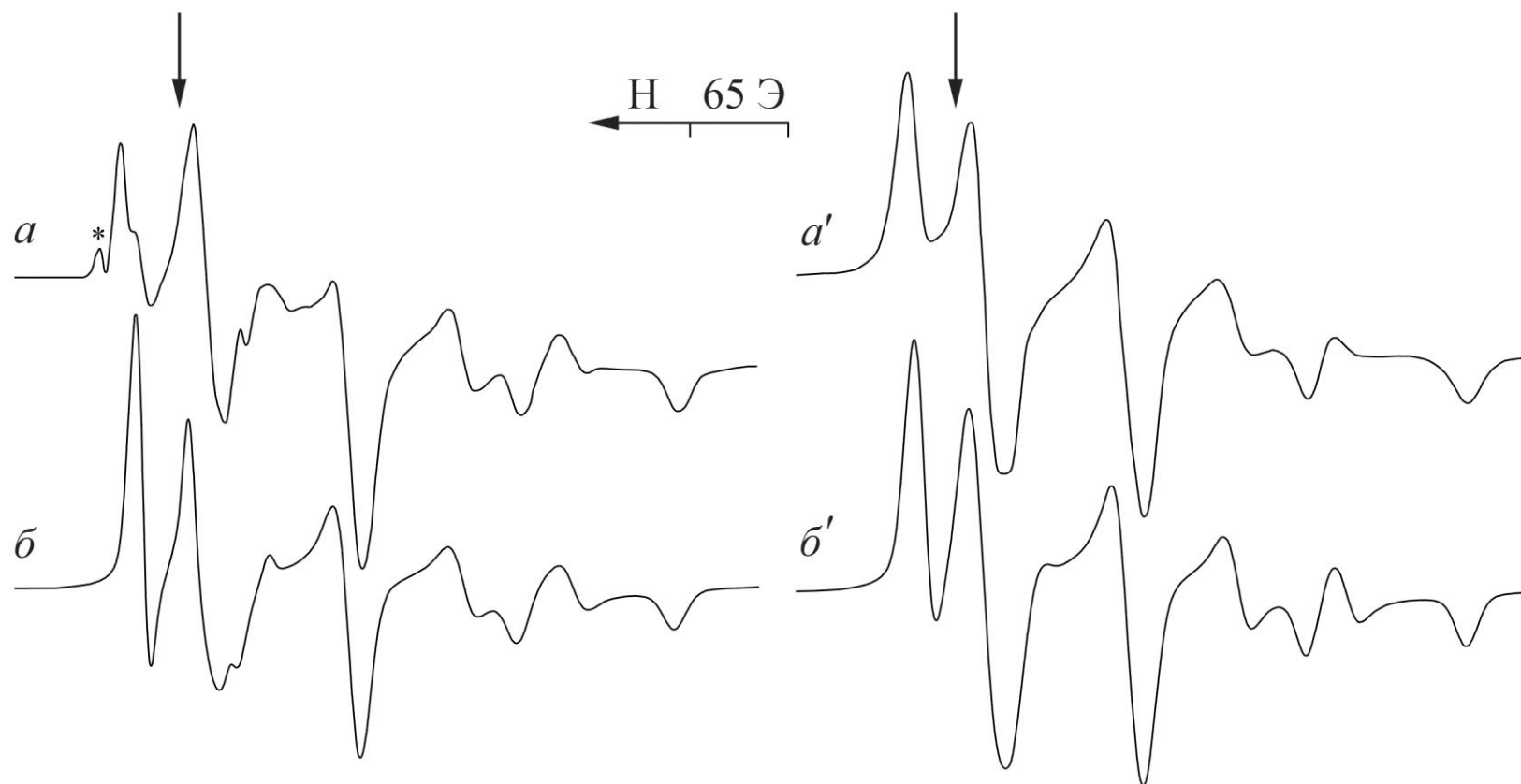


Рисунок 46 – Спектры ЭПР магнитноразбавленных цинком аддуктов XXVII, $[\text{}^{63}\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$, (*a*, *б*) и XXVIII, $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$, (*a'*, *б'*): экспериментальные (*a*, *a'*) и теоретически построенные (*б*, *б'*) (* – компонента, обусловленная примесью исходного дитиокарбаматного комплекса). Стрелкой показано положение сигнала ДФПГ

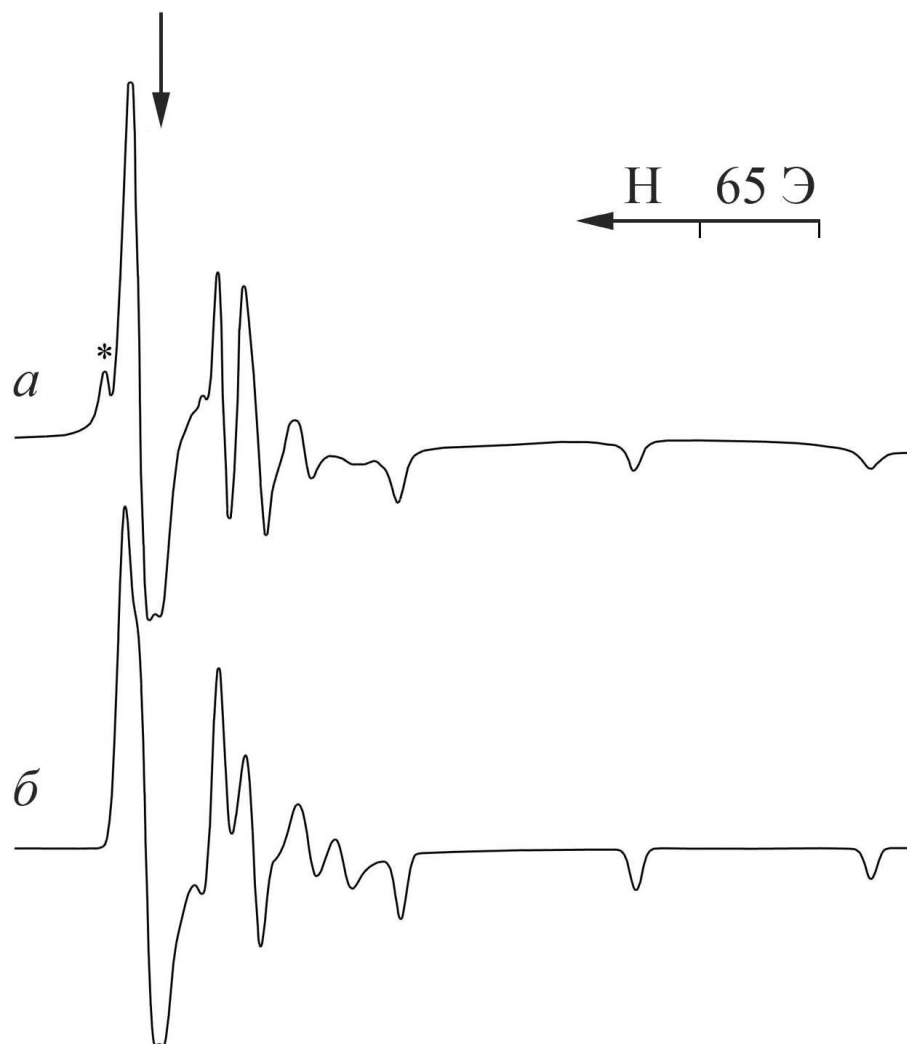


Рисунок 47 – Спектры ЭПР магнитноразбавленного аддукта XXIX, $[\text{}^{63}\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$: *a*) экспериментальный; *б*) теоретически построенный (* – компонента, обусловленная примесью исходного дитиокарбаматного комплекса)

ле 55-85% происходит линейное уменьшение параметра Δ от 105 до 64 Э [217]. В соответствии с этими представлениями аддукты XXV–XXIX в порядке возрастания вклада ТБП-составляющей в геометрию полиэдра меди следует расположить в последовательности, представленной в таблице 20.

Для аддукта XXIII параметры ЭПР низкопольной и промежуточной ориентаций существенно сближены и величина параметра Δ составляет всего лишь 17 Э. Следовательно, вклад ТБП-составляющей значительно превышает 85% и образуется ТБП полиэдр меди(II) близкий к правильному.

Таблица 20 – Значения параметра Δ для магнитноразбавленных аддуктов диалкилдитиокарбаматных комплексов меди(II) с диалкиламинами

Комплекс	Δ	ТБП, %
XXIX. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	103	~56
XXVI. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	48	~80
XXVIII. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	32	>85
XXVII. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	29	>85
XXV. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	17	>>85

V.1.2 MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование аддуктов цинка

При исследовании методом спектроскопии ЭПР аддуктов экспериментальные спектры отражают особенности структурной организации преимущественно внутренней координационной сферы. Для изучения периферической части молекулярных систем, то есть структурного состояния лигандов внутренней координационной сферы был использован метод мультиядерной твердотельной ЯМР спектроскопии (MAS ЯМР).

Характер экспериментальных спектров ЯМР подтверждает индивидуальность полученных аддуктов. В спектрах ЯМР ^{13}C кристаллических соединений XIX–XXIV общего состава $[\text{Zn}(\text{NHR}'_2)(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ (рисунок 48, таблица 21) присутствуют резонансные сигналы $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп, а также алкильных (алкоксильных) заместителей в составе дитиокарбаматных лигандов и молекул координированных оснований. Наиболее информативной в структурном отноше-

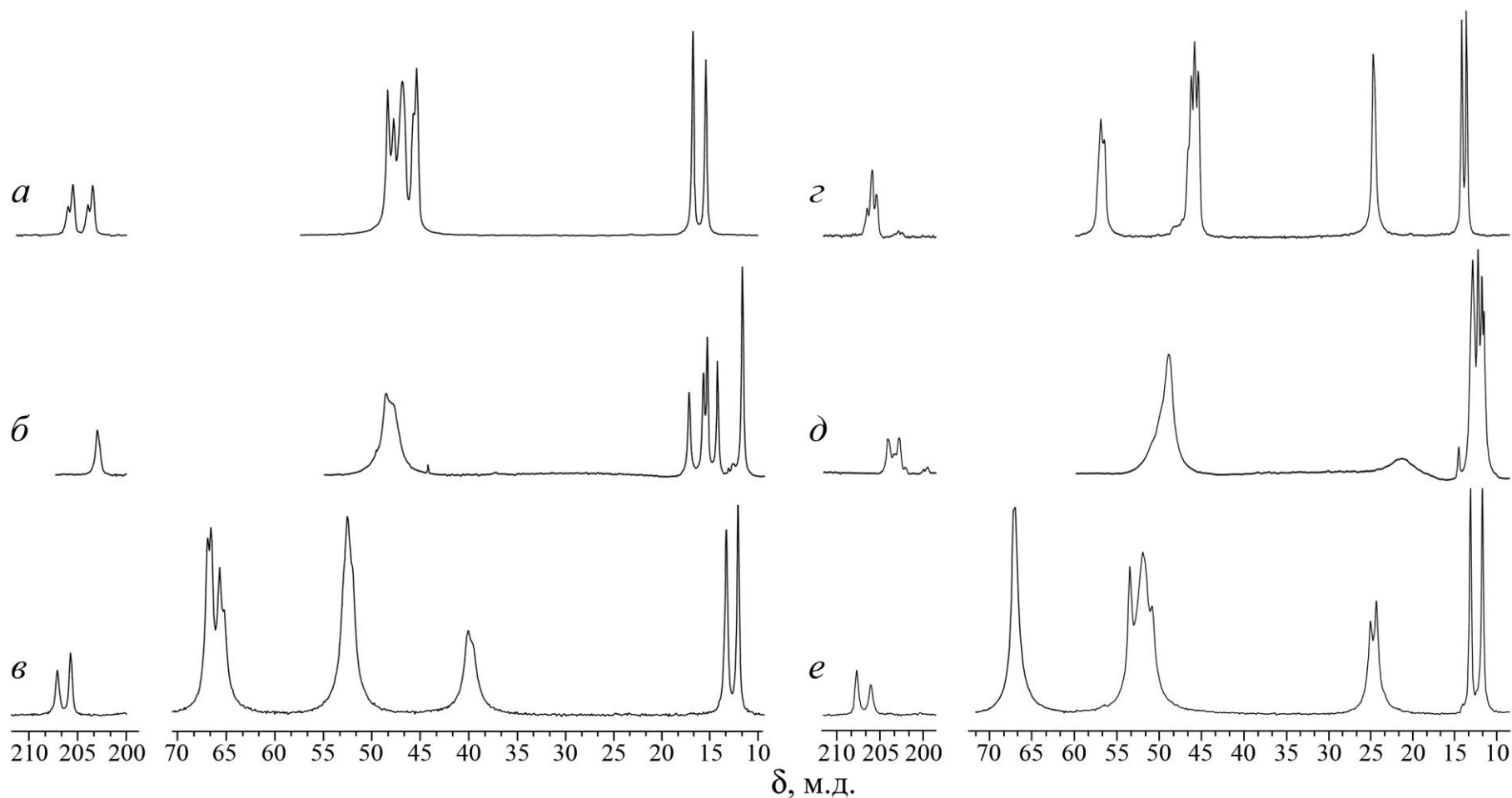


Рисунок 48 – Спектры MAS ЯМР ^{13}C кристаллических аддуктов XIX, XXI, XXIII состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$: *a*) $\text{R} = \text{CH}_3$ (512/5500), *б*) C_2H_5 (1300/5000), *в*) $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$ (1100/5500); и XX, XXII, XXIV состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$: *з*) $\text{R} = \text{CH}_3$ (512/5500), *д*) C_2H_5 (1236/5000), *е*) $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$ (1800/5500); в скобках приведено число накоплений / частота вращения образцов, в Гц

Таблица 21 – Химические сдвиги δ (м.д.) сигналов ЯМР ^{13}C и ^{15}N аддуктов XIX–XXIV относительно TMS и NH_4Cl

СОЕДИНЕНИЕ	$-\text{S}(\text{S})\text{CNR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$)				NHR'_2 ($\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$)				
	$-\text{S}(\text{S})\text{CN}=\text{}$	$=\text{N}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{O}-$	$=\text{N}-$	$=\text{NCH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	$=\text{N}-$
XIX. $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	205.7 (45)* 203.7 (42)* (1:1)		46.9 45.6 (30)* (2:2)		109.5 104.5 (1:1)	48.4 47.8 (1:1)		16.9 15.5 (1:1)	14.6
XX. $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	206.2 (52)* 205.7 (45)* (1:1)		46.3 (34)* 45.8, 45.4 (1:2:1)		104.5 103.5 (1:1)	57.0 (26)* 56.7 (36)* (1:1)	24.7 24.6 (1:1)	14.2 13.6 (1:1)	9.6
XXI. $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	203.2	48.8	15.6, 14.5 11.9 (1:1:2)		133.0 130.7 (1:1)	47.9		17.4 16.0 (1:1)	16.0
XXII. $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	204.4 203.1(44)* (1:1)	49.1	12.4, 12.0 11.7 (2:1:1)		134.5, 130.6 (1:1)	50.1	21.5	13.4 13.1	2.0
					134.4, 130.5 130.3 (2:1:1)			12.8 (1:2:1)	0.2 (1:1)
XXIII. $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	207.2 205.8 (1:1)	52.9, 52.5 52.0 (1:2:1)		67.0, 66.6 65.7, 65.3 (1:1:1:1)	116.5 114.9 (1:1)	40.2 39.7 (1:1)		13.4 12.2 (1:1)	5.5
XXIV. $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	207.8, 206.1 (1:1)	52.0, 51.7 (1:1)		67.4, 67.2 (1:1)	114.7, 111.7 (1:1)	53.5, 50.8 (1:1)	25.0, 24.3 (1:1)	13.1, 11.7 (1:1)	6.0
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\} \cdot x\text{H}_2\text{O}^{**}$ [300]	209.7(51)* 207.4(43)*		47.5(39)* 47.0(31)*		116.7				
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [300]	206.5(51)*	48.6(71)*	13.2		139.1				
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [300]	204.8	54.6, 53.9 53.5		67.6 67.2	130.8				

* Асимметричные $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$ дублеты (Гц). ** В спектре ЯМР ^{13}C отмечаются две группы резонансных сигналов, обусловленных $\text{NaMdtc} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ различной степени гидратации.

нии является область $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп. В спектрах всех аддуктов (кроме XXI, рисунок 48б) последние представлены двумя (1 : 1) резонансными сигналами ^{13}C , что является отражением структурной неэквивалентности Dtc лигандов. Наблюдаемое в ряде случаев (рисунок 48, таблица 21: аддукты XIX, XX, XXII) дополнительное асимметричное расщепление сигналов ЯМР ^{13}C $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $\text{CH}_3-\text{N}=\text{}$ и $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$ групп обусловлено проявлением диполь-дипольных взаимодействий ^{13}C с «квадрупольным ядром» ^{14}N ($I = 1$) [290, 291].

Спектры ЯМР ^{15}N полученных аддуктов XIX–XXIV (рисунок 49), включающие пары резонансных сигналов (1 : 1) Dtc лигандов и синглетные сигналы координированных молекул диалкиламинов, в целом соответствуют спектрам ЯМР ^{13}C (в области $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп), обсуждавшимся выше, и свидетельствуют о существовании полученных соединений в единственных молекулярных формах. При этом значения $\delta(^{15}\text{N})$ (таблица 21) $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп в составе аддуктов XIX–XXIV со всей определенностью свидетельствуют о S,S'-бидентатно-терминальной координации Dtc лигандов. Ранее [300] отмечалась высокая чувствительность хим. сдвига ^{15}N к структурной функции дитиокарбаматных лигандов: так разница в значениях $\delta(^{15}\text{N})$ терминальных и мостиковых лигандов в составе диалкилдитиокарбаматных комплексов достигает 18 м.д. [60, 79]. (Для сравнения, соответствующие различия в значениях $\delta(^{13}\text{C})$ составляют лишь 1–3 м.д.).

В спектрах ЯМР аддукта XXI, $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$, синглетному резонансному сигналу ^{13}C дитиокарбаматной группы (рисунок 48б) соответствуют два сигнала (1 : 1) ^{15}N (рисунок 49б). Наблюдаемое формальное несоответствие свидетельствует о том, что в обсуждаемых $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ группах структурная эквивалентность атомов углерода сочетается с неэквивалентностью атомов азота.

В процессе длительных накоплений спектров ЯМР ^{15}N соединений XIX–XXIV отмечается постепенная десорбция оснований с переходом части образцов в исходные биядерные дитиокарбаматы цинка, $[\text{Zn}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$. Однако в случае соединения XXII, $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (рисунок 49д) одно-

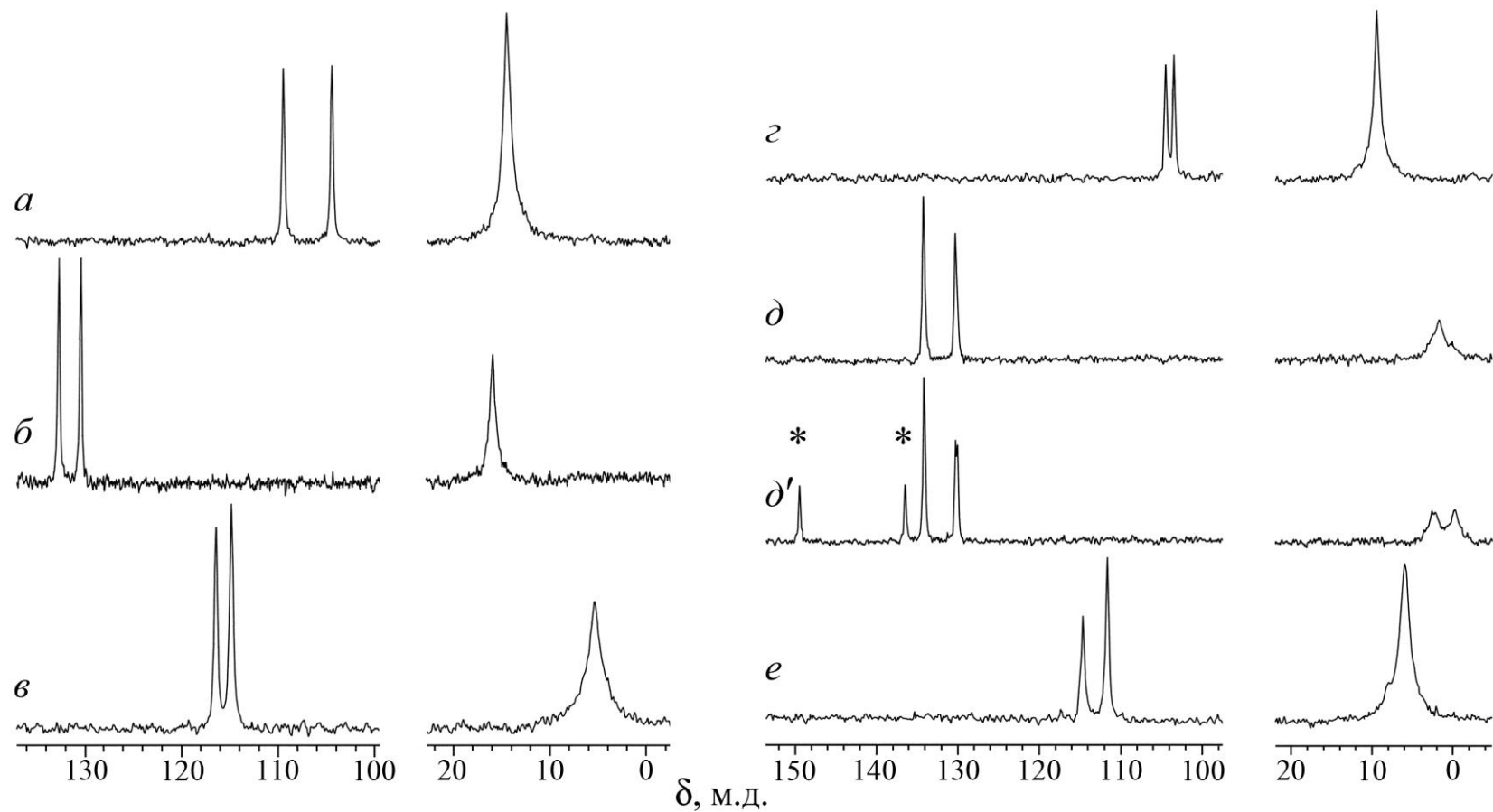


Рисунок 49 – Спектры ЯМР ^{15}N аддуктов XIX, XXI, XXIII состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$: а) $\text{R} = \text{CH}_3$ (4600/4800), б) C_2H_5 (3240/2600), в) $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$ (7000/5500); и XX, XXII, XXIV состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]$: з) $\text{R} = \text{CH}_3$ (6480/4500), д) C_2H_5 (2560/3000), д') C_2H_5 (12700/2800), е) $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$ (20260/5500); в скобках приведено число накоп-лений / частота вращения образцов, в Гц (* –примесь исходного дитиокарбаматного комплекса)

временно с десорбцией дипропиламина и появлением резонансных сигналов ^{15}N диэтилдитиокарбамата цинка – два сигнала (1:1) с $\delta = 149.8$ и 136.8 м.д. от пар мостиковых и терминальных лигандов, соответственно [60] (рис. 49d') – качественно изменяется и спектр ЯМР ^{15}N аддукта. Так резонансный сигнал ^{15}N одной из $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп расщепляется на два (1 : 1) и, вместо одного, появляется два сигнала (1 : 1) координированных молекул дипропиламина (рисунок 49d'). Эти данные свидетельствуют о возможности образования аддуктом XI двух кристаллических модификаций, одна из которых представлена единственной молекулярной формой, тогда как вторая одновременно существует в форме двух изомерных молекул.

Сравнительный анализ значений $\delta(^{15}\text{N})$ $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп в аддуктах XIX–XXIV и соответствующих дитиокарбаматах натрия (преимущественно ионного строения) показывает, что во всех случаях ковалентное связывание Dtc лигандов приводит к повышению степени электронного экранирования ядер азота. Кроме того, для $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп прослеживается зависимость значений $\delta(^{15}\text{N})$ от алкильных заместителей при атоме азота (таблица 43), характер которой объясняется совместным проявлением мезомерного эффекта дитиокарбаматных групп и (+)индуктивного эффекта алкильных заместителей [300].

V.2 Аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов меди(II), цинка, кадмия с циклическими N-донорными основаниями

Были синтезированы кристаллические аддукты дитиокарбаматных комплексов меди(II), цинка, кадмия с циклическими азотсодержащими донорными основаниями: пиридином, морфолином и пиперидином [312–318, 320–323]. Ароматическая молекула пиридина содержит гетероатом азота и имеет плоскостное строение. Особенностью молекул морфолина и пиперидина является неплоскостной характер строения и возможность их существования в трех основных конформациях: «кресло», «ванна», «твист». Кроме того, в состав морфолина наряду с атомом азота входит и гетероатом кислорода. Пиперидин, благодаря выраженной пространственной направленности

неподеленной электронной пары на атоме азота, является более сильным органическим основанием ($pK_a = 11.25$) [325] в сравнении с пиридином и морфолином ($pK_a = 5.20$ и 8.33 , соответственно) [325].

Получение аддуктов общего состава $[M(B)\{S_2CNR_2\}_2]$ ($M = Cu, Zn, Cd$; $R = CH_3, C_2H_5, iso-C_4H_9, R_2 = (CH_2)_4O$; $B = NC_5H_5; NH(CH_2)_4O; NH(CH_2)_5$) было проведено с использованием двух методических приемов: а) абсорбцией органических основания из газовой фазы поликристаллическими образцами исходных дитиокарбаматных комплексов и б) кристаллизацией из среды органических растворителей в присутствии N-донорного основания.

V.2.1 ЭПР спектральное исследование магнитноразбавленных аддуктов дитиокарбаматов меди(II) с пиридином, морфолином и пиперидином

Изотопно-замещенные аддукты $[^{63/65}Cu\{C_5H_5N\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$ (XXXIV) $[^{63}Cu(C_5H_5N)\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]$ (XXXVII), $[^{63/65}Cu\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]$ (XLII), $[^{63/65}Cu/Zn\{NH(CH_2)_5\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$ (XLVI) и $[^{63}Cu/Zn\{NH(CH_2)_5\}\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]$ (XLVII), полученные количественной абсорбцией паров пиридина, морфолина или пиперидина поликристаллическими магнитноразбавленными образцами $[^{63/65}CuZn(S_2CNR_2)_4]$ ($R = CH_3, C_2H_5, R_2 = (CH_2)_4O$), по данным стехиометрических исследований характеризуется соотношением металл : основание = 1 : 1.

Спектры ЭПР образца XXXIV при комнатной температуре (рисунок 50а) и 77 К (рисунок 50б) характеризуются трехосной анизотропией g- и А-тензоров (таблица 22), а также присутствием в высокопольной области системы пиков дополнительного поглощения (ДП) [305, 306]. Рассчитанные параметры ЭПР и характер экспериментальных спектров существенно отличаются от таковых для аддуктов тетрагонально-пирамидального строения, полученных в изотропных жидких средах, и характеризующихся аксиальной симметрией (таблица 22). Трехосная анизотропия параметров ЭПР указывает на существенное отклонение геометрии координационного полиэдра меди(II) от тетрагонально-пирамидальной (C_{4v}) в направлении тригональной бипира-

миды (D_{3h}). В соответствие с данными [220, 324], в этом случае волновая функция основного состояния неспаренного электрона меди(II) является результатом комбинации $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбиталей: $\Psi_g = (1 + c^2)^{-1/2}(d_{z^2} + cd_{x^2-y^2})$. При этом для пятикоординатных соединений меди(II) с тригонально-бипирамидальной геометрией молекул коэффициент смешивания $c = 0$ (основное состояние неспаренного электрона d_{z^2} -орбиталь); тогда как для тетрагонально-пирамидальных молекул $c = 1/3^{1/2}$ ($d_{x^2-y^2}$ -орбиталь).

Компьютерное моделирование экспериментальных спектров ЭПР изотопно-замещенного аддукта $[^{63/65}\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ показало присутствие в его структуре двух типов структурно- и магнитно-неэквивалентных молекул. Об этом свидетельствуют дублеты компонент СТС в перпендику-

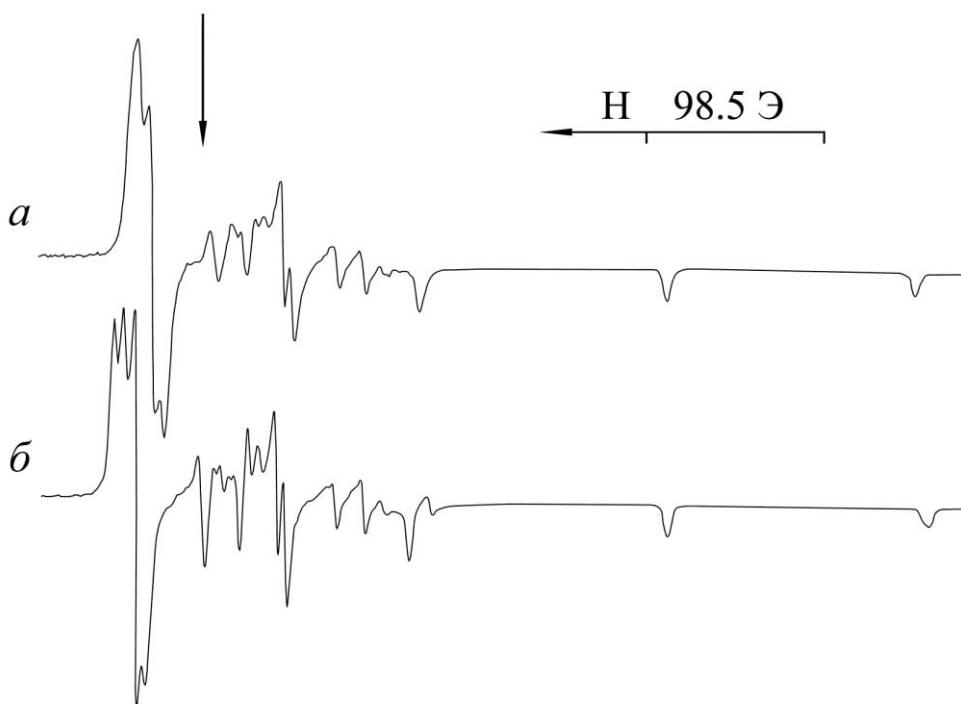


Рисунок 50 – Спектры ЭПР магнитноразбавленного цинком ($\text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 1000$) поликристаллического аддукта *бис*-(диэтилдитиокарбамато)меди(II) с пиридином, полученного абсорбцией пиридина из газовой фазы при 298 К (*а*) и 77 К (*б*). Стрелкой показано положение ДФПГ

Таблица 22 – Параметры ЭПР магнитноразбавленных аддуктов дитиокарбаматных комплексов меди

СОЕДИНЕНИЕ		g ₁	*A ₁ ^{Cu} , Э	g ₂	*A ₂ ^{Cu} , Э	g ₃	*A ₃ ^{Cu} , Э
[⁶³ Cu(Py)(EDtc) ₂]**		2.114	149	2.031	20	2.031	20 [177]
		2.119	149	2.031	27	2.029	23 [175]
		2.111	145	2.033	24	2.033	24 [180]
XXXIV. [Cu(Py)(EDtc) ₂]	298 К	2.118	137/147	2.036 2.047	30.3/32.5 32.5/34.8	2.019	5.6/6.0
	77 К	2.120	143/153	2.035 2.049	33.1/35.5 35.4/37.9	2.017	6.9/7.4
XXXV. [Cu(Py)(EDtc) ₂]•2CCl ₄		2.118	130/139	2.051	44/47	2.014	10.4/11.2
XXXVI. [Cu(Py)(EDtc) ₂]•C ₆ H ₆	298 К	2.115	122/130	2.065	60/64	2.015	23.0/24.6
	32 К	2.114	119/127 A ₁ ^N = 3.5	2.078	73/78	2.005	20.0/21.4
XXXVII. [⁶³ Cu(Py)(<i>iso</i> -BuDtc) ₂]		2.123	135	2.037	23	2.027	9
XLI. [CuZn(MfDtc) ₄]	295 К	2.111	131/140	2.030	15.6/16.7	2.030	18.9/20.2
	77 К	2.113	135/144	2.031	16.3/17.5	2.030	20.4/21.8
XLII [Cu(Mf)(MfDtc) ₂]	295 К	2.123	134/144	2.038	19.1/20.5	2.034	17.3/18.5
	77 К	2.123	141/151	2.036	20.0/21.4	2.033	17.7/19.0
XLIII [Cu(Mf)(MfDtc) ₂]•Mf	295 К	2.122	127/135	2.050	34.1/36.5	2.023	8.1/8.7
XLVI. [Cu(Pip)(EDtc) ₂]	295 К	2.120	125/134	2.061	52/56	2.016	19/20
XLVIIa. [⁶³ Cu(Pip)(MDtc) ₂]	295 К	2.126	128	2.054	34	2.028	3.0
XLVIIb. [⁶³ Cu(Pip)(MDtc) ₂]	295 К	2.132	130	2.041	18	2.029	2.5

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

**Данные для низкотемпературных (77 К) толуольных стекол.

лярной ориентации спектра (рисунок 50а). Кроме того, регистрация спектра в области низких температур (77 К), когда уменьшаются эффекты теплового уширения компонент СТС, позволяет в высокопольной области спектра выявить не один, а два пика дополнительного поглощения (рисунок 50б) – по одному от каждой формы аддукта. Условием проявления второго пика ДП в модельном спектре является наличие еще одной высокопольной ориентации с g-фактором, близким к чисто спиновому значению.

Экспериментальные спектры ЭПР изотопно-замещенных образцов $[^{63}\text{Cu}/\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (XXXVII) (рисунки 51а, в) и $[^{63/65}\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$ (XLII) (рисунки 52в, д) (так же, как и исходного $[\text{CuZn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]$ (XLI) (рисунки 52а, б)) характеризуются присутствием разрешенной СТС от ядра атома меди Cu ($I = 3/2$) в параллельной и перпендикулярной ориентациях, а также интенсивного пика дополнительного поглощения (ДП) в области высоких полей [305, 306]. Параметры ЭПР экспериментальных спектров близки к таковым для аксиальных аддуктов в изотропных жидких средах (таблица 22). Отсюда следует, что геометрия координационного полиэдра меди(II) $[\text{CuS}_4\text{N}]$ в составе обсуждаемых аддуктов XXXVII и XLII, в отличие от выше обсуждавшегося пиридината, близка к тетрагонально-пирамидальной с преимущественной локализацией неспаренного электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -атомной орбитали (АО) меди(II). Проявление в экспериментальных спектрах некоторой ромбичности может быть обусловлено тетраэдрическим или ромбическим искажением основания тетрагонально-пирамидальных полиэдров меди.

Рассчитанные параметры ЭПР (таблица 22) уточнялись по результатам компьютерного моделирования экспериментальных спектров. Полученные модельные спектры (рисунки 51б, г, 52г) весьма точно отражают не только положение и относительные интенсивности компонент СТС во всех трех ориентациях, но также и пиков ДП (которые при моделировании параметрически не задавались).

Сравнительный анализ экспериментальных спектров ЭПР (таблица 22)

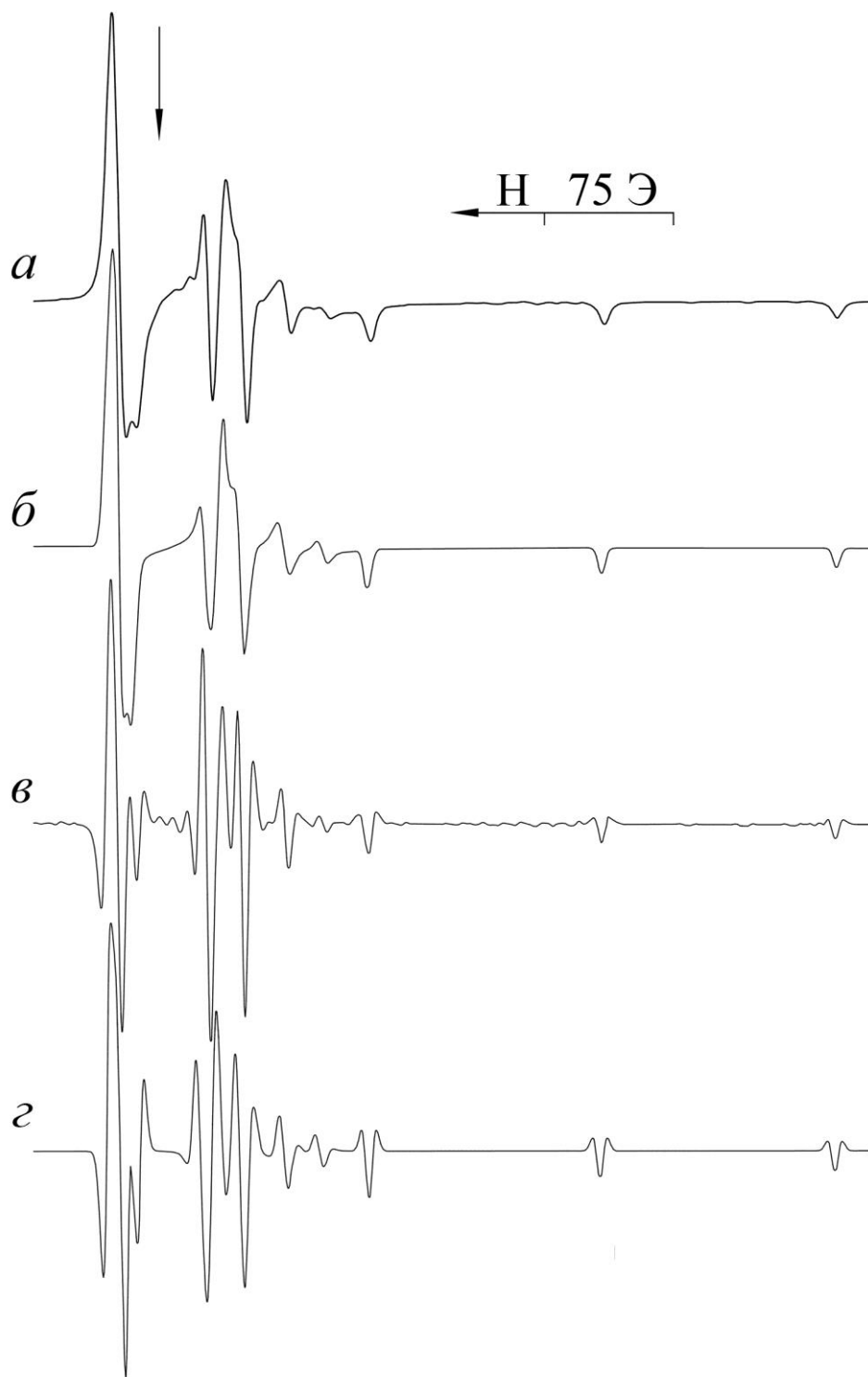


Рисунок 51 – Спектры ЭПР [$^{63}\text{Cu}/\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2$]: экспериментальные (*a*, *в*) и модельные (*б*, *г*). Спектры *в* и *г* представлены в форме третьей производной. Стрелкой показано положение сигнала ДФПГ

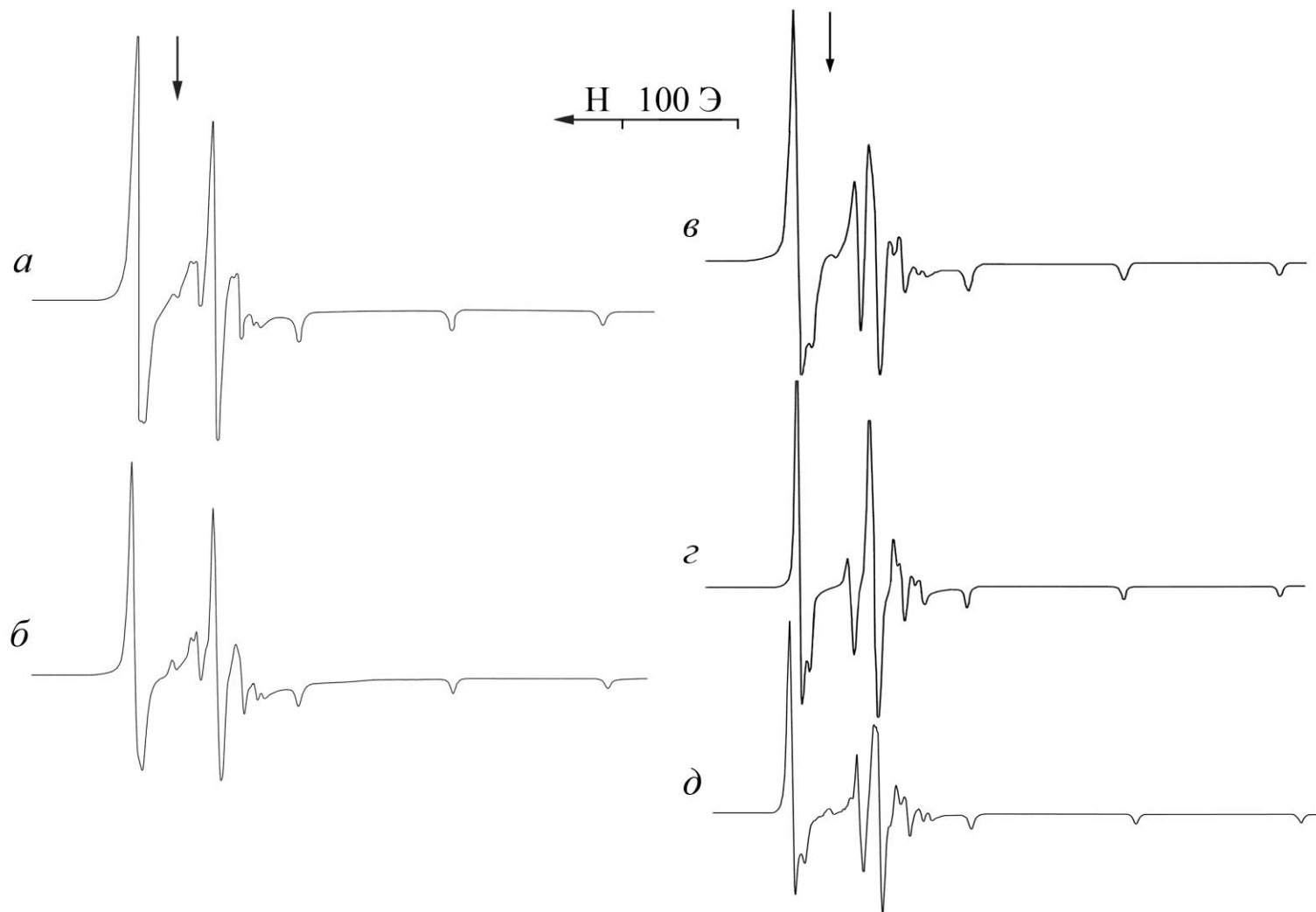


Рисунок 52 – Экспериментальные (*a–в, д*) и модельный (*з*) спектры ЭПР магнитноразбавленных комплексов $[\text{}^{63}\text{CuZn}(\text{MfDtc})_4]$ (*a, б*) и $[\text{}^{63}\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ (*в–д*) при 295 К (*a, в*) и 77 К (*б, д*). Стрелкой показано положение ДФПГ

исходного биядерного морфолиндитиокарбаматного комплекса меди(II)-цинка, $[\text{CuZn}(\text{MfDtc})_4]$ и аддукта $[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ позволяет в последнем случае отметить возрастание g -факторов во всех трех ориентациях ЭПР спектров (таблица 22), записанных при 295 К (рисунки 52а, в) и 77 К (рисунки 52б, д).

Магнитноразбавленные цинком аддукты диэтил- и диметилдителиокарбамата меди(II) с пиперидином (соединения XLVI и XLVII, соответственно) были получены абсорбцией основания из газовой фазы. При этом, в отличие от аддукта XLVI, аддукт XLVII обнаруживает способность к образованию двух изомерных форм, что отчетливо проявляется уже на стадии синтеза. При точном соблюдении соотношения $\text{Pip} : \text{M} = 1 : 1$ образуется аддукт желтого цвета (форма «а») (соединение XLVIIa). При дальнейшей хемосорбции, когда достигается незначительное превышение соотношения 1 : 1, цвет образца резко изменяется на красный, что свидетельствует об изомеризации аддукта, полученного на первой стадии (форма «б») (соединение XLVIIb).

Сравнительный анализ экспериментальных спектров ЭПР в совокупности с их компьютерным моделированием позволил выявить индивидуальный характер спектральных картин аддуктов XLVI (рисунок 53), XLVIIa (рисунки 54а, б) и XLVIIb (рисунки 54в, г). Спектры ЭПР соединений характеризуются двумя особенностями: а) проявление трехосной анизотропии g - и A -тензоров (таблица 22) и б) присутствие в высокопольной области пиков дополнительного поглощения [305, 306] высокой интенсивности. Компоненты третьей ориентации обнаруживаются при двойном дифференцировании экспериментальных спектров (рисунок 53в). Кроме того, высокопольный пик ДП, имеющий форму линии поглощения, моделируется лишь в случае трехосной анизотропии параметров ЭПР. Однако из четырех компонент СТС обсуждаемой ориентации реально наблюдается только одна: три другие перекрываются пиками ДП и компонентами СТС промежуточной ориентации. Проявление ромбичности в экспериментальных спектрах ЭПР и наличие третьей, высокопольной ориентации с g -фактором, близким к чисто спиновому ($g_3 \approx 2.00$), свидетельствуют о существенном искажении координационного полиэдра меди в направлении тригональной бипирамиды (D_{3h}) [220, 324], когда

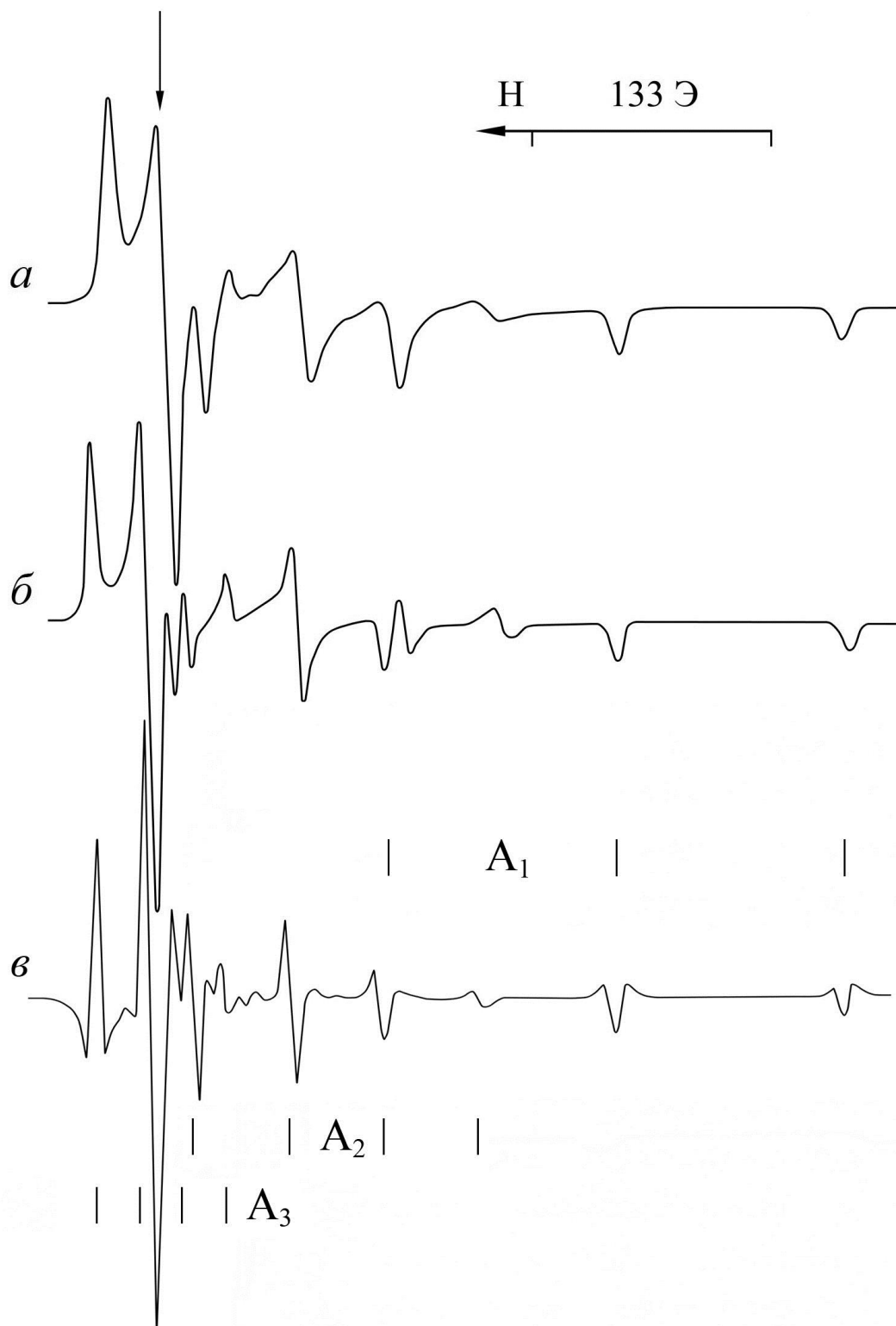


Рисунок 53 – Спектры ЭПР магнитноразбавленного цинком поликристаллического аддукта $[\text{}^{63}\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$: *a*) 295 К, *б*) 77 К. Спектр ЭПР в режиме третьей производной (*в*). Стрелкой показано положение ДФП

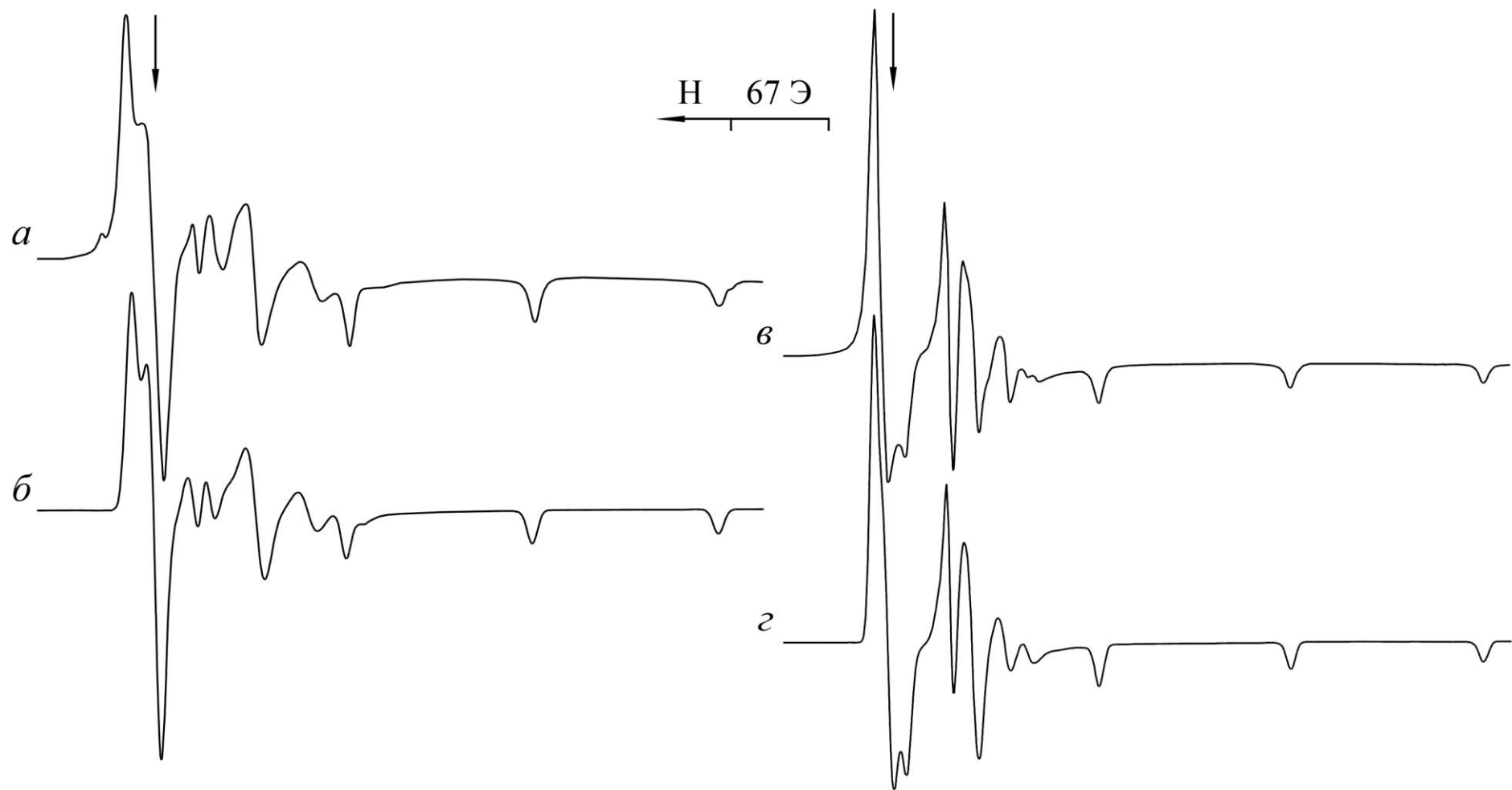


Рисунок 54 – Спектры ЭПР магнитно-разбавленного цинком(II) аддукта $[\text{}^{63}\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$, формы «a» (a, б) и «b» (в, z): a) экспериментальные (a, в), б) теоретически построенные (б, z). Стрелкой показано положение ДФПГ

основное состояние неспаренного электрона меди(II) является результатом комбинации $3d_{x^2-y^2}$ - и $3d_{z^2}$ -атомных орбиталей.

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). При сравнительной оценке вклада ТБП/ТП составляющих в геометрию полиэдров меди с координационным числом, равным пяти, используем параметр Δ ($\Delta = A_1^{\text{Cu}} - A_2^{\text{Cu}}$), меньшему значению которого соответствует больший вклад ТБП–составляющей [217]. В соответствии с возрастанием параметра Δ исследуемые аддукты расположены в таблице 23.

Таблица 23 – Значения параметра Δ для магнитноразбавленных аддуктов диалкилдитиокарбаматных комплексов меди(II) с циклическими органическими основаниями

Комплекс	Δ	ТБП, %
XLVI. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	73	~75
XLVIIa. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	94	~60
XXXIV. $[\text{Cu}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	107	~50
XXXVII. $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	112	~8
XLVIIIb. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	112	~8
XLII. $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	115	<8

V.2.2 MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N и ^{113}Cd) спектральные свойства аддуктов дитиокарбаматов цинка и кадмия с пиридином, морфолином и пиперидином

Данные ЭПР отражают особенности структурной организации преимущественно внутренней координационной сферы аддуктов. Поэтому для изучения периферической части молекулярных систем была использована мультядерная (^{13}C , ^{15}N и ^{113}Cd) MAS ЯМР спектроскопия. При исследовании использовались образцы аддуктов с природным содержанием изотопов.

Спектры ЯМР ^{13}C аддуктов $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (XXX), $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (XXXIII), $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$ (XXXIX), $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (XLIV), $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (XLV) характеризуются наличием двух групп сигналов: от дитиокарбаматных лигандов и координированных молекул пиридина (рисунки 55а, в), морфолина (рисунок 56а) или пиперидина (рисунки 56в, 57а, б). Анализ значений хим. сдвигов (таблицы 24, 25) позволил провести отнесение наблюдаемых резонансных сигналов дитиокарбаматных лигандов к структурным положениям ^{13}C в составе $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $-\text{NCH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групп. По два (1 : 1) резонансных сигнала ^{13}C в области $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп соединений XXXIII, XXXIX, XLIV и XLVb указывают на структурную неэквивалентность дитиокарбаматных лигандов в их составе. В то же время единственный сигнал ^{13}C для формы XLVa (рисунок 57а) свидетельствует о равноценности $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$ групп (таблица 25). При этом, во всех случаях отмечается неэквивалентность для метиновых, метиленовых и метильных групп, что обусловлено их распределением между несколькими структурными положениями (таблицы 24, 25). В спектре ЯМР ^{13}C $[\text{Zn}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ область дитиокарбаматных групп представлена тремя сигналами с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2 : 1, что наряду с неэквивалентностью $-\text{CH}_2-$ (1 : 1) и $-\text{CH}_3$ (1 : 1 : 2 : 1 : 2 : 1) групп указывает на присутствие в составе аддукта четырех неравноценных в структурном отношении дитиокарбаматных лигандов (рисунок 55а). Это вывод полностью соответствует данным ЭПР о существовании двух структурно-неэквивалентных молекул аддукта.

Наблюдаемое для некоторых соединений дополнительное асимметричное расщепление сигналов дитиокарбаматных групп является следствием неполного подавления диполь-дипольных взаимодействий углерода ^{13}C с квадрупольным ядром ^{14}N ($I = 1$) в условиях проведения MAS эксперимента [290, 291]. Сравнительный анализ приведенных в таблицах 24, 25 значений хим. сдвигов ^{13}C $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ группы в составе аддуктов и исходных натриевых солей позволяет отметить, что преимущественно ионное состояние лиганда характеризуется

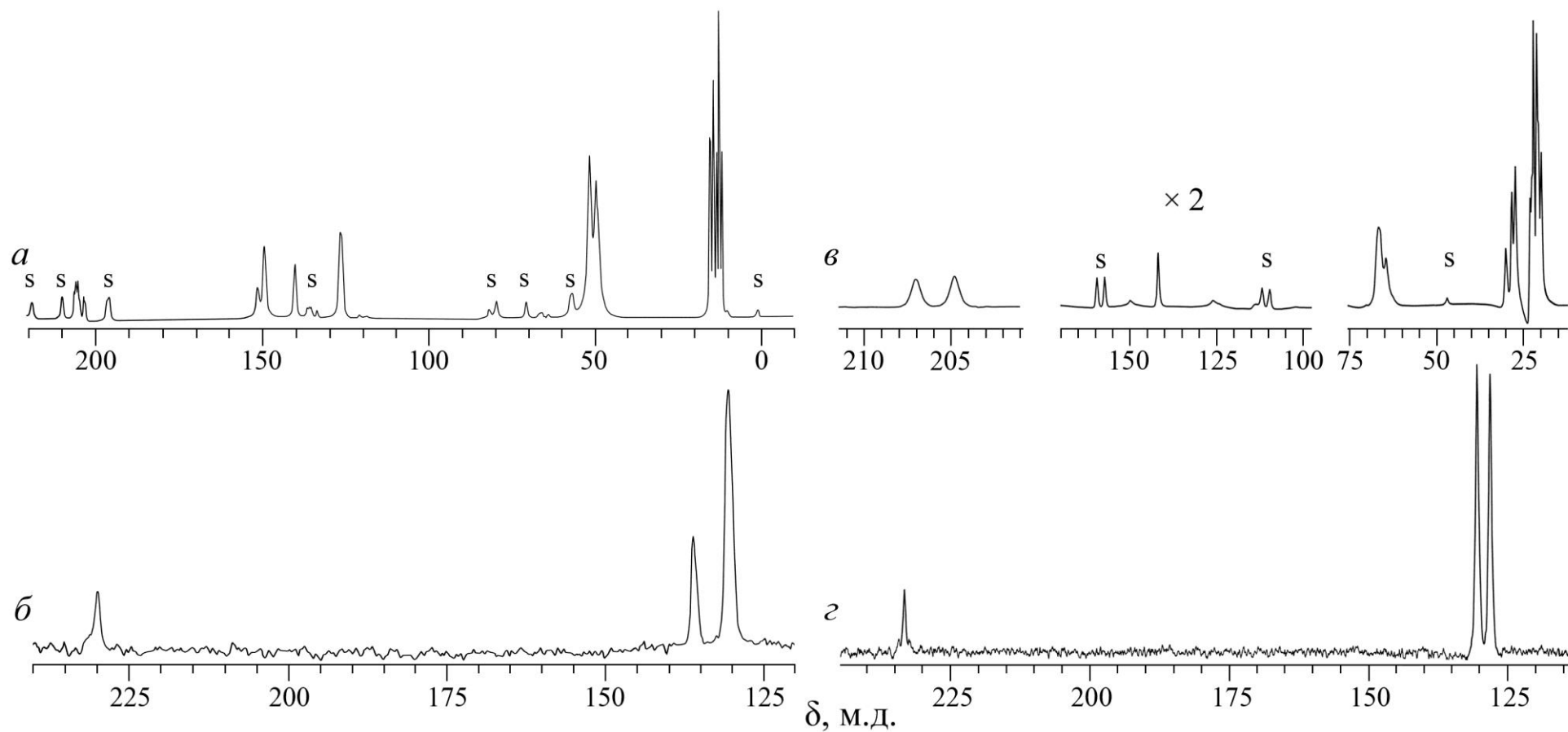


Рисунок 55 – Спектры MAS ЯМР ^{13}C (а, б) и ^{15}N (в, г) аддуктов бис-(диэтилдитиокарбамато)цинка (а, г) и бис-(ди-изо-бутилдитиокарбамато)кадмия (б, г) с пиридином. Символом «s» обозначены «сайдбэнды» (посторонние от вращения)

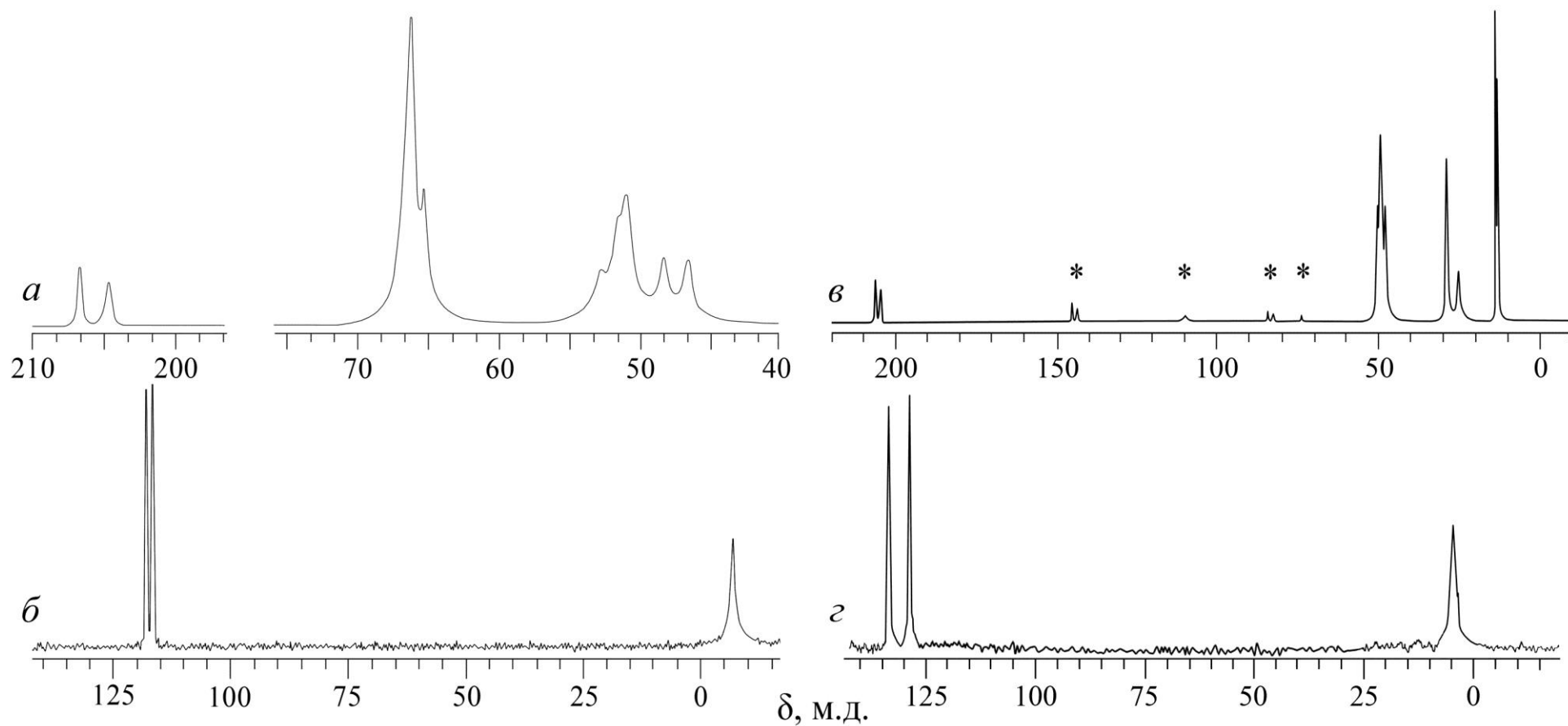


Рисунок 56 – Спектры MAS ЯМР ^{13}C (а, в) и ^{15}N (б, г) поликристаллических аддуктов $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$ (а, б) и $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (в, г) (* – компоненты, являющиеся результатом неполного усреднения анизотропии хим. сдвига)

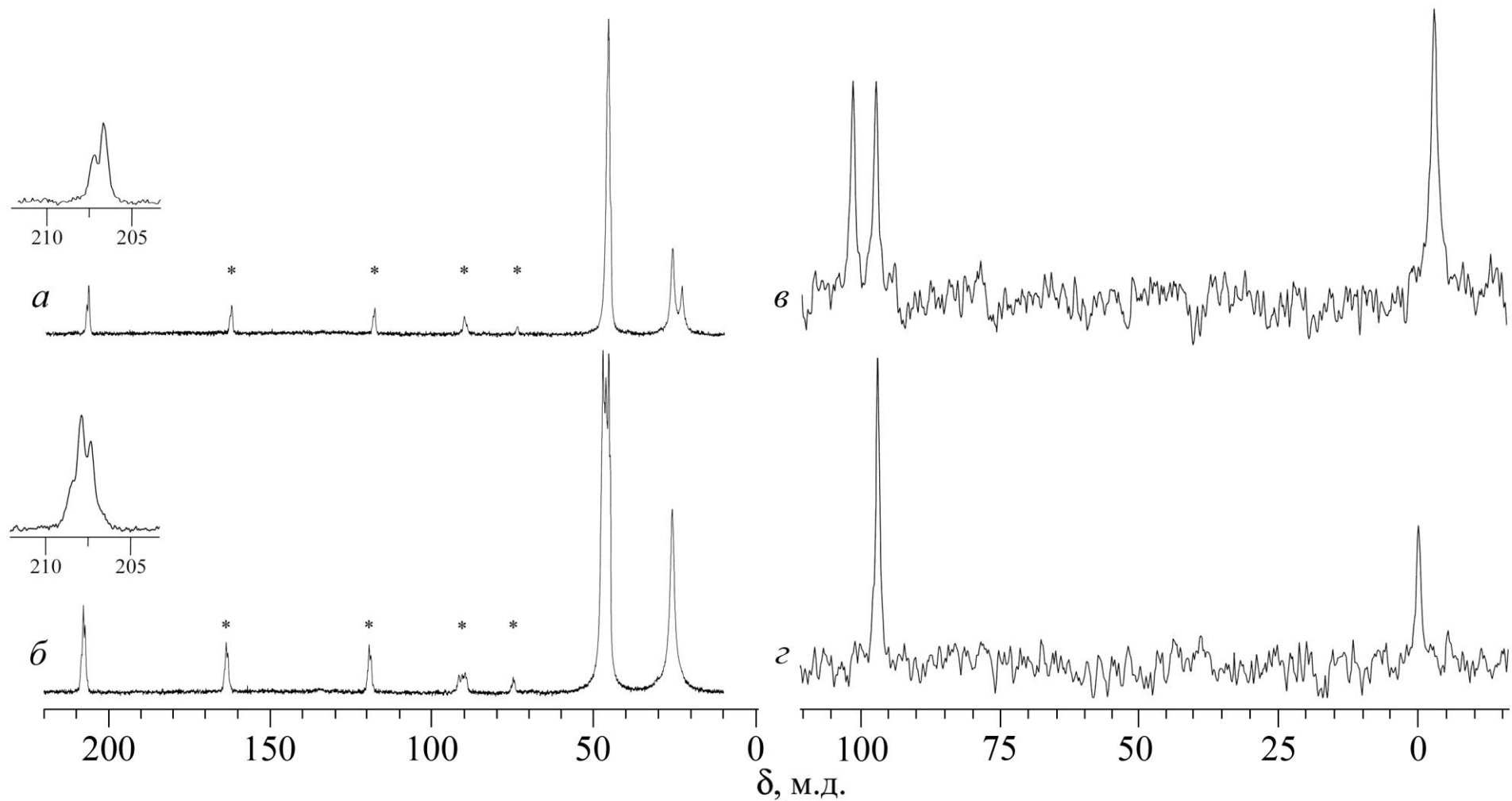


Рисунок 57 – Спектры ЯМР ^{13}C (а, б) и ^{15}N (в, г) двух форм кристаллического аддукта состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$: «а» (а, в) и «б» (б, г) (* – компоненты, являющиеся результатом неполного усреднения анизотропии хим. сдвига)

Таблица 24 – Химические сдвиги (δ , м.д.) сигналов ЯМР ^{13}C и ^{15}N для диалкилдитиокарбаматных комплексов относительно TMS и NH_4Cl

СОЕДИНЕНИЕ	$-\text{S}(\text{S})\text{CNR}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5; \text{iso-C}_4\text{H}_9$)					$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$				L
	$-\text{S}(\text{S})\text{CN}=\text{}$	$=\text{N}-\text{CH}_2-$	$=\text{CH}-$	$-\text{CH}_3$	$=\text{N}-$	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>n</i> -	$=\text{N}-$	
XXX. $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$	205.3 (51)* 204.7 (37)* 203.0 (37)*	50.8 48.9 (36)*		14.9, 14.6, 13.8, 12.8, 12.0, 11.2	136.2, 130.5 (1:3)	150.9 148.8	126.1	139.7	229.8	
XXXI. $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\} \cdot 2\text{CCl}_4]$	201.6 (38)*	50.7, 49.8		14.0, 12.9	134.7	148.4	127.2	144.0	228.6	96.9
XXXII. $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\} \cdot \text{C}_6\text{H}_6]$	203.4 (70)*, 202.4	49.4 (60)*		12.2, 11.4	135.0, 132.8	149.7	125.5	140.3	226.9	128.4
XXXIII. $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	207.0 204.8 (1:1)	66.5, 66.1 64.4 (2:1:1)	30.2 28.5 27.5	23.3, 22.8 22.4, 21.3 21.0, 20.1	131.4, 129.1 (1:1)	149.9	126.2	142.0	234.2	
$[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$	202.3 (44.0)* 199.7 (41.5)*	50.0 50.8		12.8, 14.6	136.8, 149.8					
$[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ [60, 299]	204.3, 203.7 201.9 (34)*, 201.6 (1:1:1:1)	66.4, 66.2 65.4, 64.8 (1:1:1:1)	28.3, 28.0 27.9, 27.8	24.0, 23.5, 22.8, 22.7, 22.2, 22.1 22.0, 21.5, 21.3, 21.0, 20.8, 20.0	145.2, 143.5 125.8, 124.1 (1:1:1:1)					
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ [60, 299]	205.8 (40)*	62.3, 60.7 (1:3)	27.5 26.8		133.4, 132.6 (1:1)					
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ [60, 299]	208.1, 207.5 (1:1)	57.6, 56.7 (1:1)	28.6 27.6 (1:1)	22.2, 21.4, 21.0, 20.2, 19.7, 19.5 (2:1:2:1:1:1)	131.1, 130.3 (1:1)					
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [289]	206.5 (51)*	48.6 (71)*		13.2	139.1					
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	208.2	66.7	28.0, 27.1 (1:1)	23.0, 22.4, 20.8 (1:1:2)						
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [326]						149.8	123.6	135.7	258.0	
CCl_4 [327]										96.0
C_6H_6 [327]										128.5

* Константы спин-спинового взаимодействия $^3J(^{13}\text{C} - ^{14}\text{N})$, в Гц.

Таблица 25 – Химические сдвиги (δ , м.д.) сигналов ЯМР ^{13}C и ^{15}N дитиокарбаматных комплексов цинка относительно TMS и NH_4Cl

Соединение	-S(S)CNR ₂ (R = CH ₃ ; C ₂ H ₅ ; (CH ₂) ₄ O)					NH(CH ₂) ₄ O			NH(CH ₂) ₅			
	=NC(S)S-	=NCH ₂ -	-OCH ₂ -	-CH ₃	=N-	=NCH ₂ -	-OCH ₂ -	=N-	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>n</i> -	=N-
XXXVIII. [Zn ₂ (S ₂ CN(CH ₂) ₄ O) ₄]	200.4 (61)* 199.7 (60)* (1:1)	54.3, 53.6 52.8, 50.8 (1:1:1:1)	67.4 67.1 (1:3)		138.5 124.9 (1:1)							
XXXIX. [Zn{NH(CH ₂) ₄ O}{S ₂ CN(CH ₂) ₄ O} ₂]	206.5, 204.5 (1:1)	52.7, 51.5 50.9 (1:1:2)	66.1		117.8 116.5 (1:1)	48.3 46.6 (1:1)	66.6 65.2 (1:1)	-7.2				
XL. [Zn{NH(CH ₂) ₄ O}{S ₂ CN(CH ₂) ₄ O} ₂] \cdot NH(CH ₂) ₄ O	205.4, 203.9	53.2, 52.4	68.5 67.7		118.8 112.3	47.9 47.3	66.5 65.8	-8.0 -2.2				
XLIV. [Zn{NH(CH ₂) ₅ }{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₂]	205.9 204.4 (37)* (1:1)	49.7 48.6		13.3 12.7	133.7 129.1				47.3	28.8	25.2	7.0
XLVa. [Zn{NH(CH ₂) ₅ }{S ₂ CN(CH ₃) ₂] ₂]	207.0 (49)*			46.5 (36)* 46.1 (34)* (1:1)	101.5 97.4 (1:1)				45.5	26.5 26.3 (1:1)	23.5	-2.6
XLVb. [Zn{NH(CH ₂) ₅ }{S ₂ CN(CH ₃) ₂] ₂]	208.2 (46)* 207.7 (51)* (1:1)			47.9 (39)* 47.3, 46.8 46.4	97.1				45.9 45.4	26.3	26.3	0.2
NaS ₂ CN(CH ₂) ₄ O \cdot 2H ₂ O	204.8	54.6, 53.9 53.5	67.6 67.2		130.8							
[Ni(S ₂ CN(CH ₂) ₄ O) ₂] [328]	208.6 (48.9)*	46.9, 46.2 (1:1)	67.6 66.4 (1:1)		118.0							
Na{S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂ } \cdot 3H ₂ O [289]	206.5 (51)*	48.6 (71)*		13.2	139.1							
Na{S ₂ CN(CH ₃) ₂ } \cdot xH ₂ O	209.7 (51)* 207.4 (43)*			47.5 (39)* 47.0 (31)*	116.7							
NH(CH ₂) ₄ O [329], NH(CH ₂) ₅ [327]						46.7	68.1		47.9	27.8	25.9	

* Асимметричные ^{13}C - ^{14}N дублеты (в Гц).

наибольшим значением $\delta(^{13}\text{C})$. Таким образом, понижение хим. сдвигов ^{13}C Dtc лигандов в составе аддуктов с пиперидином является результатом их ковалентного связывания с металлом. С этой точки зрения регистрация двух сигналов дитиокарбаматных групп в ЯМР ^{13}C спектрах XXXIII, XXXIX, XLIV и XLVb отражает различную прочность их связывания в составе аддуктов.

В соответствии с данными [326] резонансные сигналы ^{13}C (рисунки 55a, в) со значениями хим. сдвигов в области 126–150 м.д. отнесены к *m*-, *p*- и *o*-углеродным атомам координированной молекулы пиридина в составе аддуктов XXX и XXXIII (таблица 24). В случае $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$ экспериментальный ЯМР ^{13}C спектр (рисунок 55a) отражает расщепление резонансного сигнала от атомов углерода в *o*-положениях на асимметричный дублет (3 : 1), свидетельствуя о магнитной неэквивалентности одного из *o*-углеродных атомов по отношению к трем другим, что является указанием на присутствие в составе обсуждаемого аддукта двух несколько неэквивалентных молекул пиридина.

Особенностью спектра ЯМР ^{13}C $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ является значительное уширение резонансных линий от атомов углерода пиридина в *o*- и *m*-положениях гетероцикла. Характер экспериментально наблюдаемого уширения можно объяснить молекулярной динамикой: относительно медленными колебаниями плоскости пиридинового цикла вокруг связи Cd–N (как оси симметрии второго порядка). Динамика такого рода вызывает дисперсию хим. сдвигов ^{13}C в *o*- и *m*-положениях, но практически не влияет на ближайшее окружение *n*-углеродного атома и не изменяет ширины его сигнала.

Данные [327, 329] позволили провести отнесение резонансных сигналов ^{13}C в координированных молекулах морфолина и пиперидина (таблица 25). Значения хим. сдвигов ^{13}C (таблица 25) позволяют отметить неэквивалентность структурных положений всех атомов углерода морфолина и бóльшую степень электронного экранирования OCH_2 - групп в сравнении со свободной молекулой [329]. Обсуждаемый эффект может являться следствием образования донорно-акцепторной связи морфолина с металлом.

В спектрах ЯМР ^{15}N всех аддуктов, кроме XLVb, (рисунки 55б, г, 56б, г,

57в) присутствуют два сигнала от структурно-неэквивалентных Dtc лигандов, и синглетные сигналы от координированных молекул оснований. Характер неэквивалентности атомов азота дитиокарбаматных лигандов (1 : 3) в составе $[Zn(C_5H_5N)\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_4]$ наряду с асимметрией сигнала, обусловленного координированными молекулами пиридина, согласуется с данными ЭПР и ЯМР ^{13}C о существовании обсуждаемого аддукта в двух молекулярных формах.

Спектры ЯМР ^{15}N обеих форм аддукта XLV в области Dtc групп обнаруживают необычное несоответствие со спектрами ЯМР ^{13}C (рисунок 57). Так двум (1 : 1) резонансным сигналам ^{13}C формы аддукта «b» в спектрах ЯМР ^{15}N отвечает единственный сигнал. И наоборот, одному сигналу ^{13}C формы аддукта «a» соответствует два сигнала (1 : 1) ^{15}N (таблица 25). Таким образом, в форме «b» MDtc лиганды, при неэквивалентности $-C(S)S-$ групп, характеризуются равноценностью структурных положений атомов азота. Для формы «a» напротив, MDtc лиганды включают структурно-неэквивалентные атомы азота, связанные с равноценными $-C(S)S-$ группами.

Сравнительный анализ данных MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N исследуемых аддуктов, а также исходных натриевых солей, биядерных $[Zn_2(S_2CNR_2)_4]$ и моноядерных комплексов состава $[M(S_2CNR_2)_2]$ ($M = Zn, Ni$), позволил сделать вывод, что все Dtc лиганды в исследованных аддуктах являются терминальными, а комплексы имеет мономерное строение (таблицы 24, 25). Проявление структурной неэквивалентности дитиокарбаматных лигандов связано с различием в распределении электронной плотности в группе $=N-C(S)S$ и, как следствие, с различием в прочности связи.

Аддукт ди-изо-бутилдитиокарбамата кадмия с пиридином дополнительно был охарактеризован по данным MAS ЯМР ^{113}Cd спектроскопии. Синглетный резонансный сигнал в спектре MAS ЯМР ^{113}Cd аддукта (рисунок 58) соответствует единственному положению атома кадмия в его структуре. Заметно меньшее значение изотропного хим. сдвига ^{113}Cd обсуждаемого аддукта (318.7 м.д.), в сравнении с двумя изомерными биядерными формами исходного ди-изо-бутилдитиокарбамата кадмия (348.2 и 357.2 м.д.) (таблица 26), указывает на

большую степень электронного экранирования ядра кадмия в составе аддукта вследствие образования дополнительной химической связи с атомом азота координированной молекулы пиридина.

Форма полного MAS ЯМР ^{113}Cd спектра аддукта свидетельствует о том, что тензор хим. сдвига ^{113}Cd близок к аксиально-симметричному (для случая $\delta_{zz} > \delta_{xx}, \delta_{yy}$, что отвечает положительному знаку анизотропии хим. сдвига δ_{aniso}). Для количественной характеристики анизотропии хим. сдвига ^{113}Cd было выполнено построение диаграмм χ^2 -статистики как функции анизотропии хим. сдвига ^{113}Cd , $\delta_{aniso} = (\delta_{zz} - \delta_{iso})$ и параметра асимметрии, $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$ (рисунок 59, таблица 26).

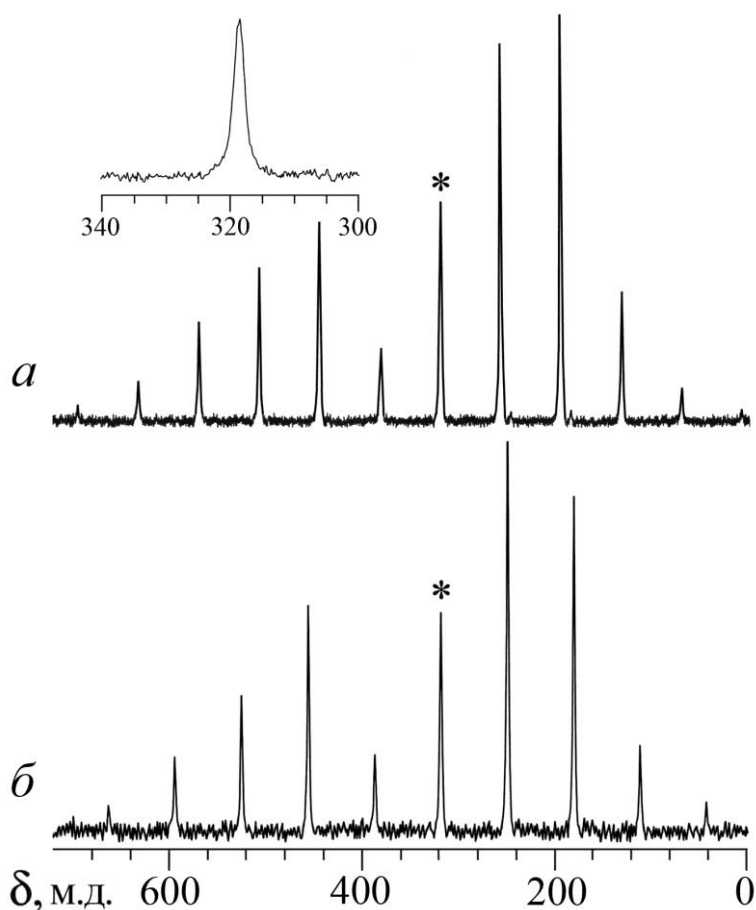


Рисунок 58 – Спектр ЯМР ^{113}Cd аддукта состава $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$. Частота вращения (в Гц)/число накоплений составляет 5000/7500 (а) и 5500/1248 (б). Компоненты в центре тяжести спектра, отмеченные звездочками, характеризуются изотропными хим. сдвигами ^{113}Cd

Таблица 26 – Данные ЯМР ^{113}Cd для ди-*изо*-бутилдитиокарбаматных комплексов кадмия относительно $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (–100 м.д.)

Комплекс	T, К	ν , Гц	δ_{iso} , м.д.	δ_{aniso} , м.д.	η
XII. $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$	316	5500	357.2	406.3 ± 8.3	0.32 ± 0.05
			348.2	351.7 ± 2.5	0.47 ± 0.02
XXXIII. $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	312	5000	319.1	324.1 ± 1.9	0.26 ± 0.02
	316	5500	318.7	321.6 ± 2.3	0.25 ± 0.03

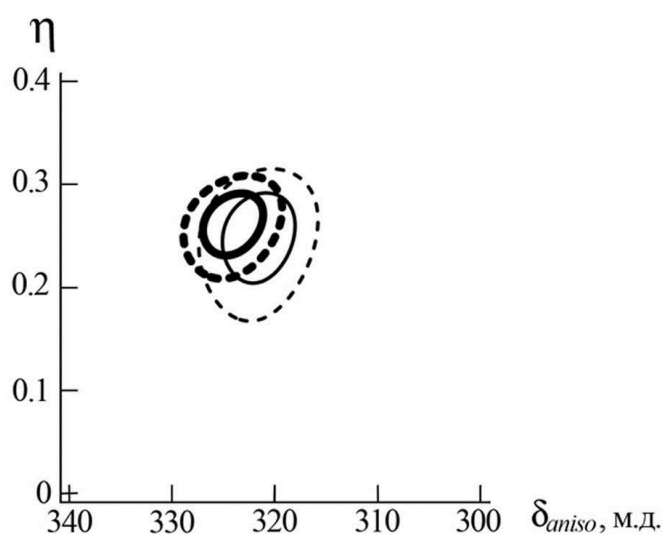


Рисунок 59 – Диаграммы χ^2 -статистики, как функции параметров анизотропии хим. сдвига ^{113}Cd , аддукта $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ при частоте вращения образцов 5000 (толстые линии) и 5500 Гц (тонкие линии). Сплошными линиями очерчены области значений δ_{aniso} и η при доверительной вероятности 68.3%; пунктирными – 95.4%

Полученное для $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ значение $\eta = 0.25\text{--}0.26$ свидетельствует о преимущественно аксиально-симметричном характере тензора хим. сдвига ^{113}Cd . При этом величина $\delta_{aniso} = 324$ м.д. имеет существенно большее значение в сравнение с полядерными дитиофосфатными комплексами кадмия ($\delta_{aniso} = 166\text{--}172$ м.д.) [92, 93], но меньшее значение по сравнению с биядерными дитиофосфатами кадмия ($\delta_{aniso} = 360\text{--}382$ м.д.) [89] и биядерными дитиокарбаматами кадмия ($\delta_{aniso} = 352\text{--}406$ м.д.) [79, 84]. Обсуждаемые различия параметров анизотропии хим. сдвига ^{113}Cd коррелируют с типом геометрии

координационного полиэдра металла в дитиофосфатах кадмия (искаженный тетраэдр с ближайшим окружением из четырех атомов серы [S₄]) и в дитиокарбаматах кадмия (преимущественно тетрагональная пирамида, [S₅]).

При структурной интерпретации данных ЯМР необходимо иметь в виду, что прямые структурные методы и спектроскопия ЯМР измеряют различные средние величины. Так, если в случае РСА это межатомные расстояния – (r), во втором – дипольные взаимодействия, определяемые как функция $(r^{-3})^{-1/3}$ [330]. Молекулярные структуры аддуктов [Cd(C₅H₅N){S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}]₂ (XXXIII), [Zn{NH(CH₂)₅}{S₂CN(C₂H₅)₂}]₂ (XLIV) и [Zn{NH(CH₂)₅}{S₂CN(CH₃)₂}]₂ (XLVb) были разрешены прямым методом.

V.2.3 Молекулярная и кристаллическая структура аддукта



Условия проведения дифрактометрического эксперимента и основные параметры элементарной ячейки соединения [Cd(C₅H₅N){S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}]₂ приведены в приложении, таблица 41. Основные длины связей, валентные и торсионные углы в структуре XXXIII приведены в приложении, таблица 61.

Элементарная ячейка аддукта содержит четыре моноядерные молекулы бис-(N,N-ди-*изо*-бутилдитиокарбамато-S,S')пиридинкадмия(II), [Cd(C₅H₅N){S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}]₂ (рисунок 60а). Центральный атом кадмия N-монодентатно связывает молекулу пиридина и две дитиокарбаматные группы, выступающие в качестве S,S'-бидентатно-хелатных лигандов (рисунок 60б). Оба ди-*изо*-бутилдитиокарбаматных лиганда характеризуются анизобидентатной координацией к комплексообразователю: в каждом случае, одна из связей Cd–S (2.571 и 2.584 Å) несколько короче другой (2.628 и 2.665 Å) (таблица 61). В результате образуются два четырехчленных хелатных цикла [CdS₂C] с общим атомом кадмия. Плоскостная геометрия металлоциклов испытывает небольшое тетраэдрическое искажение, что иллюстрируется значениями соответствующих торсионных углов S–C–Cd–S и Cd–S–S–C, отличающихся от 180°. Это искажение связано с некоторым перегибом в обоих четырехчленных циклах [CdS₂C] вдоль оси S–S:

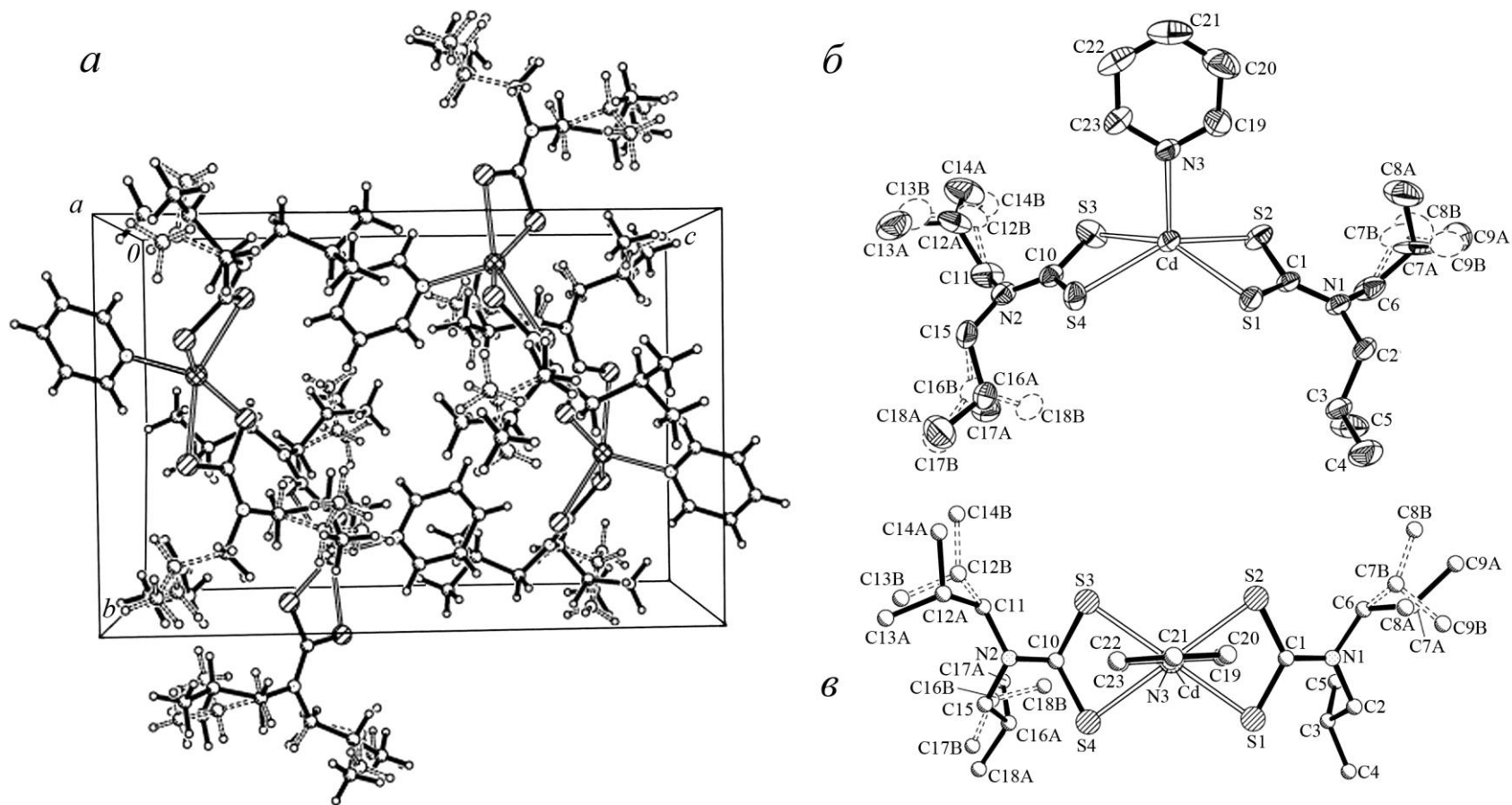


Рисунок 60 – Проекция кристаллической структуры *бис*-(N,N-ди-*изо*-бутилдитиокарбамато)пиридинкадмия на плоскость *bc* (а). Молекулярная структура $[Cd(C_5H_5N)\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]$ (б) и проекция молекулы аддукта на плоскость, перпендикулярную направлению вектора связи Cd–N (в); эллипсоиды 50%-ной вероятности

двугранные углы между [CdSS] и [SSC] полуциклами равны 172.26 или 172.96°. Обсуждаемые малоразмерные хелатные циклы также характеризуются очень короткими расстояниями кадмий – углерод: 3.016 и 3.033 Å.

Присутствие в обеих дитиокарбаматных группах заметно более прочных, в сравнении с N–CH₂ связями, N–C(S)S связей (таблица 61), а также значения соответствующих торсионных углов S–C–N–C, свидетельствуют о преимущественно плоскостном характере конфигурации фрагмента [C₂NCS₂]. Это отражает существенный вклад двоевязанности в формально одинарную связь N–C(S)S и, следовательно, примешивание sp^2 - к sp^3 -гибридному состоянию атомов азота и углерода. Несмотря на близкие значения соответствующих геометрических параметров для ди-*изо*-бутилдитиокарбаматных лигандов (длин связей и валентных углов), они проявляют некоторую структурную неэквивалентность (таблица 61), как и ожидалось из данных (¹³C, ¹⁵N) MAS ЯМР спектроскопии. Значения всех валентных углов C–C–C в координированной молекуле пиридина близки к 120°. Пространственная ориентация планарной молекулы пиридина может быть количественно охарактеризована значением угла между плоскостью пиридинового гетероцикла и биссектральной плоскостью, проходящей через оба четырехчленных хелатных цикла [CdS₂C] (и включающей атомы C₁, Cd и C₁₀), которое составляет всего 4.2° (рисунок 60в).

Геометрия координационного полиэдра [CdNS₄] в аддукте была количественно охарактеризована с использованием параметра $\tau = (\alpha - \beta) / 60$, предложенному в работе [221] (где α и β – значения двух наибольших углов S–Cd–S, $\alpha > \beta$). В молекуле обсуждаемого аддукта значения двух наибольших S–Cd–S углов практически идентичны: 151.890 и 151.891° (таблица 61). Таким образом, параметр τ практически не отличается от 0, что указывает на идеальную ТП геометрию координационного полиэдра кадмия без примеси ТБП компоненты. В этом полиэдре атом кадмия на 0.6320(1) Å выходит из плоскости основания [S₄] в направлении апикального атома азота.

V.2.4 Сравнительное исследование молекулярных структур

$[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (XLIV) и $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (XLVb)

Для сравнительной характеристики молекулярного и супрамолекулярного строения методом PCA были охарактеризованы бис-(диэтилдитиокарбамато)пиперидинцинк (XLIV) и форма «b» аддукта бис-(диметилдитиокарбамато)пиперидинцинка (XLVb).

Условия проведения дифрактометрических экспериментов и основные параметры элементарных ячеек соединений XLIV и XLVb приведены в приложении, таблица 42. Длины связей, валентные и торсионные углы в структурах XLIV и XLVb приведены в приложении, таблица 62.

Структуры XLIV и XLVb имеют слоистое строение (рисунок 61). Слои XLIV / XLVb ориентированы параллельно плоскостям bc/ab и объединяются межмолекулярными контактами, которые находятся в пределах ван-дер-Ваальсовых взаимодействий (3.59 Å). В соседних слоях XLVb координированные молекулы Pip, характеризующиеся конформацией «кресло», имеют противоположную направленность (рисунок 61б), а в XLIV соседние молекулы Pip направлены друг к другу в пределах слоя (рисунок 61а). Элементарные ячейки соединений XLIV и XLVb включают по четыре структурно-эквивалентные молекулы аддуктов. В каждом из обсуждаемых соединений металл координирует молекулу пиперидина и по два структурно-неэквивалентных дитиокарбаматных лиганда (таблица 62) с образованием хромофоров $[\text{ZnNS}_4]$ (КЧ = 5).

Хотя прочность связывания Pip в аддукте XLVb (2.0743 Å) несколько выше, чем в XLIV (2.0793 Å), более интересным представляется выраженное различие в пространственной ориентации координированных гетероциклов (рисунок 62). Для количественной характеристики последней были использованы углы между биссектральными плоскостями (проходящими через оба металлоцикла $[\text{ZnS}_2\text{C}]$) и плоскостями, разделяющими гетероциклы пополам. В молекуле аддукта XLVb (рисунок 62а) угол между этими плоскостями, определяемыми атомами $[\text{N}(1)\text{C}(1)\text{ZnC}(4)\text{N}(2)]$ и $[\text{ZnN}(3)\text{C}(9)]$, близок к прямому – 86.15°. Соответ-

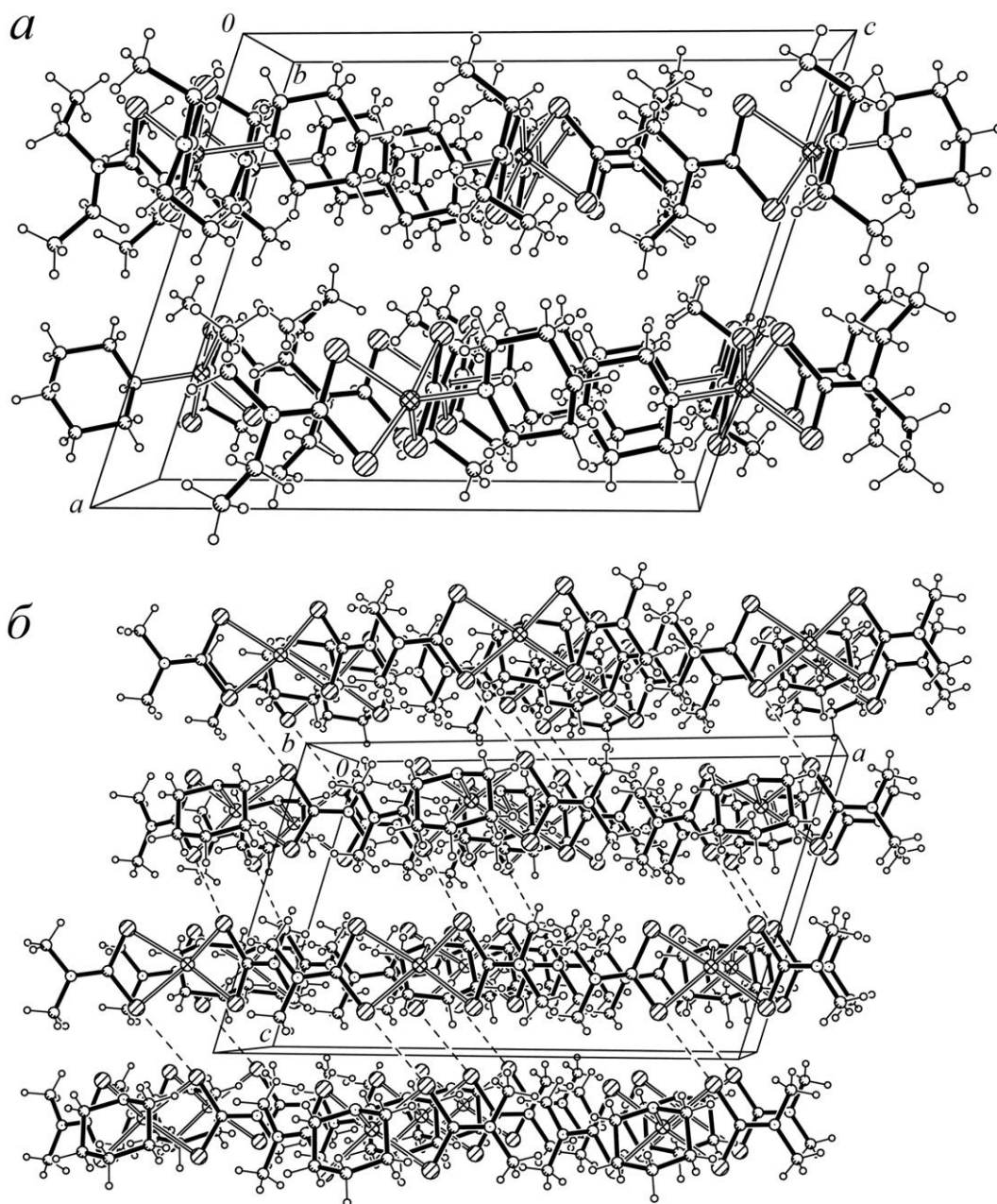


Рисунок 61 – Проекция кристаллической структуры *бис*-
 (диэтилдитиокарбамато)-пиперидинцинка (а) и *бис*-
 (диметилдитиокарбамато)пиперидинцинка (форма «*b*») (б) на плоскость *ac*

ствующий угол для аддукта XLIV (рисунок 62б) составляет лишь 6.05° . Практически такой же характер пространственной ориентации координированных гетероциклов морфолина наблюдался ранее для конформационных изомеров аддукта состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ [198, 199]. Обсуждаемые позиции гетероциклов отвечают условию минимума энергии молекулярных систем.

Во всех Dtc лигандах одна из связей Zn–S ($2.3323\text{--}2.4576 \text{ \AA}$) заметно прочнее другой ($2.4666\text{--}2.7065 \text{ \AA}$) (таблица 62). При этом аддукт XLVb включает практически изобидентатный лиганд ($\Delta \text{Zn–S} = 0.009 \text{ \AA}$); тогда как в XLIV для одного из лигандов анизобидентатный характер координации проявляется наиболее выражено ($\Delta = 0.374 \text{ \AA}$). S,S'-Бидентатная координация =NC(S)S-групп приводит к образованию малоразмерных четырехчленных металлоциклов [ZnSSC], для которых характерны короткие расстояния Zn...C/S...S: $2.809/2.957$ и $2.913/2.967 \text{ \AA}$ (структура XLIV), $2.857/2.944$ и $2.896/2.939 \text{ \AA}$ (XLVb). Геометрия металлоциклов несколько отклоняется от плоскостной за счет перегиба вдоль оси S–S: углы между плоскостями полуциклов [ZnSS] и [CSS] составляют -176.64 и 172.36° (XLIV), 173.78 и -173.98° (XLVb).

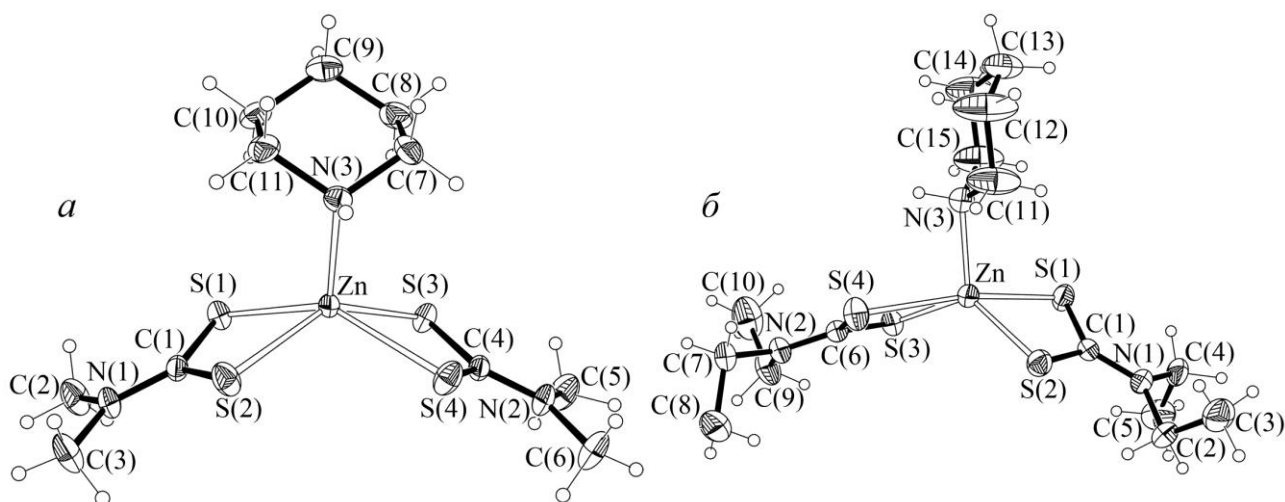


Рисунок 62 – Молекулярные структуры аддуктов общего состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]$: а) CH_3 (форма «b»), б) C_2H_5 (эллипсоиды 50%-ной вероятности)

Значения торсионных углов C–N–C–S (таблица 62) показывают, что группировки $\text{C}_2\text{N–C(S)S}$ практически плоскостные. Однако в соединении XLIV

атомы углерода C(2) и C(9) обнаруживают заметное отклонение от плоскости. Связи N–C(S)S, более прочные в сравнении с N–CH₂, свидетельствуют о существенном вкладе двоевязанности в формально ординарную связь. Оба отмеченные обстоятельства являются следствием примешивания sp^2 – к sp^3 – гибриднему состоянию атомов азота и углерода =NC(S)S– групп.

Координационные полиэдры цинка в структурах XLIV и XLVb характеризуются геометрией промежуточной между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой. Для ее количественного описания в комплексах с КЧ = 5 удобно использовать параметр τ [221], задаваемый как $(\alpha - \beta)/60$ (где α и β – значения двух наибольших углов SZnS; $\alpha > \beta$). В рассматриваемых аддуктах значения двух наибольших углов SZnS (таблица 62) составляют 171.2°, 129.2° (XLIV) и 147.3°, 144.8° (XLVb). Отсюда $\tau = 0.699$ (XLIV) и 0.042 (XLVb). Второе значение определяет почти идеальную ТП геометрию полиэдра цинка в аддукте XLVb, со вкладом ТБП–составляющей ~4%. Для аддукта XLIV значение τ соответствует преимущественно ТБП (на ~70%) полиэдру металла. (Последнее хорошо согласуется с данными ЭПР, согласно которым вклад ТБП–составляющей оценен в ~8 и ~75%, соответственно.)

Рассмотрим строение полиэдров цинка в аддуктах XLIV и XLVb более подробно. Полиэдр металла в XLIV можно аппроксимировать искаженной ТБП (рисунок 62б). В экваториальной плоскости ТБП цинк координирует атом азота молекулы пиперидина и два наиболее прочно связанных атома серы двух =NC(S)S– дитиокарбаматных групп. Два другие, более удаленные атомы серы, занимают аксиальные положения. Во втором случае основание ТП образовано четырьмя атомами серы, атом азота занимает положение в ее вершине (рисунок 62а). Поскольку внутрилигандное расстояние S...S (2.939 и 2.944 Å) заметно меньше, чем межлигандное (3.669 и 3.766 Å), атомы серы в основании ТП образуют прямоугольник. Кроме того, основание испытывает некоторое ромбическое искажение: суммы длин двух диагонально ориентированных связей Zn–S составляют 4.889 и 5.022 Å.

Отнесение резонансных сигналов ^{13}C и ^{15}N к структурным положениям атомов в дитиокарбаматных группах соединений XLIV и XLVb основывалось на представлении о перераспределении электронной плотности связи N–C(S)S, ожидаемым следствием которого является понижение и повышение степени электронного экранирования ядер азота и углерода соответственно. В соответствии с этими представлениями в таблице 27 проведено отнесение сигналов ЯМР ^{15}N и ^{13}C к структурным положениям атомов =NC(S)S– групп в разрешенных молекулярных структурах XLIV и XLVb.

Таблица 27 – Отнесение сигналов ЯМР ^{13}C и ^{15}N =NC(S)S– групп в соединениях $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ и $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$

Соединение	$[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$		$[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	
Связь	N(1)–C(1)	N(2)–C(4)	N(1)–C(1)	N(2)–C(6)
Длина связи, Å	1.3332	1.3402	1.330	1.336
$\delta^{13}\text{C}$, м.д.	207.5	208.1	204.4	205.9
$\delta^{15}\text{N}$, м.д.	97.1		133.7	129.1

Таким образом, наиболее существенные различия между молекулами аддуктов состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) связаны с пространственной ориентацией координированных гетероциклов и геометрией полиэдров цинка. Для аддуктов диметилдитиокарбаматов меди(II) и цинка обнаружена способность к существованию в двух изомерных формах. Геометрия координационных полиэдров меди(II) и цинка является промежуточной между тетрагональной пирамидой (ТП) и тригональной бипирамидой (ТБП).

V.3 Сольваты аддуктов диалкилдитиокарбаматных комплексов меди(II) и цинка с циклическими N-донорными основаниями

В состав аддуктов с пиридином, морфолином и пиперидином, полученных с использованием другого методического приема – кристаллизацией из растворов, по данным стехиометрических исследований входят также и молекулы растворителей. Это обстоятельство позволяет говорить об образовании, собственно, не аддуктов, а сольватов. Интерес к исследованию сольватов координационных соединений обусловлен прежде всего возможностью изменения

физико-химических свойств молекул «гостей» в кристаллической решетке «хозяев». При этом, несмотря на значительное число работ, посвященных изучению сольватации [например, 212–218], методы магнитной радиоспектроскопии не нашли широкого применения для исследования такого рода соединений.

V.3.1 ЭПР спектральное исследование магнитноразбавленных сольватов аддуктов диалкилдитиокарбаматов меди(II)

При переходе к сольватам аддуктов, характеризующихся стехиометрией $\text{Cu} : \text{B} : \text{L} = 1 : 1 : 1$ ($\text{B} = \text{Py}, \text{Mf}; \text{L} = 2\text{CCl}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{Mf}$), наблюдается кардинальное изменение как спектральной картины, так и параметров ЭПР. Спектры ЭПР сольватов аддуктов $[\text{}^{63/65}\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ (XXXV), $[\text{}^{63/65}\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (XXXVI) и $[\text{}^{63/65}\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ (XLIII) характеризуются трехосной анизотропией параметров ЭПР (рисунки 63, 64, таблица 22) и присутствием интенсивных пиков ДП в высокопольной области. Каждая из трех ориентаций представлена четырехкомпонентной сверхтонкой структурой (СТС) от ядер ^{63}Si или ^{65}Cu ($I = 3/2$). Ввиду взаимного перекрытия компонент СТС различных ориентаций и пиков ДП, уточнение рассчитанных параметров ЭПР (таблица 22) проводилось по результатам компьютерного моделирования: путем аппроксимации теоретически построенных спектров (рисунки 63б, 64б, г) к экспериментальным (рисунки 63а, 64а, в).

Данные ЭПР спектроскопии свидетельствуют, что в отличие от исходного аддукта $[\text{}^{63}\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$, его сольваты состава $[\text{}^{63}\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6, 2\text{CCl}_4$), а также сольват $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2] \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ представлены единственными молекулярными формами. Это свидетельствует о протекании в процессе сольватации глубокой структурной реорганизации на молекулярном уровне. Анализ характера и параметров ЭПР показывает, что при переходе от аддуктов в изотропных жидких средах к поликристаллическим аддуктам, а затем к сольватам, координационный полиэдр меди(II) в последних случаях глубже искажен в сторону тригональной бипирамиды. Следовательно, и вклад $3d_{z^2}$ -орбитали в основное со-

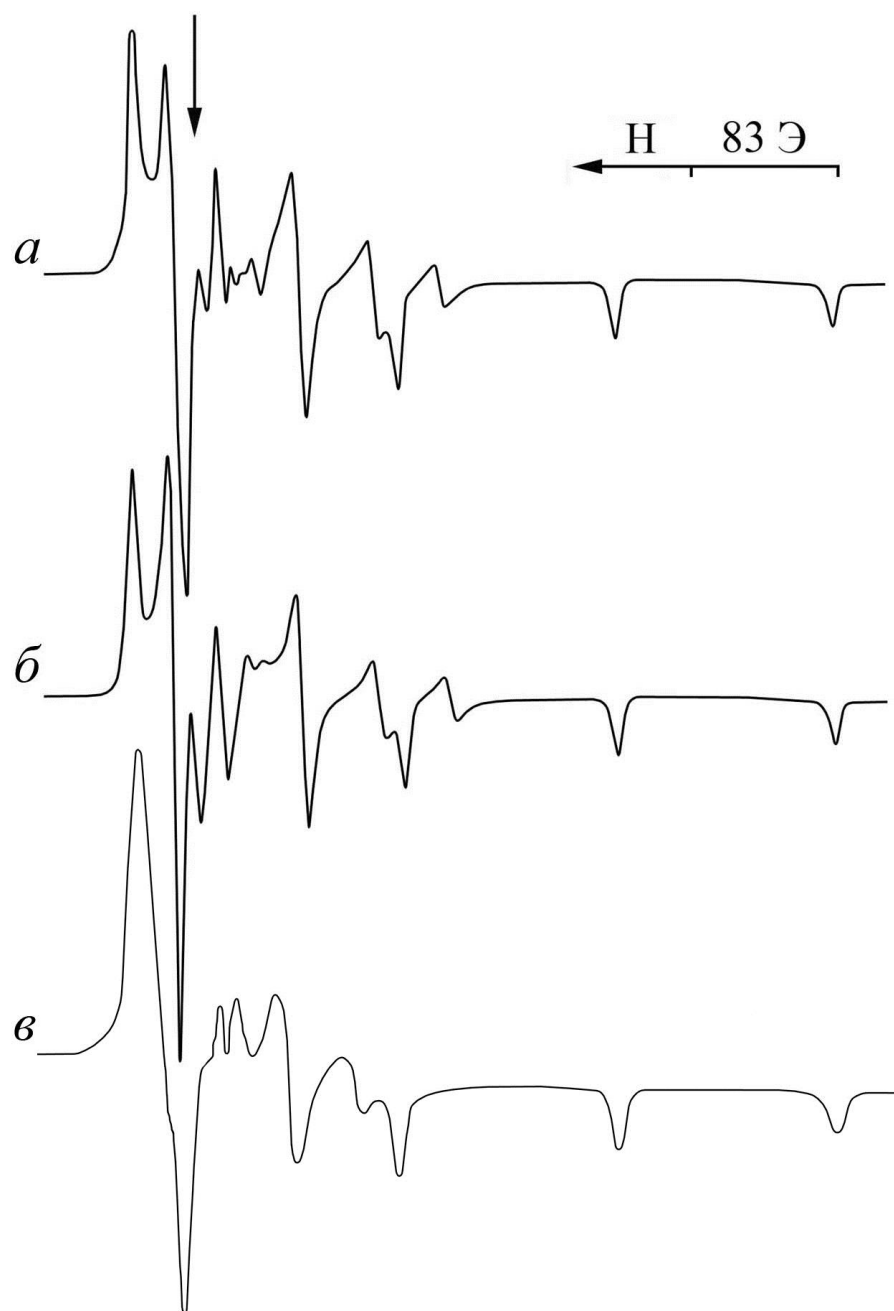


Рисунок 63 – Спектры ЭПР магнитноразбавленных цинком сольватов $[\text{}^{63}\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ (*a*, *б*) и $[\text{}^{63}\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ (*в*): экспериментальные (295 К) (*a*, *в*) и теоретический (*б*). Стрелкой показано положение сигнала ДФПГ

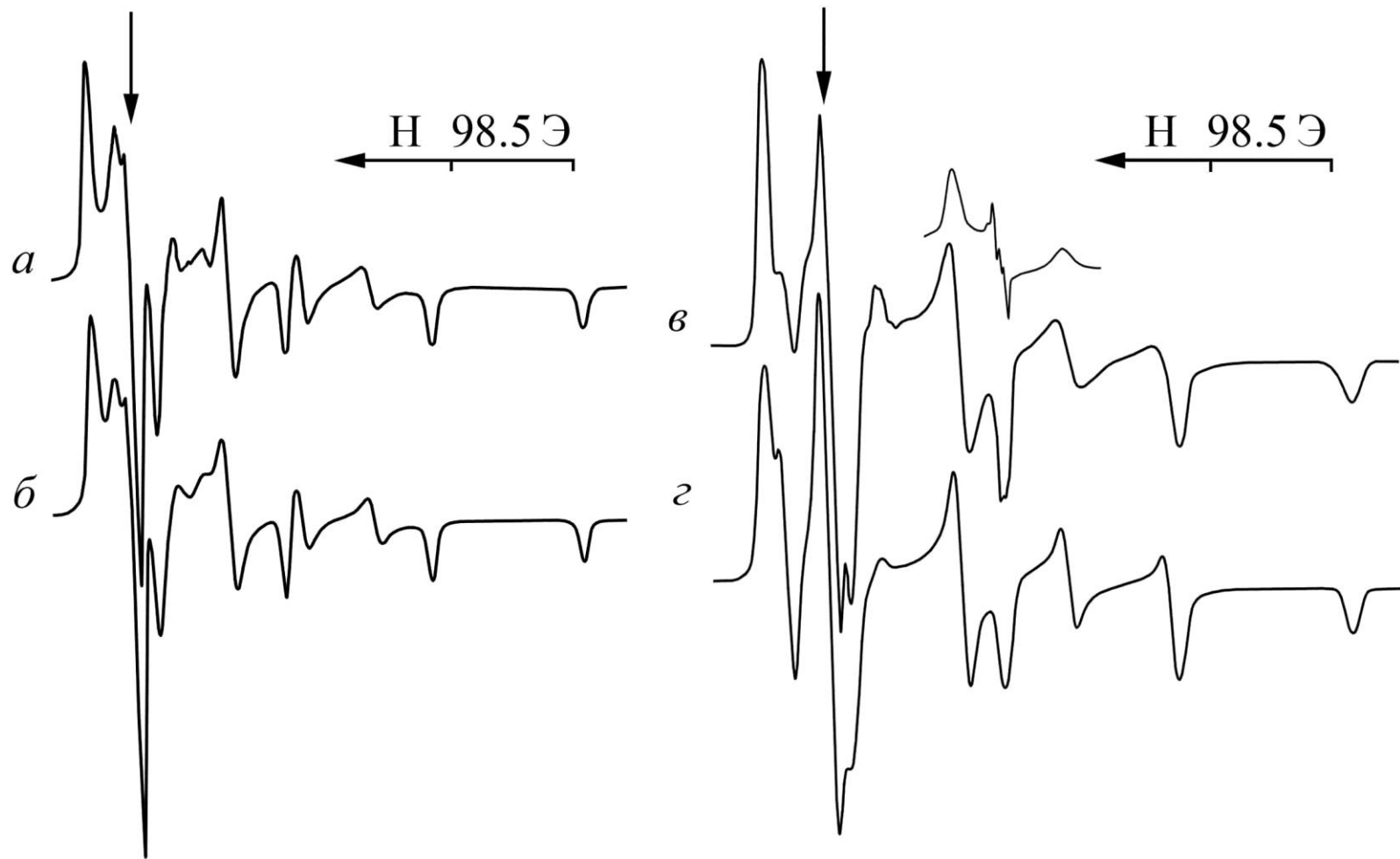


Рисунок 64 – Спектры ЭПР магнитноразбавленного цинком сольвата $[\text{}^{63}\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$: экспериментальные при 298 К (*a*) и 32 К (*в*); теоретически построенные (*б*, *г*). В верхней части фрагмент спектра, записанный в режиме второй производной. Стрелками показано положениеДФПГ

стояние неспаренного электрона также более значителен. Кроме того, наличие разрешенной ДСТС от ядра атома азота в спектре ЭПР сольвата с бензолом (рисунок 64в) (по сравнению с аддуктом) позволяет сделать вывод, что связь M–N в сольвате характеризуется меньшей длиной.

Следует отметить, что процесс сольватации сопровождается антибатным изменением значений A_1^{Cu} и A_2^{Cu} . При этом константы СТС низкопольной ориентации уменьшаются, а промежуточной – возрастают. С этой точки зрения, обсуждаемые сольваты по возрастанию вклада ТБП составляющей в геометрию координационных полиэдров меди(II), следует расположить в следующем порядке: $[\text{}^{63}\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$, $[\text{}^{63}\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot 2\text{CCl}_4$, $[\text{}^{63}\text{Cu}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

V.3.2 MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральные свойства сольватированных аддуктов диалкилдитиокарбаматов цинка

Спектры ЯМР ^{13}C сольватов $[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{L}$ (где $\text{L} = 2\text{CCl}_4$, соединение XXXI или $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6$, соединение XXXII) и $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ (XL) характеризуются группами сигналов: от дитиокарбаматного лиганда, координированных молекул пиридина или морфолина и внешнесферных сольватных молекул (рисунок 65, таблицы 24, 25). При этом в спектре соединения XXXI единственный сигнал, обусловленный дитиокарбаматными группами, свидетельствует об их структурной эквивалентности. В то время как в случае соединений XXXII и XL два сигнала (1:1) от дитиокарбаматных групп отражает их некоторую структурную неэквивалентность.

В экспериментальных спектрах сольватов XXXI и XXXII интегральные интенсивности резонансных сигналов *o*-, *n*- и *m*- углеродных атомов координированных молекул пиридина соотносятся как 2:1:2. Однако спектры $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ (рисунок 65а) обнаруживают уширение сигналов *o*- и *m*-углеродных атомов молекулы пиридина. Аналогичную особенность проявляет и ранее рассмотренный аддукт $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$. Сравнительный анализ хим. сдвигов свободной молекулы пиридина [326] и в составе обсуждаемых соединений (таблица 24) позволяет отметить, что наиболее

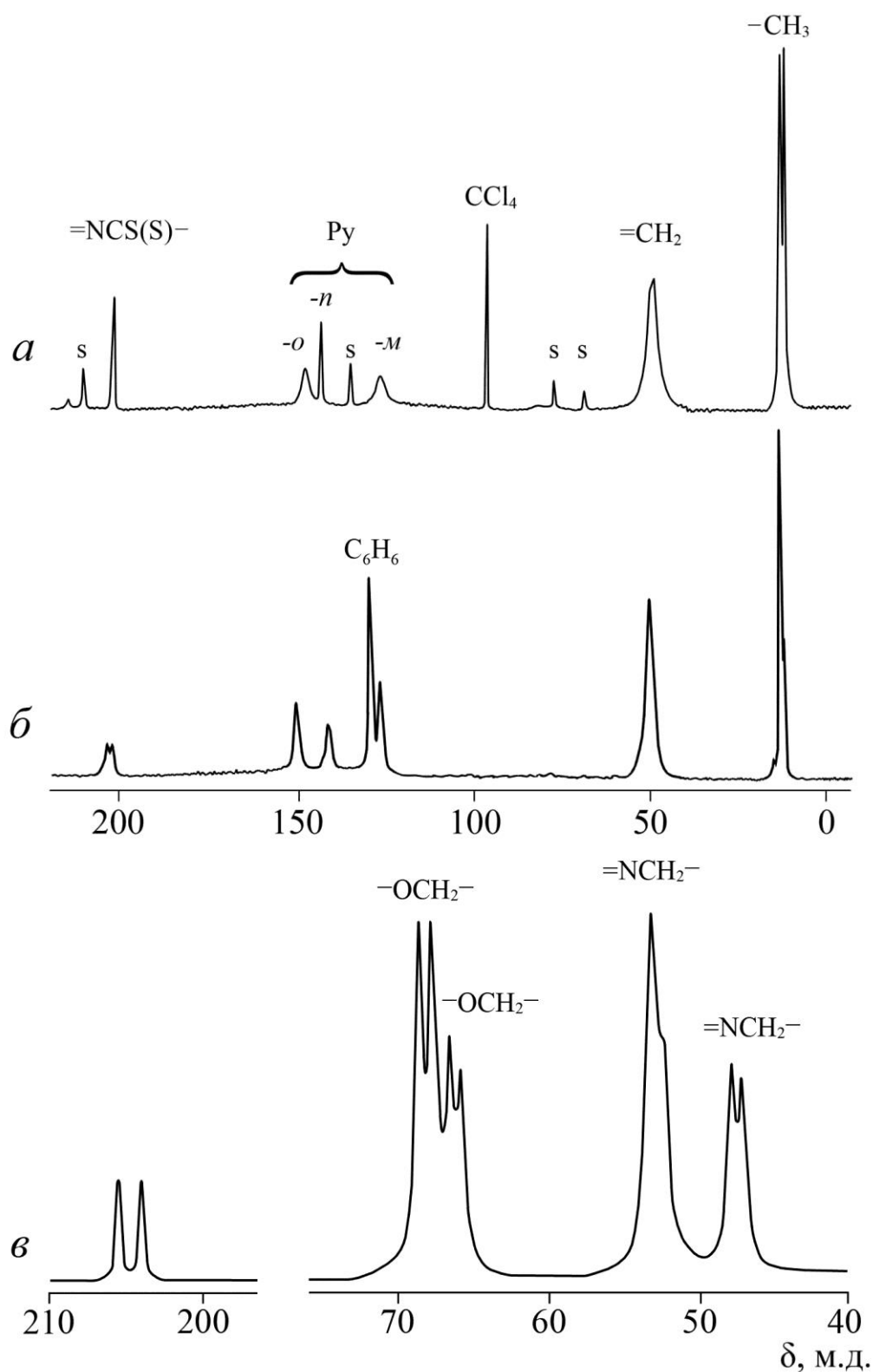


Рисунок 65 – Спектры ЯМР ^{13}C (природное содержание изотопа) сольватов $[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ (*a*), $[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (*б*) и $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ (*в*). Символом «s» обозначены компоненты, являющиеся результатом неполного усреднения анизотропии хим. сдвига

чувствительным к образованию химической связи Zn–N оказывается хим. сдвиг *n*-углеродного атома. Спектр сольвата XL характеризуется присутствием групп резонансных сигналов ^{13}C от структурных фрагментов $-\text{OCH}_2-$ и $-\text{NCH}_2-$ координированной и сольватной молекул Mf. Обсуждаемые группы проявляют парную структурную эквивалентность в составе обеих молекул морфолина.

Значения хим. сдвигов ^{13}C молекул CCl_4 , C_6H_6 и $\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ в составе исследуемых образцов (таблицы 24, 25) очень близки к таковым для индивидуальных веществ [327, 329]), что свидетельствует об отсутствии ковалентного связывания, то есть об их сольватной природе.

В сравнении со спектрами ЯМР ^{13}C , экспериментальные спектры на ядрах ^{15}N значительно более просты (рис. 66). Они характеризуются присутствием резонансных сигналов от азота дитиокарбаматных лигандов, координированных молекул Py или Mf и сольватных молекул Mf. В спектрах ЯМР ^{15}N комплексов XXXII и XL структурно-неэквивалентные дитиокарбаматные группы представлены двумя (1:1) сигналами (рисунки 66б, в), а единственный сигнал в спектре комплекса XXXI свидетельствует об их структурной эквивалентности (рисунок 66а). Эти представления полностью согласуются с данными ЯМР ^{13}C спектроскопии.

Молекулы пиридина представлены единственными сигналами в обоих случаях, что отражает их структурную эквивалентность в обсуждаемых соединениях. В сравнении со свободным пиридином величина хим. сдвига пиридина в составе сольватов на ~ 30 м.д. меньше (таблица 24), что позволяет говорить о повышении степени экранирования ядра и о возрастании электронной плотности на атоме азота. Молекулы морфолина с различными структурными функциями представлены в спектре ЯМР ^{15}N $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ двумя (1:1) резонансными сигналами (рисунок 66в). Хим. сдвиг более экранированного структурного положения ^{15}N ($\delta = -8.0$ м.д.) отнесен к координированной молекуле Mf (в исходном аддукте $\delta = -7.2$ м.д.), а менее экранированного ($\delta = -2.2$ м.д.) – к сольватной.

Характер экспериментальных спектров ЯМР (^{13}C , ^{15}N) полученных сольватов общего состава $[\text{Zn}(\text{B})(\text{Dtc})_2] \cdot \text{L}$ (где B = Py, Mf; L = 2CCl_4 , C_6H_6 , Mf) свидетельствует о их существовании в единственных молекулярных формах и не-

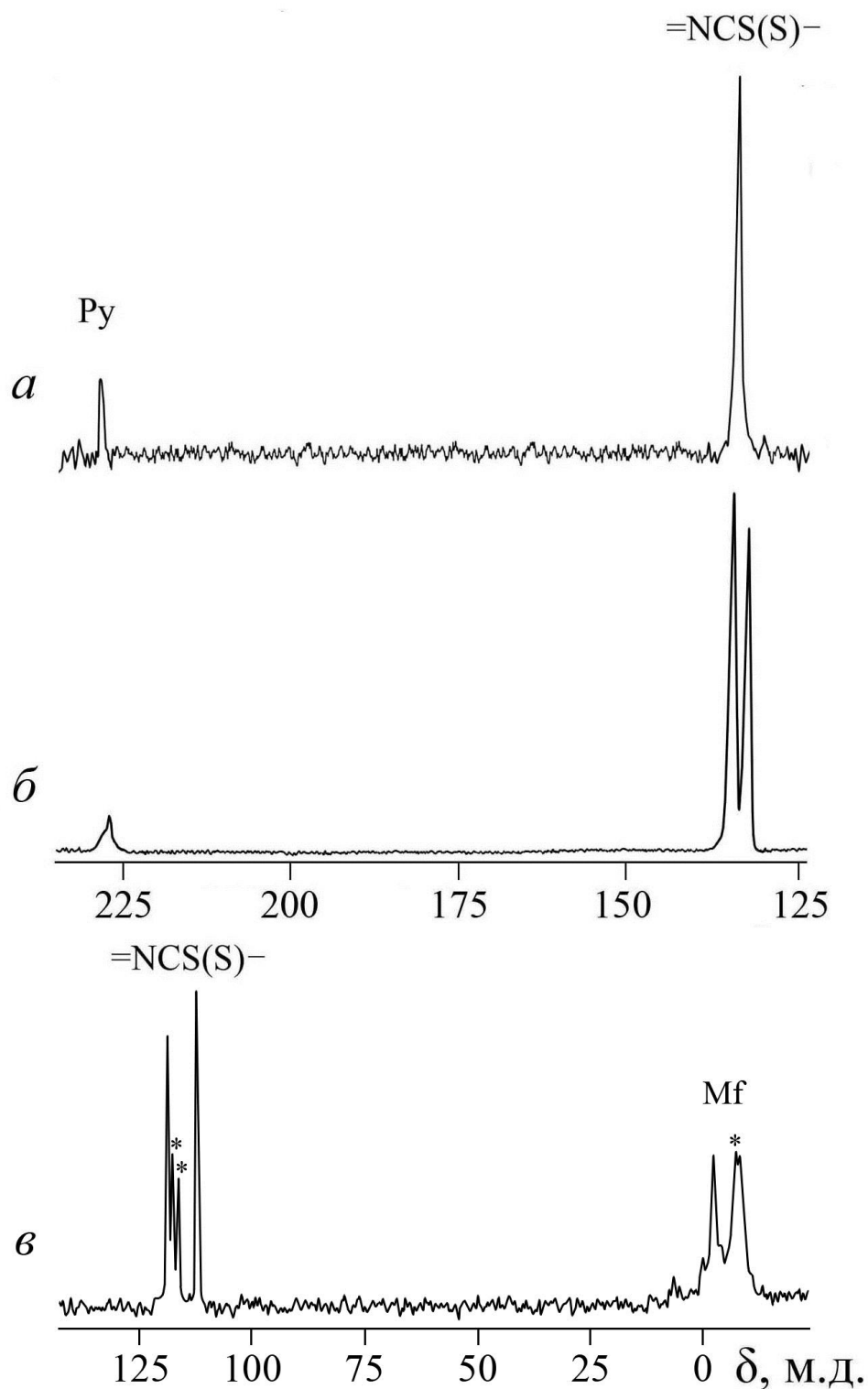


Рисунок 66 – Спектры ЯМР ^{15}N (природное содержание изотопа) сольватов $[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ (*a*), $[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (*б*) и $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ (*в*) (* – компоненты, обусловленные примесью исходного аддукта)

зависимым образом подтверждают вывод ЭПР о структурной унификации изомерных форм исходного аддукта $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ в процессе его сольватации органическими растворителями. При этом анализ хим. сдвигов ^{13}C и ^{15}N соединения $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ позволяет видеть, что структурную эквивалентность проявляют как дитиокарбаматные группы, так и молекулы Py и CCl_4 . Эти обстоятельства свидетельствуют о высокой степени симметричности структуры XXXI.

Для проверки корректности структурных выводов, сделанных на основе методов магнитной радиоспектроскопии, отнесения сигналов ЯМР и выявления особенностей структурной реорганизации аддуктов в процессе сольватации молекулярные и кристаллические структуры сольватов $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ (XXXI) $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (XXXII) и $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (XLVIII) были разрешены методом рентгеноструктурного анализа.

V.3.3 Молекулярные и кристаллические структуры сольватов общего состава $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{L}$ (где $\text{L} = 2\text{CCl}_4$ и C_6H_6)

Условия проведения дифрактометрических экспериментов и основные параметры элементарных ячеек соединений $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ и $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ приведены в приложении, таблица 40. Основные длины связей, валентные и торсионные углы в структурах XXXI и XXXII приведены в приложении, таблицы 59 и 60, соответственно.

В состав элементарной ячейки соединений XXXI и XXXII входит по две структурно эквивалентные формульные единицы (рисунок 67). Каждая из них включает одну молекулу аддукта $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ и две сольватные молекулы четыреххлористого углерода (XXXI) или молекулу бензола (XXXII). Комплексообразователь координирует четыре атома серы двух дитиокарбаматных групп и атом азота молекулы пиридина, имея по совокупности $\text{KЧ} = 5$ (рисунок 68). Дитиокарбаматные лиганды координированы к комплексообразователю анизобидентатно: каждый из них образует одну короткую и одну длин-

ную связь Zn–S (таблицы 59, 60). Неводородные атомы, входящие в состав каждого лиганда, практически копланарны (кроме углерода терминальных метильных групп). Координационный полиэдр комплексообразователя в обеих структурах может быть аппроксимирован искаженной тригональной бипирамидой (ТБП). Атом цинка занимает положение в экваториальной плоскости, образованной атомом азота пиридина и атомами серы S(2), S(2)ⁱ (XXXI) или S(3), S(4) (XXXII) (рисунок 68). Два других атома серы S(1) и S(1)ⁱ (XXXI) или S(1), S(2) (XXXII) занимают аксиальные положения.

В структуре комплекса $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ плоскость пиридинового гетероцикла образует по отношению к экваториальной плоскости тригональной бипирамиды угол близкий к 30°. В то же время в сольвате $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ рассматриваемое пространственное положение не сильно отличается от копланарного с экваториальной плоскостью ТБП: отклонение составляет лишь 7.8°.

Как и ожидалось из данных ЯМР (¹³C, ¹⁵N) спектроскопии кристаллическая структура XXXI проявляет высокую степень симметричности (рисунок 68a). Молекула сольвата $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ характеризуется наличием оси симметрии второго порядка (C_{2v}), параллельной кристаллографической оси *a*, и проходящей через атомы Zn, N(1) и C(8). При этом значения длин связей и валентных углов в одной половине молекулы полностью совпадают с соответствующими параметрами в другой.

Геометрия координационного полиэдра $[\text{ZnNS}_4]$ в сольватах была количественно охарактеризована с использованием параметра $\tau = (\alpha - \beta) / 60$ [221]. Вклад ТБП составляющей в геометрию координационного полиэдра цинка в комплексе $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ составил 58.6%. В соединении $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ – 78.8%.

На основании представления о частично двойном характере связи N–C в дитиокарбаматных лигандах было проведено отнесение сигналов ЯМР ¹³C и ¹⁵N к структурным положениям атомов углерода и азота Dtc-групп в соединении XXXII. Одна из N–C связей в двух EDtc-группах несколько короче другой:

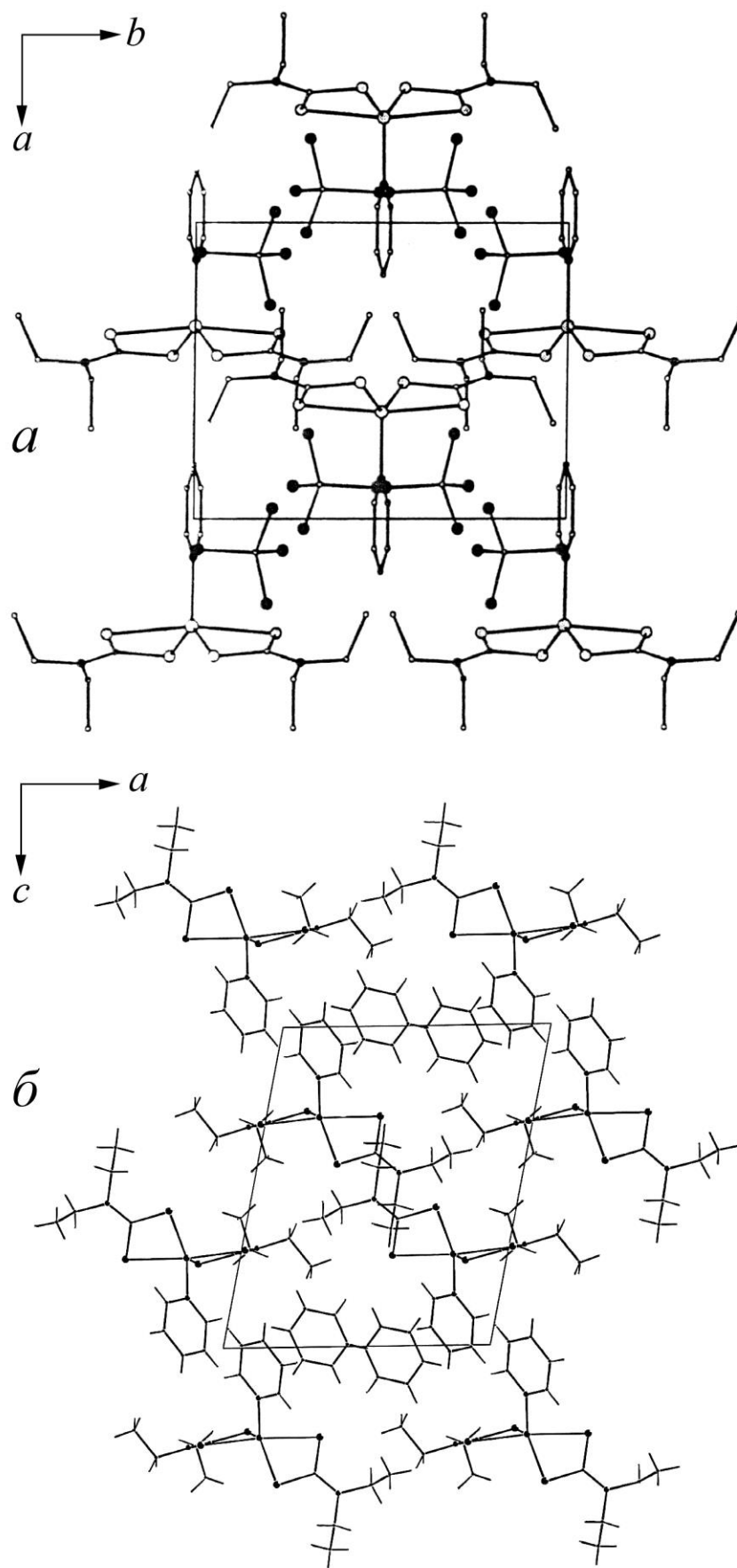


Рисунок 67 – Проекция структур $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ на плоскость ab (а) и $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ на плоскость ac (б)

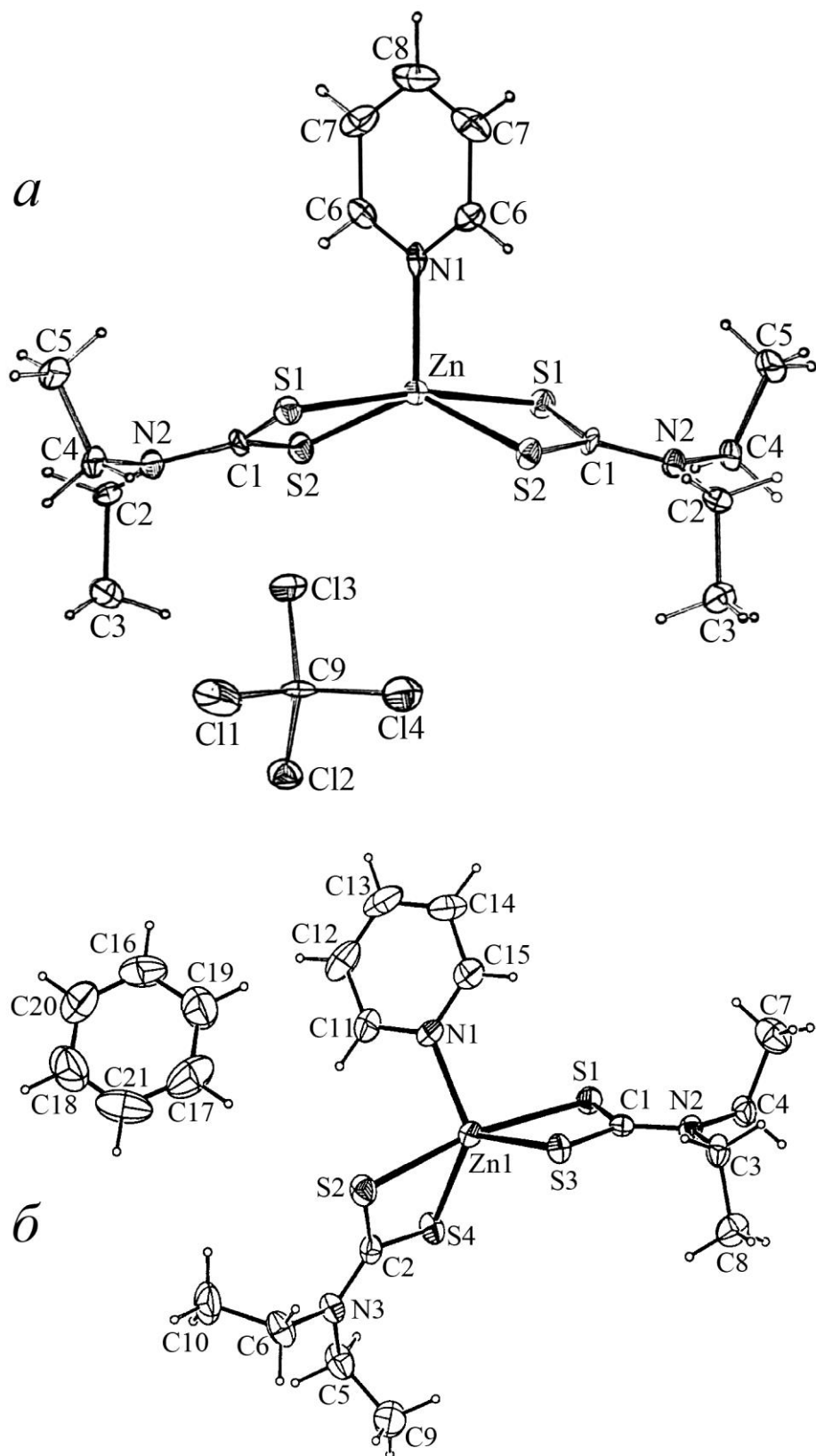


Рисунок 68 – Молекулярные структуры сольватов $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ (*a*) и $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (*b*).

1.327 Å N(2)–C(1) и 1.331 Å N(3)–C(2). Поэтому сигнал ЯМР ^{13}C с меньшим хим. сдвигом, равным 202.4 м.д., необходимо отнести к более экранированному атому C(1), а сигнал с $\delta = 203.4$ м.д. – к C(2). В то же время сигналы ЯМР ^{15}N с $\delta = 132.8$ и 135.0 м.д. следует отнести к атомам N(3) и N(2), соответственно.

Рассмотрение проекций структур XXXI и XXXII (рисунок 67) позволяет отметить наличие в кристаллических решетках соединений структурированных молекулярных каналов, стенки которых сформированы фрагментами $\text{Zn}(\text{EDtc})_2$. В случае соединения XXXI каналы заселены сольватными молекулами CCl_4 , в структуре XXXII – попарно чередующимися молекулами бензола и пиридиновыми гетероциклами. В свою очередь плоскости пиридиновых колец разделяют каналы на молекулярные полости, в каждой из которых присутствуют две молекулы бензола. Обсуждаемые особенности структурной организации, установленные для XXXI и XXXII, (наличие в структуре валентно несвязанных молекул, а также структурированных каналов и полостей для их размещения) полностью соответствует представлению о клатратной природе исследуемых соединений.

Сольватация кристаллического аддукта $[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]$ приводит к его глубокой структурной реорганизации на локальном, молекулярном и надмолекулярном уровнях. На локальном уровне происходит существенное возрастание вклада ТБП составляющей в геометрию координационных полиэдров цинка: с 50 до 59 – 79%. На молекулярном уровне наблюдается структурная унификация изомерных форм исходного аддукта с переходом в качественно новое структурное состояние, характеризующееся приближением валентных углов $S_{\text{ax}}\text{--Zn--}S_{\text{ax}}$ и $S_{\text{eq}}\text{--Zn--}S_{\text{eq}}$ к 180° и 120° , а также пространственной переориентацией плоскости Py гетероцикла (таблица 28).

На уровне кристаллической решетки происходит перестройка в структуру клатратного типа, характеризующуюся присутствием упорядоченной системы молекулярных каналов, заселенных сольватными молекулами. Одновременно сольватация сопровождается упрощением строения элементарной ячейки. Так, элементарная ячейка $[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]$ включает 8 формульных единиц. Для рассматриваемых сольватов $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{L}$ $Z = 2$.

Таблица 28 – Геометрические характеристики аддукта $[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]$ и его сольватов

Параметры	Соединение			
	$[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]$ [194]		$[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]$	$[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]$
	α -форма	β -форма	$\cdot 2\text{CCl}_4$	$\cdot \text{C}_6\text{H}_6$
Угол ($^\circ$) $S_{\text{ax}}-\text{Zn}-S_{\text{ax}}$	165.1	166.1	169.7	170.03
Угол ($^\circ$) $S_{\text{eq}}-\text{Zn}-S_{\text{eq}}$	135.3	135.9	134.5	122.77
Вклад (%) ТП/ТБП*	50.4/49.6	49.6/50.4	41.4/58.6	21.2/78.8
Положение ($^\circ$) Py гетероцикла относительно ЭП**	54.4	58.8	7.8	30
Длина (Å) связи Zn–N	2.072	2.079	2.071	2.081

* Вклад в геометрию координационного полиэдра цинка тетрагонально-пирамидальной (ТП) и тригонально-бипирамидальной (ТБ) составляющих.

** Положение плоскости пиридинового гетероцикла относительно экваториальной (ЭП) плоскости.

V.3.4 Молекулярная и кристаллическая структура сольвата аддукта



Условия проведения дифрактометрического эксперимента и основные параметры элементарной ячейки $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5$ (соединение XLVIII) приведены в приложении, таблица 41. Длины связей, валентные и торсионные углы в структуре XLVIII приведены в приложении, таблица 63.

В состав элементарной ячейки сольвата аддукта $[\text{Zn}(\text{NH}(\text{CH}_2)_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5$ входят четыре структурно эквивалентные формульные единицы (рисунок 69а, таблица 41), каждая из которых включает молекулу аддукта $[\text{Zn}(\text{NH}(\text{CH}_2)_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ и две внешнесферные сольватные молекулы толуола. Последние удерживаются в структуре за счет коротких контактов. В структуре соединения можно выделить систему упорядоченных каналов, располагающихся в шахматном порядке и заселенных внешнесферными сольватными молекулами толуола. Обсуждаемые особенности структурной организации XLVIII соответствуют идентификационным критериям структур типа решетчатых клатратов. В структурном оформлении стенок каналов принимают участие как диметилдитиокарбаматные лиганды, так и координированные молекулы пиперидина. В каждом канале присутствует два парал-

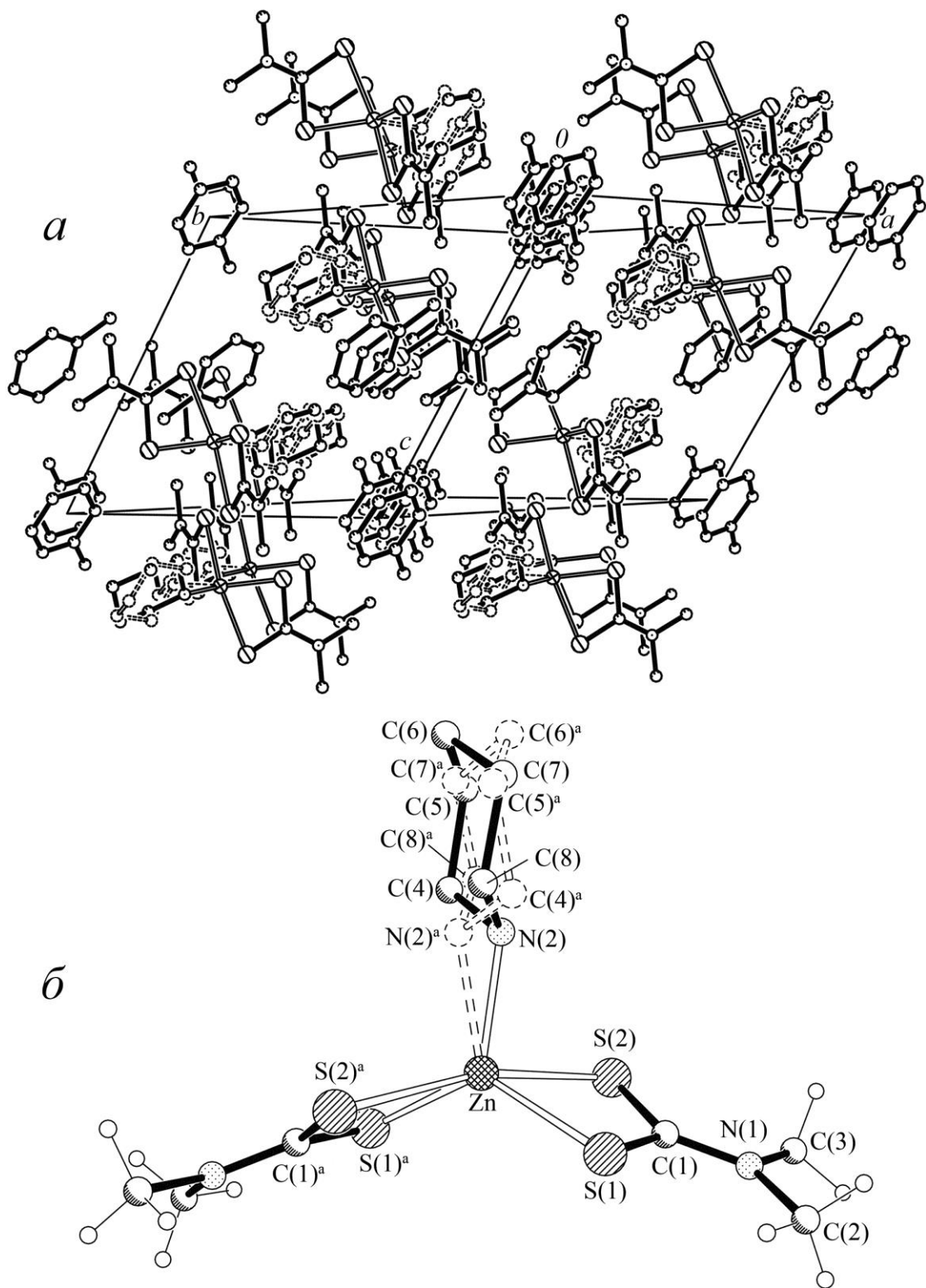


Рисунок 69 – Проекция структуры $[\text{Zn}(\text{NH}(\text{CH}_2)_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$ на плоскость bc (а). Молекулярная структура аддукта $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ в структуре сольвата (б) (эллипсоиды 50%-ной вероятности)

лельных слоя молекул толуола. Наличие метильной группы, позволяет отметить присутствие в структуре сольвата четырех разнонаправленных молекул толуола, ориентация которых в соседних слоях антипараллельна (рисунок 69а).

Комплексообразователь координирует молекулу пиперидина и два структурно-эквивалентных Dtc лиганда с образованием координационного узла $[ZnNS_4]$, имея КЧ = 5. В координированной молекуле Pip конфигурация шестичленного гетероцикла $N(CH_2)_5$ имеет конформацию «кресло» с разупорядочением каждого из атомов углерода и азота между двумя структурными положениями (с заселенностью 0.5) относительно поворотной оси второго порядка, проходящей через атом цинка. Таким образом, в каждой позиции равновероятно присутствие молекул аддукта развернутых друг относительно друга на 180° (рисунок 69б). Полиэдр металла можно аппроксимировать искаженной ТБП, в экваториальной плоскости которой находятся атом N(3) молекулы пиперидина и два наиболее прочно связанных атома серы двух дитиокарбаматных групп. Два другие, более удаленные атома серы, занимают аксиальные положения.

Для количественного описания геометрии координационного полиэдра цинка в структуре комплекса, промежуточной между ТП и ТБП, использовали параметр τ . В обсуждаемом соединении значения двух наибольших углов $SZnS$ составляют 166.74° и 129.92° (таблица 63). Отсюда $\tau = 0.6137$, что указывает на вклад ТБП-составляющей 61.4%. Несольватированный аддукт [321] характеризуется геометрией полиэдра цинка близкой идеальной ТП, с вкладом ТБП-составляющей всего лишь 4%. Таким образом, сольватация аддукта толуолом приводит к существенному, с 4 до 61%, возрастанию вклада ТБП-составляющей в геометрию полиэдра металла.

V.4 Исследование термических свойств морфолиндитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II)

Термические свойства исходных биядерных морфолиндитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) $[M_2(MfDtc)_4]$, их аддуктов с морфолином $[M(Mf)(MfDtc)_2]$ и сольватов $[M(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$ ($M = Cu, Zn$) были исследо-

ваны методом термографии.

Несмотря на сложный характер протекания реакций при термической деструкции дитиокарбаматных комплексов [301, 302], потеря массы морфолин-дитиокарбаматных комплексов меди(II) $[\text{Cu}_2(\text{MfDtc})_4]$ (рисунок 70а) и цинка $[\text{Zn}_2(\text{MfDtc})_4]$ (рисунок 70з) проходит в одну стадию в относительно узком температурном интервале: 513–568 и 566–613 К, соответственно. На кривой ДТА комплекса $[\text{Cu}_2(\text{MfDtc})_4]$ отмечается эндотермический эффект, обусловленный термической деструкцией, плавно переходящий в экзо-эффект, связанный с приповерхностным окислением продуктов распада (рисунок 71а) [301, 302]. В случае комплекса $[\text{Zn}_2(\text{MfDtc})_4]$ эндо-эффект поглощается экзо-эффектом (рисунок 71з).

На кривых ТГ аддуктов $[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ (рисунок 70б) и $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ (рисунок 70д) отмечается два этапа потери массы: низкотемпературный обусловлен десорбцией координированных молекул Мf и высокотемпературный, связанный с термической деструкцией «дитиокарбаматной части» комплексов. Соответственно, кривые ДТА фиксируют по два эндотермических эффекта при ~343 и ~552 К для $[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ (рисунок 71б) и при ~415 и ~588 К для $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ (рисунок 71д), а также экзо-эффекты приповерхностного окисления продуктов распада при ~574 и ~600 К.

Для сольвата $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ кривая ТГ фиксирует три этапа потери массы (рисунок 70е), соответствующих отщеплению двух молекул морфолина, выполняющих различные функции, а также разложению «дитиокарбаматной части» комплекса. На кривой ДТА (рисунок 71е) отмечено присутствие двух эндо-эффектов (~341 и 409 К), отвечающих потере сольватных и координированных молекул Мf, а также эндо- (~569 К) и экзо-эффекты (~578 К) деструкции «дитиокарбаматной части» комплекса и приповерхностного окисления продуктов распада. Поскольку десорбция координированных молекул Мf аддуктом меди(II) $[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ (рисунок 70б) начинается при относительно низкой температуре (~310 К), в его сольвате $[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ десорбция молекул Мf с различными структурными функциями протекает в одну стадию (рисунок 70в). Конечными продуктами во всех случаях являются сульфиды металлов.

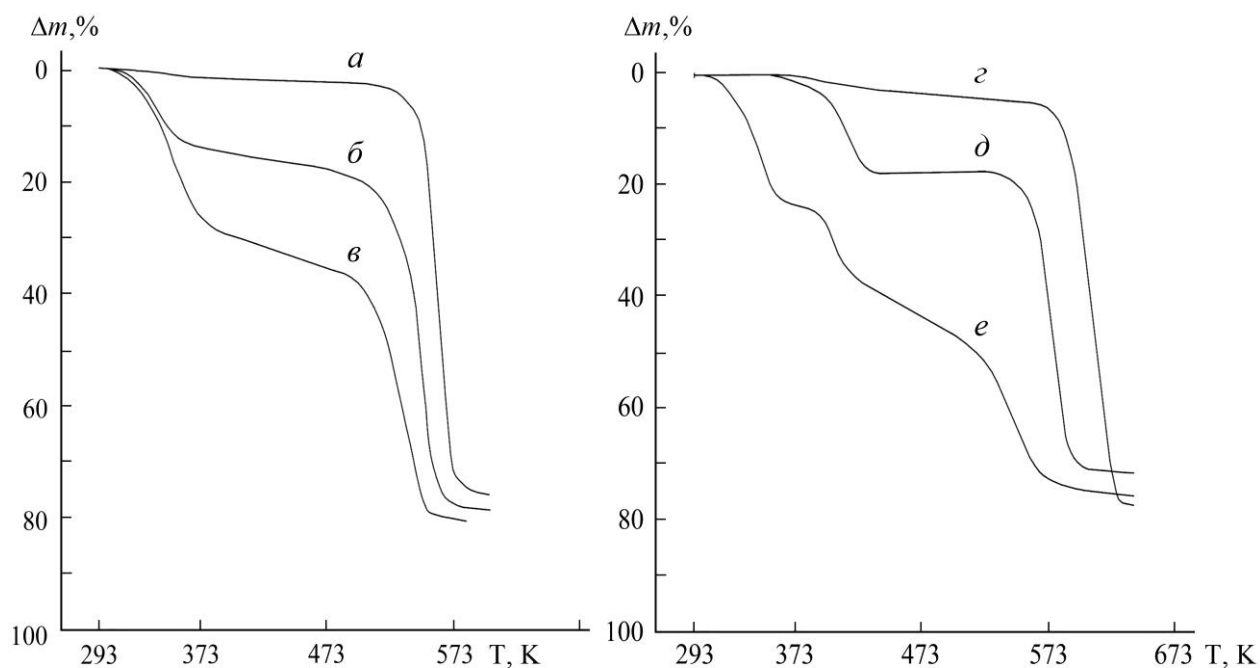


Рисунок 70 – Кривые ТГ комплексов состава: *a*) $[Cu_2(MfDtc)_4]$; *б*) $[Cu(Mf)(MfDtc)_2]$; *в*) $[Cu(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$; *з*) $[Zn_2(MfDtc)_4]$; *д*) $[Zn(Mf)(MfDtc)_2]$; *е*) $[Zn(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$

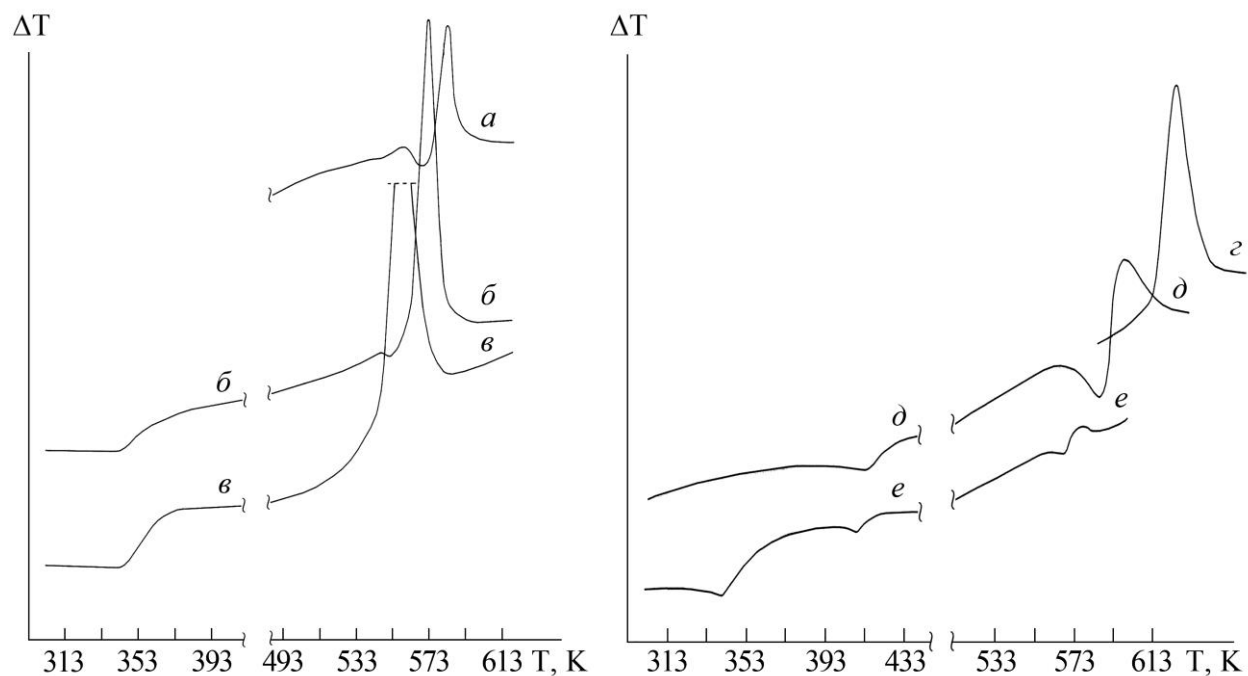


Рисунок 71 – Кривые ДТА комплексов состава: *a*) $[Cu_2(MfDtc)_4]$; *б*) $[Cu(Mf)(MfDtc)_2]$; *в*) $[Cu(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$; *з*) $[Zn_2(MfDtc)_4]$; *д*) $[Zn(Mf)(MfDtc)_2]$; *е*) $[Zn(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$

Установлено, что температурные диапазоны термической деструкции «дитиокарбаматной части» аддуктов $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$, в сравнении с исходными биядерными комплексами $[\text{Zn}_2(\text{MfDtc})_4]$ и $[\text{Cu}_2(\text{MfDtc})_4]$, смещены в низкотемпературную область на ~ 20 и 35 К, соответственно. Последнее объясняется тем, что диссоциация связи координированной молекулы морфолина с металлом приводит не к исходным биядерным комплексам $[\text{M}_2(\text{MfDtc})_4]$, а к неустойчивым моноядерным формам состава $[\text{M}(\text{MfDtc})_2]$. Еще в большей степени (на ~ 30 и 65 К) такое смещение отмечается для сольватов $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ и $[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$. В связи с тем, что сольваты по данным РСА характеризуются структурами типа решетчатых клатратов [199, 214, 215, 317, 318], десорбция сольватных молекул Мf приводит к освобождению молекулярных каналов и общему разрыхлению кристаллической решетки образующихся аддуктов. В результате этого кристаллическая структура становится термодинамически неустойчивой за счет некоторого избытка свободной энергии.

По результатам исследования, изложенным в V главе, можно сделать следующие общие выводы:

1. Аддуктообразование биядерных дитиокарбаматных комплексов цинка состава $[\text{Zn}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$) с диэтил- и дипропиламинном приводит к диссоциации биядерных молекул с образованием моноядерных аддуктов, существующих в единственных молекулярных формах. Исключение составляет аддукт XI, $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$, для которого по данным ЯМР ^{15}N установлена возможность образования двух кристаллических модификаций, одна из которых представлена единственной молекулярной формой, тогда как вторая одновременно существует в форме двух изомерных молекул.

2. Количественная абсорбция пиридина поликристаллическими образцами диэтилдитиокарбаматов цинка и меди(II) приводит к образованию аддуктов $[\text{M}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$), представленным по данным ЭПР и ЯМР ($^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$) спектроскопии двумя моноядерными структурно-неэквивалентными молекулами, различающимися на молекулярном уровне характеристиками связей в дитиокарбаматных группах.

3. Аддукты ди-изо-бутилдитиокарбаматов кадмия и меди(II) с пиридином,

$[M\{C_5H_5N\}\{S_2CN(iso-C_4H_9)_2\}_2]$ ($M = Cd, Cu$), морфолиндитиокарбаматов цинка и меди(II) с морфолином, $[M\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]$ ($M = Zn, Cu$), и диэтилдитиокарбаматов цинка и меди(II) с пиперидином $[M\{NH(CH_2)_5\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$ ($M = Zn, Cu$), существуют в единственных молекулярных формах.

4. По данным ЭПР и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии обнаружена способность аддуктов диметилдитиокарбаматных комплексов меди(II) и цинка с пиперидином к образованию двух молекулярных форм, характеризующихся различными спектральными характеристиками.

5. Геометрия координационных полиэдров меди(II), цинка, кадмия в исследованных аддуктах является промежуточной между тетрагональной пирамидой (ТП) и тригональной бипирамидой (ТБП), а основное состояние неспаренного электрона в соединениях меди(II) является комбинацией $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ -АО.

6. Сольватация аддуктов сопровождается образованием супрамолекулярных соединений клатратного типа. На надмолекулярном уровне структурной организации сольваты характеризуются наличием упорядоченной системы молекулярных каналов, заселенных внешнесферными сольватными молекулами. На молекулярном уровне сольватация сопровождается унификацией исходных изомерных молекул с переходом в новое структурное состояние и возрастанием вклада ТБП-составляющей в геометрию полиэдра металла.

7. Проведено отнесение сигналов ЯМР ^{13}C , ^{15}N к структурным положениям соответствующих атомов в разрешенных молекулярных структурах аддуктов и сольватов XXXI, XXXII, XXXIII, XLIV, XLVb.

8. Термическая деструкция аддуктов и их сольватов протекает в две или три стадии, соответственно и включает десорбцию сольватных молекул (для сольватов), координированных молекул органических оснований и термолиз «дितिокарбаматной части» комплексов. Установлено последовательное смещение в низкотемпературную область температурного диапазона термической деструкции «дितिокарбаматной части» аддуктов состава $[M(Mf)(MfDtc)_2]$ ($M = Cu, Zn;$) и их сольватов $[M(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$, в сравнении с исходными биядерными комплексами $[M_2(MfDtc)_4]$.

ГЛАВА VI

ПОЛИЯДЕРНЫЕ И ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III) И ЗОЛОТА(III)-КАДМИЯ: УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Диалкилдитиокарбаматные комплексы переходных металлов (и в частности, кадмия) представляют практический интерес как потенциальные прекурсоры при получении их пленочных сульфидов, проявляющих полупроводниковые и люминесцентные свойства. Еще один важный аспект практического применения дитиокарбаматных комплексов состоит в возможности их использования в качестве хемосорбентов для извлечения и концентрирования из растворов благородных металлов.

Известно, что золото, проявляющее выраженное сродство к сере, образует с серосодержащими лигандами устойчивые комплексы с низкими значениями произведений растворимости. Однако неустойчивость дитиокарбаматов и ксантогенатов щелочных металлов в кислых средах ограничивает их применение для прямого осаждения золота из растворов. Свободными от этого недостатка являются диалкилдитиокарбаматы переходных металлов, которые поэтому представляют интерес в качестве хемосорбентов нового типа. Свежеосажденные диалкилдитиокарбаматные комплексы переходных металлов представляют собой объемные осадки с низкими значениями произведений растворимости, развитой поверхностью, высокой концентрацией дитиогрупп, устойчивые в кислых средах.

Ранее была выявлена способность диалкилдитиокарбаматов цинка, кадмия и таллия(I) к хемосорбции меди(II) из растворов, установлены формы ее связывания и образование соответствующих гетерополиядерных соединений [304, 331]. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность образования полиядерных комплексов такого рода при адсорбции из растворов золота(III).

В сорбционных системах типа Au^{3+} (2M HCl) – $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{iso-C}_4\text{H}_9, \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2)_4\text{O}$) в качестве индивидуальных форм связывания золота из растворов, были препаративно выде-

лены полиядерные комплексы золота(III) и гетерополиядерные комплексы золота(III)-кадмия [332–352]. В зависимости от концентрационных условий отмечено формирование соединений нескольких типов структуры. Для исходных биядерных дитиокарбаматов кадмия установлена сорбционная ёмкость. Контроль состояния хемосорбентов в процессе взаимодействия с растворами золота(III) осуществлялся с использованием метода MAS ЯМР ^{13}C , ^{113}Cd . Молекулярная и супрамолекулярная структуры всех полученных комплексов изучены по данным рентгеноструктурного анализа (РСА). Для определения оптимальных условий выделения сорбированного золота термические свойства соединений были изучены методом совмещенного термического анализа (СТА).

VI.1 Данные сорбционных экспериментов

Взаимодействие свежесозданных дитиокарбаматных комплексов кадмия состава $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (сорбент VII), C_2H_5 (VIII), C_3H_7 (IX), *iso*- C_3H_7 (X), C_4H_9 (XI), *iso*- C_4H_9 (XII), $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$ (XIII), $(\text{CH}_2)_6$ (XIV), $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ (XV)) с растворами AuCl_3 в 2М HCl приводит к связыванию Au^{3+} с высокой эффективностью в широком интервале концентраций. Во всех экспериментах к 100 мг сорбентов приливали по 10 мл рабочих растворов HAuCl_4 . Результаты исследования зависимости степени сорбции золота(III) от времени контакта сорбентов VII–XV (в статическом режиме) приведены в таблица 29. Из полученных данных следует, что сорбция золота из растворов с высокими концентрациями трихлорида золота требует заметно большего времени, чем из менее концентрированных растворов.

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.

Таблица 29 – 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. [Cd ₂ {S ₂ CN(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. [Cd ₂ {S ₂ CN(C ₂ 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. [Cd ₂ {S ₂ CN(C ₃ 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. [Cd ₂ {S ₂ CN(<i>iso</i> -C ₃ 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. [Cd ₂ {S ₂ CN(C ₄ 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. [Cd ₂ {S ₂ CN(<i>iso</i> -C ₄ 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. [Cd ₂ {S ₂ CN(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. [Cd ₂ {S ₂ CN(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. [Cd ₂ {S ₂ CN(CH ₂) ₄ 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 растворы H₂AuCl₄ объемом по 10 мл.

По данным электронной микроскопии взаимодействие комплексов кадмия с раствора золота(III) сопровождается переформированием осадков исходных комплексов со значительным укрупнением частиц осадка с 2×0.7 мкм до 6×3 мкм (рисунок 72).

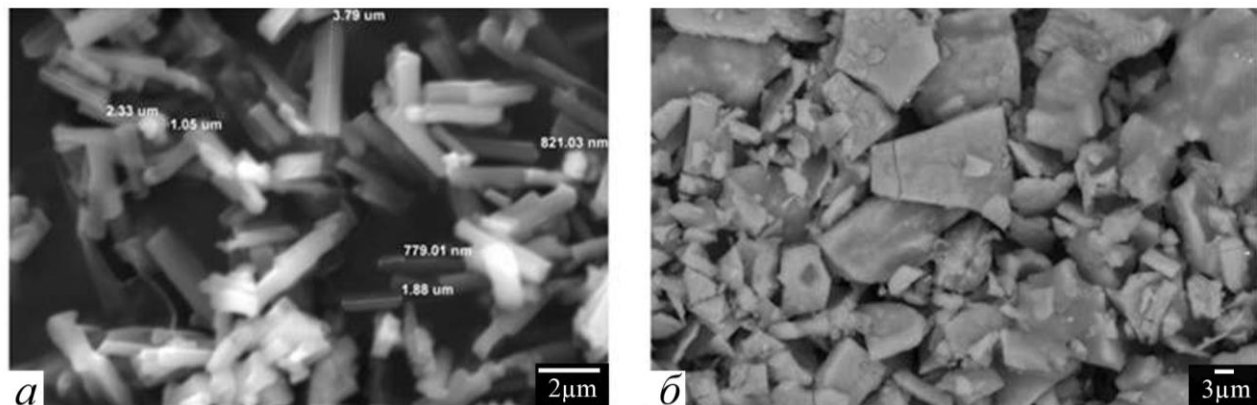
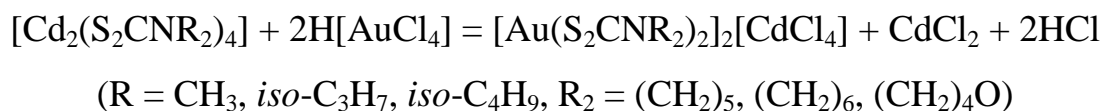
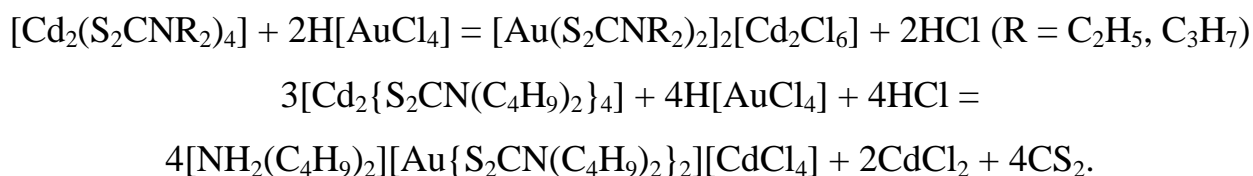


Рисунок 72 – Размер и форма частиц соединений состава: $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ (а) и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4])_n$ (б)

Сравнительный 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 (рисунок 73). 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, включающих хемосорбционное связывание золота(III) из растворов и частичный ионный обмен, является формирование гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия различного состава: $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{CdCl}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (XLIX), *iso*- C_3H_7 (LII), *iso*- C_4H_9 (LIV), $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$ (LV), $(\text{CH}_2)_6$ (LVI), $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ (LVII)), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (L), C_3H_7 (LI)) и $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4]$ (LIII). Образование комплексов XLIX–LVII в результате реакций взаимодействия биядерных дитиокарбаматов кадмия с растворами $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ может быть представлено следующим образом:





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 (в сравнении с ди-изо-бутилдитиокарбаматным комплексом) оказывается существенно сниженной.

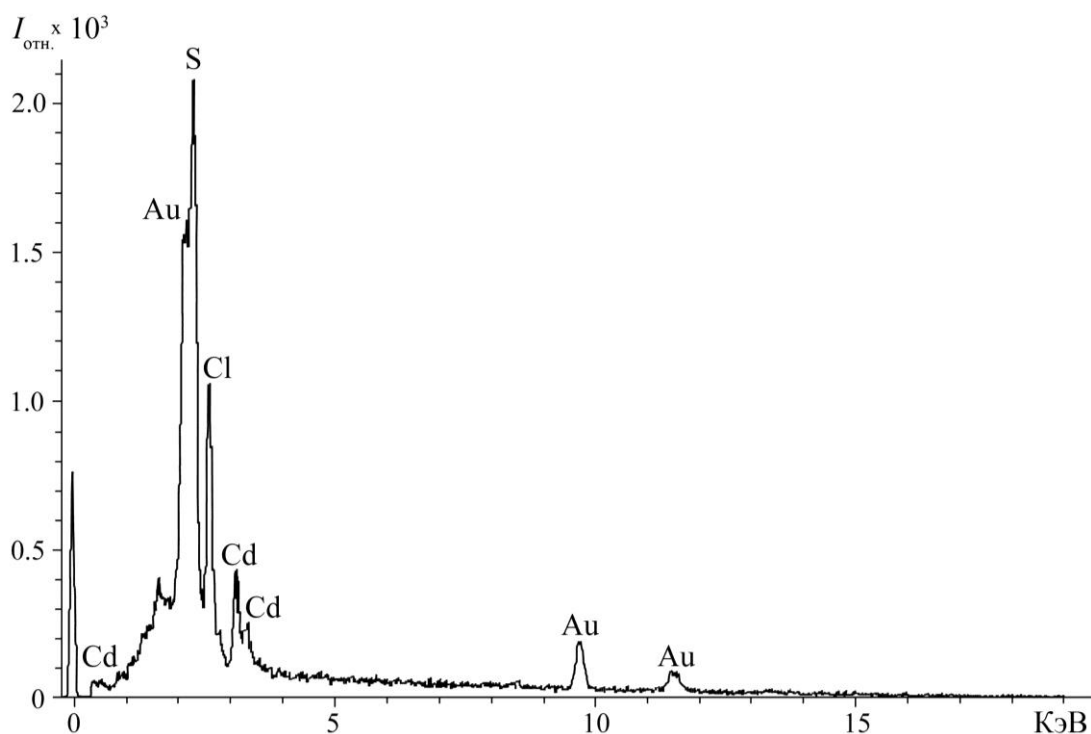
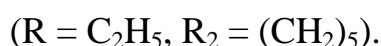
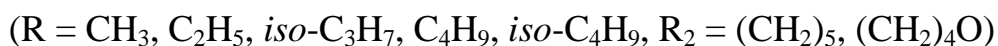
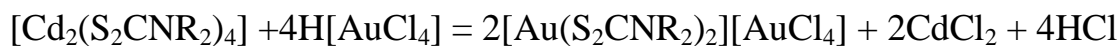


Рисунок 73 – Энергодисперсионный спектр комплекса $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ после контакта с растворами хлорида золота(III)

Результатом взаимодействия сорбентов VII–XV с более концентрированными растворами золота(III) явилось формирование полиядерных комплексов, включающих золото(III) в составе и катионной и анионной части. Исключение составляют сорбенты IX и XIV, для которых процесс связывания золота(III) из

растворов останавливается на первой стадии образования гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия (таблица 29). В остальных случаях установлено образование полиядерных комплексов: $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{AuCl}_4])_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (LVIII), C_2H_5 (LIX), *iso*- C_3H_7 (LXI), C_4H_9 (LXII), *iso*- C_4H_9 (LXIII), $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$ (LXIV), $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ (LXVI)) и $([\text{AuCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}])_n$ (LX), $([\text{AuCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}])_n$ (LXV).

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. Формирование в сорбционных системах комплексов золота(III) LVIII–LXVI может быть передано следующими реакциями:



VI.2 Данные MAS ЯМР ^{13}C , ^{113}Cd

Для контроля состояния хемосорбентов в процессе взаимодействия с растворами золота(III) был использован метод MAS ЯМР ^{13}C , ^{113}Cd . На рисунках 74, 75 представлены ^{13}C CP/MAS ЯМР спектры гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия XLIX, LI, LIV и LVII. В обсуждаемых спектрах наблюдаются соответственно две (рисунок 74а), три (рисунок 75) и четыре (рисунки 74б, в) группы резонансных сигналов ^{13}C , обусловленных $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $-\text{CH}_3$ (XLIX); $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $-\text{OCH}_2-$, $=\text{NCH}_2-$ (LVII); $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $=\text{NCH}_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ (LI) и $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $=\text{NCH}_2-$, $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_3$ (LIV) группами в составе исследуемых комплексов. В области 191.0–198.0 м.д. резонансные сигналы ^{13}C равной интегральной интенсивности свидетельствуют о присутствии двух (в случае XLIX, LI) или четырех (LIV) структурно неэквивалентных дитиокарбаматных лигандов. В случае LVII область Dtc групп представлена четырьмя резонансными сигналами (рисунок 75). Соотношение интегральных интенсивностей обсуждаемых сигналов (2:4:1:1) было уточнено по результатам математического моделирования.

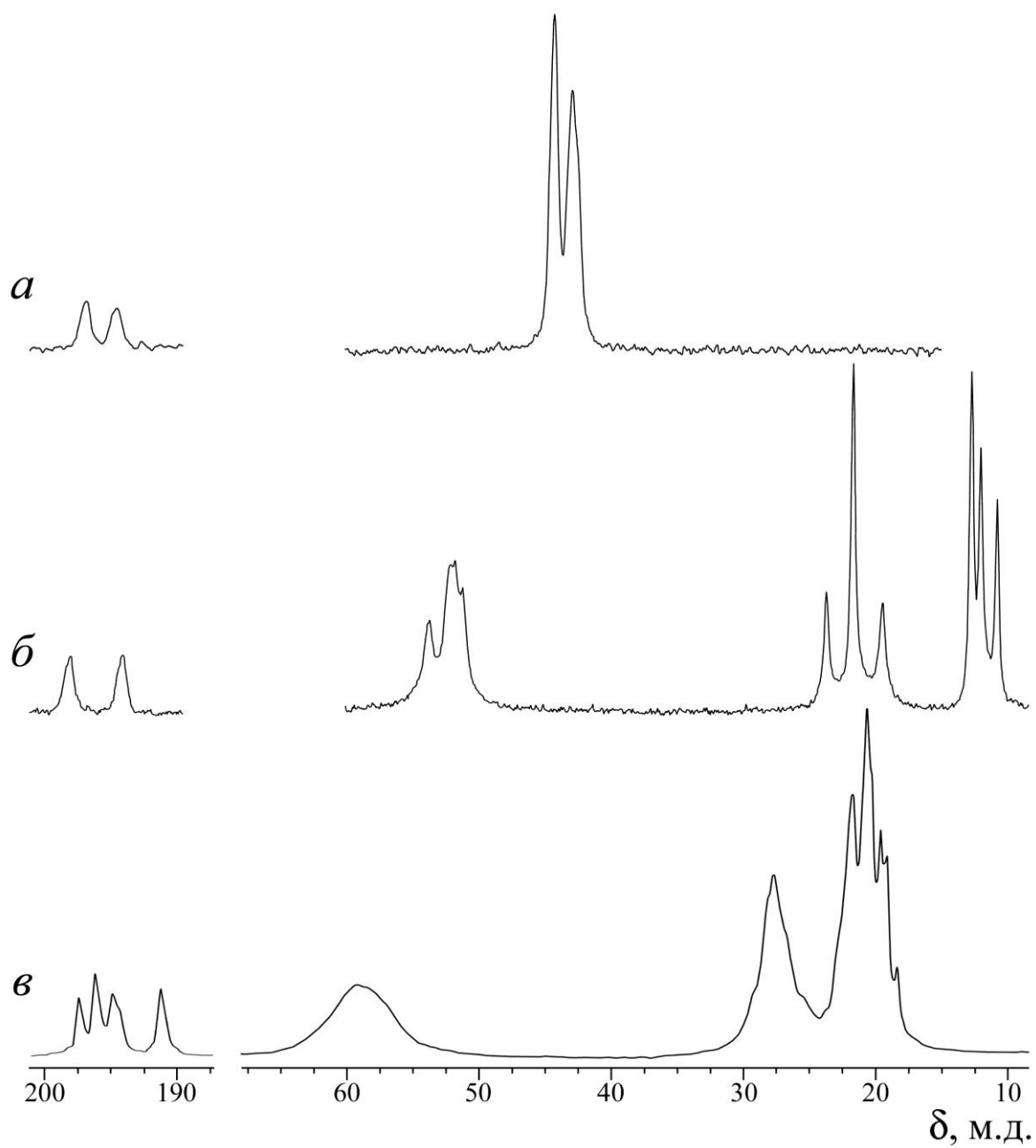


Рисунок 74 – ^{13}C CP/MAS ЯМР спектры гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия XLIX, LI и LIV – $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4]$ (а), $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]$ (б) и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4]$ (в)

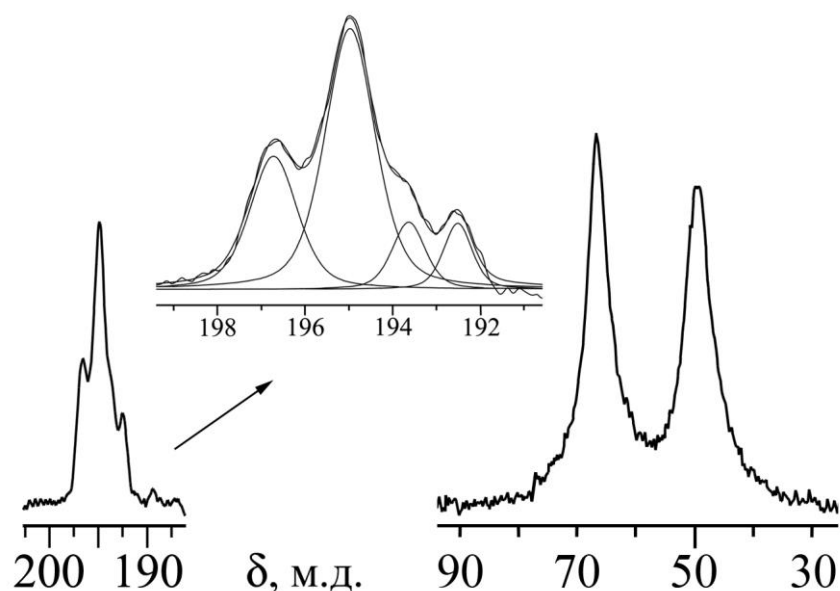


Рисунок 75 – Спектр MAS ЯМР ^{13}C поликристаллического образца LVII; число накоплений/частота вращения образца (Гц) 13780/6700. На выноске представлен результат моделирования резонансных сигналов $^{13}\text{C}=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп

Отсюда следует, что сложноорганизованная структура LVII включает восемь MfDtc лигандов, чему соответствует минимум четыре комплексных катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]^+$. Низкий уровень разрешения в области сигналов от шестнадцати $-\text{OCH}_2-$ и $=\text{NCH}_2-$ групп может объясняться близкими значениями их хим. сдвигов ^{13}C , которые сочетаются со значительной шириной индивидуальных резонансных линий.

Сравнение значений хим. сдвигов ^{13}C полученных комплексов золота(III)-кадмия и соответствующих исходных натриевых солей позволяет сделать вывод, что ковалентное связывание дитиокарбаматных лигандов приводит к возрастанию степени электронного экранирования ядер $^{13}\text{C}=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп. Кроме того, среди ранее исследованных дитиокарбаматных комплексов различных переходных и постпереходных металлов (таких как никель(II) [328, 353], цинк(II) [60, 299, 353,], кадмий(II) [79], ртуть(II) [100] и таллий(I) [151]), включающих дитиокарбаматные лиганды с разными структурными функциями, обсуждаемые гетерополиядерные соединения (так же, как и комплексы серебра(I)

[354]) характеризуются минимальными значениями хим. сдвигов ^{13}C , что свидетельствует о высокой степени ковалентного связывания S,S'-бидентатных $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп в золото-кадмиевых комплексах. Последнее является отражением повышенного химического сродства золота(III) в отношении серы.

Данные MAS ЯМР на ядрах ^{113}Cd указывают на индивидуальность формы связывания золота(III) сорбентами и позволяют получить дополнительную информацию о золото-кадмиевых комплексах, образующихся в исследованных сорбционных системах. На рисунках 76a, a', a'', 77 a, a' приведены полные MAS ЯМР ^{113}Cd спектры пяти поликристаллических образцов исходных биядерных диалкилдитиокарбаматов кадмия (сорбенты X–XIV).

Обсуждаемые спектры близки случаю аксиальной симметрии тензора хим. сдвига ^{113}Cd , что свидетельствует о присутствии кадмия в составе полиэдров $[\text{CdS}_5]$ тетрагонально-пирамидального строения. Значения параметра асимметрии тензора хим. сдвига ^{113}Cd , $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$, отражают преобладающий вклад (75–53%) аксиально-симметричной компоненты в тензор хим. сдвига ^{113}Cd (таблица 30). Спектры ЯМР ^{113}Cd биядерных ди-изо-бутилдитиокарбамата кадмия (X) (рисунок 76a'') и цикло-пентаметилендитиокарбамата кадмия (XI) (рисунок 77a), характеризуется присутствием двух сигналов ^{113}Cd в соотношении 1:1, что является следствием неэквивалентности структурных положений кадмия в составе исходных комплексов. По данным РСА каждый из кристаллических $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ [81, 83] и $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$ [84] существует в виде двух (1:1) изомерных биядерных молекул.

Со временем, при контакте комплексов-хемосорбентов с растворами золота(III), интенсивность исходных спектров MAS ЯМР ^{113}Cd (рисунки 76a, a', a'', 77 a, a') падает, но одновременно с этим появляются новые группы линий (рисунки 76б, б', б'', 77 б, б'). Интенсивность последних быстро нарастает, достигая максимума на первой стадии насыщения сорбентов, когда спектры исходных комплексов кадмия полностью исчезают. Этому состоянию соответствует формирование гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия. Спектры MAS ЯМР ^{113}Cd (рисунки 76б, б', б'', 77 б, б') указывают на индивидуаль-

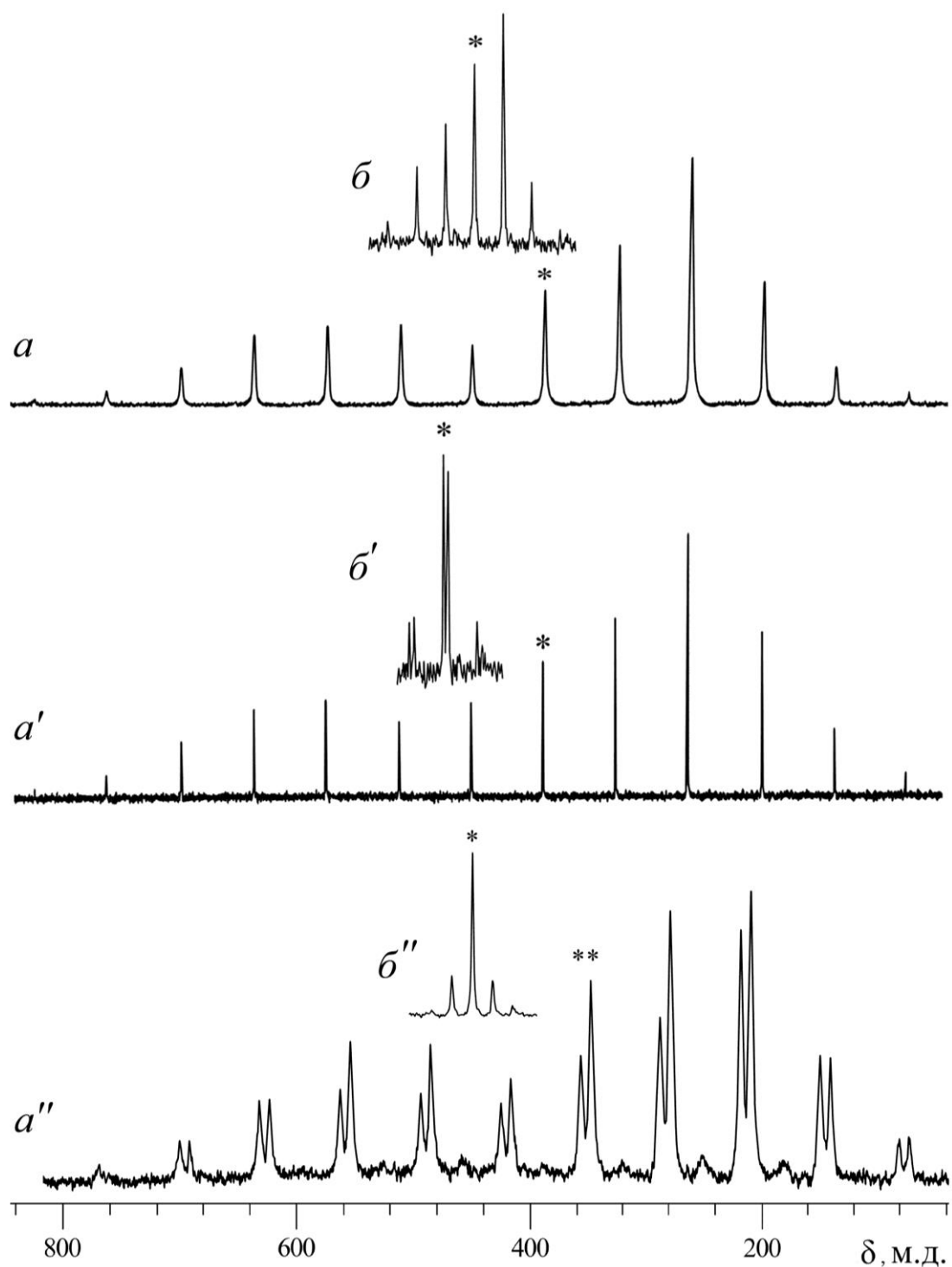


Рисунок 76 – Полные MAS ЯМР ^{113}Cd спектры исходных комплексов-хемосорбентов: $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ (a), $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ (a'), $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ (a''). б) Вид спектров после взаимодействия хемосорбентов с раствором хлорида золота(III) (б–б''). Сигналы в центре тяжести спектров, характеризующиеся изотропными хим. сдвигами ^{113}Cd , отмечены звездочками. Число накоплений/частота вращения: (кГц) 1820/5.0 (a), 6400/2.0 (б), 600/5.0 (a'), 22600/2.3 (б'), 8520/5.5 (a''), 960/1.4 (б'')

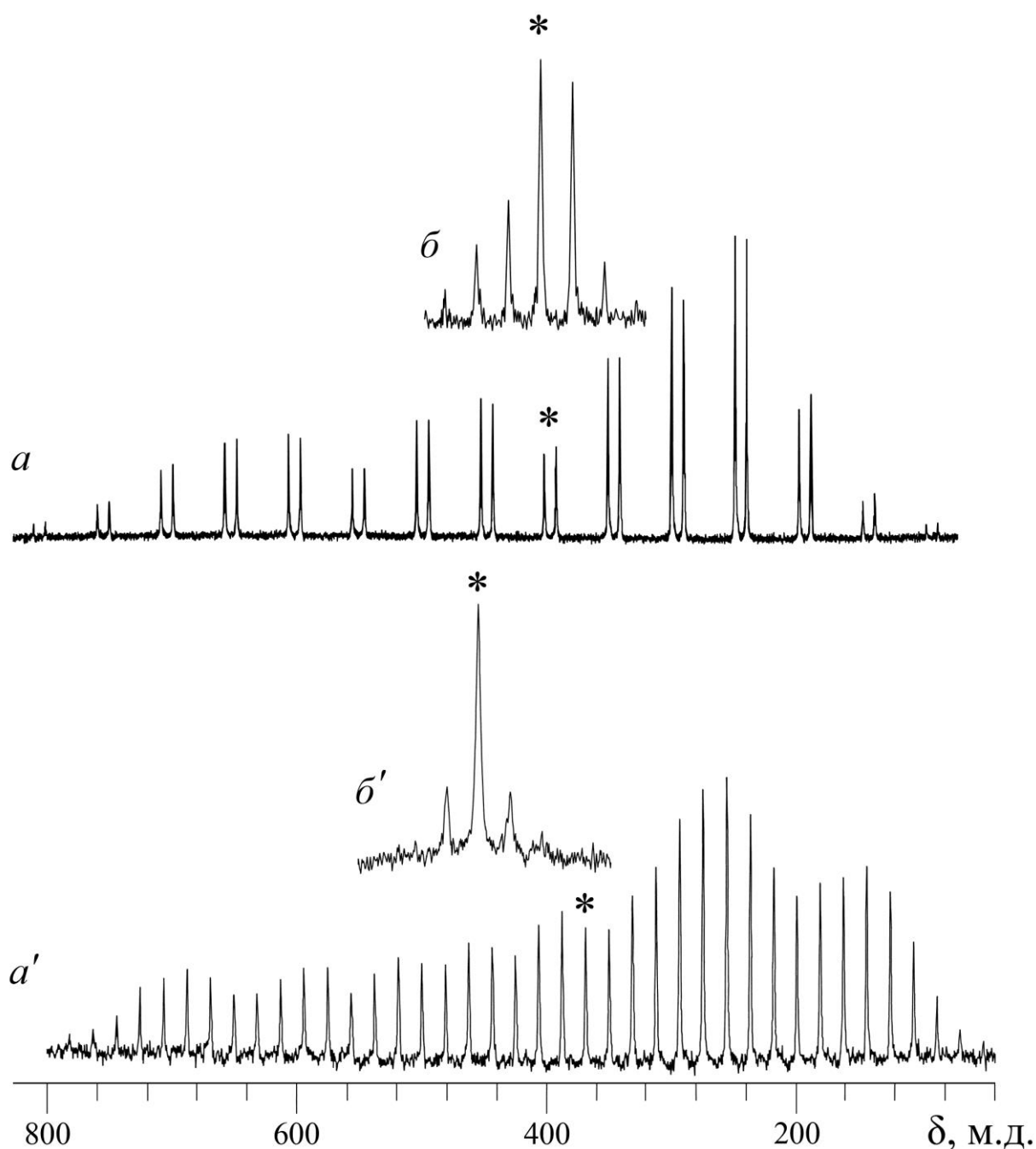


Рисунок 77 – Полные MAS ЯМР ^{113}Cd спектры исходных комплексов-хемосорбентов: $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$, (*a*) и $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ (*a'*). Вид спектров после взаимодействия хемосорбентов с раствором хлорида золота(III) (*b*, *b'*). Сигналы в центре тяжести спектров, характеризующиеся изотропными хим. сдвигами ^{113}Cd , отмечены звездочками. Число накоплений/частота вращения (кГц): 4460/4.6 (*a*), 10380/2.05 (*b*), 508/1.5 (*a'*), 2700/2.0 (*b'*)

Таблица 30 – Параметры ЯМР ^{113}Cd спектров комплексов общего состава $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ (X–XIV), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{CdCl}_4]$ (LII, LIV–LVI) и $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4]$ (LIII)

Комплекс	R (R ₂)	δ_{iso} , м.д.	δ_{aniso} , м.д.	η
X	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	388.5	373.5 ± 4.0	0.29 ± 0.08
LII	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	448.5	74.3 ± 1.4	0.47 ± 1.4
XI	C ₄ H ₉	385.7	388 ± 5	0.42 ± 0.02
*LIII	C ₄ H ₉	471.7 467.6	-46.8 ± 3.4 -49.9 ± 3.1	0.78 ± 0.22 0.17 ± 0.17
*XII	<i>iso</i> -C ₄ H ₉	348.2 357.0	351.7 ± 2.5 406.3 ± 8.3	0.47 ± 0.02 0.32 ± 0.05
LIV	<i>iso</i> -C ₄ H ₉	450.8	-29.6 ± 0.8	0.87 ± 0.09
*XIII	(CH ₂) ₅	392.8 382.1	436 ± 4 443 ± 6	0.25 ± 0.03 0.28 ± 0.03
LV	(CH ₂) ₅	396.0	80.3 ± 2.0	0.51 ± 0.07
XIV	(CH ₂) ₆	369.5	394.9 ± 4.6	0.45 ± 0.02
LVI	(CH ₂) ₆	455.2	-42.4 ± 2.4	0.80 ± 0.20

* Два (1:1) резонансных сигнала ^{113}Cd .

ность форм связывания золота(III), а их кардинальное изменение свидетельствует о качественно новом структурном состоянии кадмия. Форма новых спектров свидетельствует о возрастании вклада ромбической компоненты в тензоры хим. сдвига ^{113}Cd , а многократное уменьшение анизотропии хим. сдвига ^{113}Cd указывает на высокосимметричное ближайшее окружение кадмия (таблица 30).

Для количественной характеристики структурного состояния кадмия в структуре насыщенных хемосорбентов из полных MAS ЯМР ^{113}Cd спектров были построены диаграммы χ^2 -статистики, позволившие рассчитать параметры анизотропии хим. сдвига ^{113}Cd : δ_{aniso} и η (таблица 30). Сравнительный анализ полученных результатов с данными работ [225, 355] по изотропным хим. сдвигам ^{111}Cd и ^{113}Cd для комплексных анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ ($\delta = 451$ и 474 м.д. [225]) и $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ($\delta = 415$ и 426 м.д. [355]) позволяет сделать вывод, что кадмий в составе гетерополиядерных комплексов находится в тетраэдрическом окружении атомов хлора.

Нужно отметить, что спектры MAS ЯМР ^{113}Cd насыщенных золотом сор-

бентов XII и XIII свидетельствуют о переходе кадмия в составе образующихся гетерополиядерных комплексов в единственное структурное состояние (рисунки 76б'', 77б). В случае дибутилдитиокарбамата кадмия (XI) связывание золота(III) из раствора приводит к появлению MAS ЯМР ^{113}Cd спектра, отражающего присутствие кадмия в двух структурно-неэквивалентных положениях (рисунок 76б').

Более глубокое насыщение хемосорбентов приводит к уменьшению интенсивности, а затем и полному исчезновению спектров MAS ЯМР ^{113}Cd , что указывает на полный переход кадмия из состава сорбентов в раствор.

Совокупность изменений, отмеченных в MAS ЯМР ^{13}C и ^{113}Cd спектрах комплексов-хемосорбентов, отражает образование новых комплексов в исследуемых сорбционных системах. Для полной структурной идентификации образующихся соединений из среды органических растворителей были получены кристаллы гетерополиядерных комплексов XLIX–LVII и полиядерных комплексов LVIII–LXVI, молекулярные и кристаллические структуры которых были разрешены методом РСА.

VI.3 Структурная организация гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия по данным РСА

Условия проведения дифрактометрических экспериментов и основные параметры элементарных ячеек приведены в приложении, в таблицах 42–47. Основные длины связей, валентные и торсионные углы в структурах XLIX–LVII приведены в приложении, таблицах 64–72, соответственно.

Элементарные ячейки гетерополиядерных соединений XLIX–LVII включают 1, 2 или 4 формульные единицы (рисунки 78–85, таблицы 42–47). По данным РСА соединения L, LII, LVI и LVII существуют в сольватированной форме. Структура комплексов включает три типа комплексных ионов: $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Во всех случаях центральный атом золота, имея КЧ = 4, формирует плоско-квадратный хромофор $[\text{AuS}_4]$, в котором диагональные углы SAuS не сильно отклоняются от 180° (таблицы 64–72), чему

соответствует низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние золота(III). В составе тетрахлорокадмат(II)-иона или центросимметричного гексахлородикадмат(II)-иона центральные атомы металла находятся в окружении четырех атомов хлора, образуя искаженно-тетраэдрические хромофоры $[CdCl_4]$ (sp^3 -гибридизация).

В каждом комплексном ионе $[Au(S_2CNR_2)_2]^+$, атом золота S,S'-бидентатно координирует дитиокарбаматные лиганды, формируя два четырехчленных хелатных цикла $[AuS_2C]$, с центральным атомом в роли спиро-атома (рисунки 86–93). Плоскостная геометрия обсуждаемых металлоциклов иллюстрируется значениями AuSSC и SAuCS торсионных углов, близких к 0° или 180° (таблицы 64–72). Малые размеры циклических фрагментов $[AuS_2C]$ могут быть охарактеризованы межатомными расстояниями Au...C и S...S (таблица 31), которые существенно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.36 Å и 3.60 Å [132–134]. Таким образом, позиции атомов золота и углерода оказываются существенно сближенными, что может объясняться прямым *транс*-аннулярным взаимодействием между ними (не через систему связей, а непосредственно через пространство металлоцикла) и высокой концентрацией π -электронной плотности, делокализованной внутри циклов.

Дитиокарбаматные лиганды характеризуются анизобидентатным типом координации (длина связей Au–S лежит в узком диапазоне 2.321–2.349 Å): одна из связей S–Au несколько короче другой. Исключение составляют соединения LIV и LVI, в каждом из которых один из изомерных комплексных катионов включает дитиокарбаматный лиганд, координированный изобидентатно (таблицы 69, 71). Во всех дитиокарбаматных группах длины связей N–C(S)S лежат в диапазоне 1.286–1.327 Å, что заметно короче связей N–CH₂ (1.456–1.519 Å) (таблицы 64–72). Кроме того фрагмент C₂NCS₂ имеет практически плоскостную геометрию: торсионные углы C–N–C–S близки к 0° или 180° . Обе эти особенности отражают частично двойной характер N–C(S)S связи, что является следствием примешивания sp^2 к sp^3 гибриднему состоянию атомов азота и углерода.

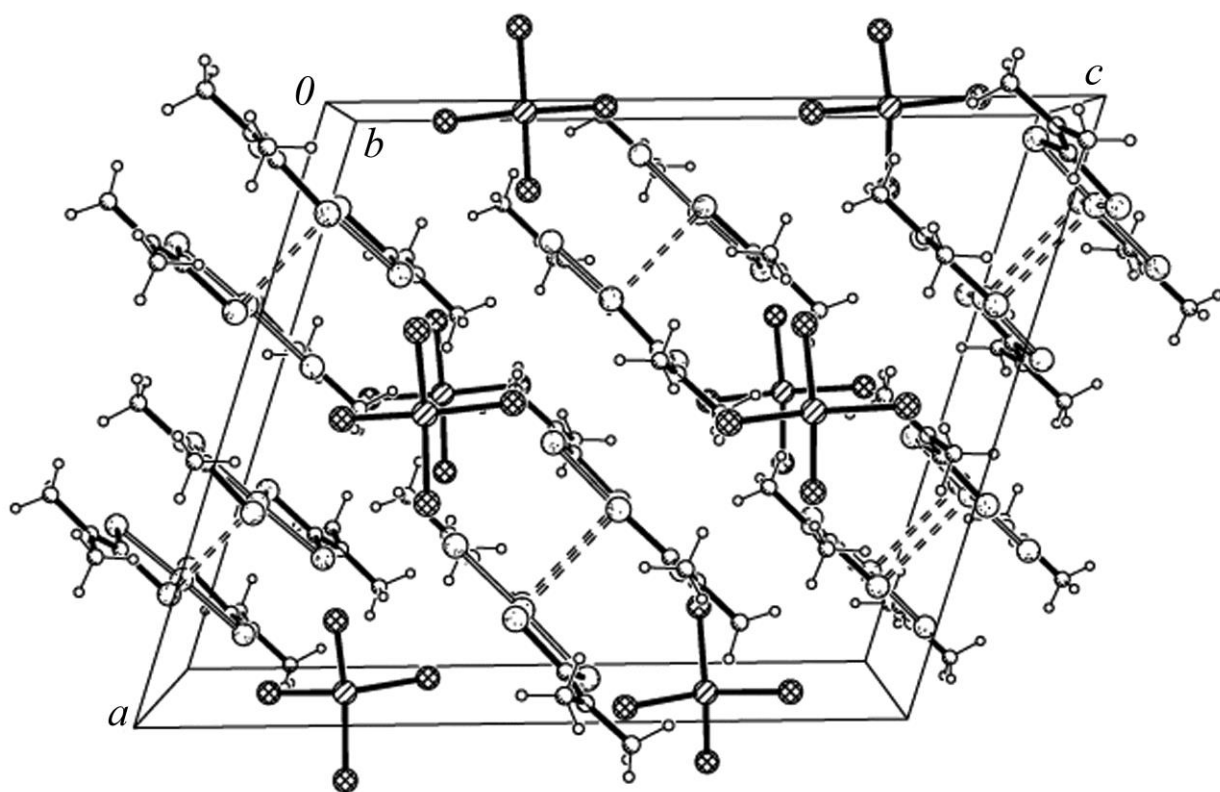


Рисунок 78 – Элементарная ячейка XLIX, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4]$, проекция на плоскость ac

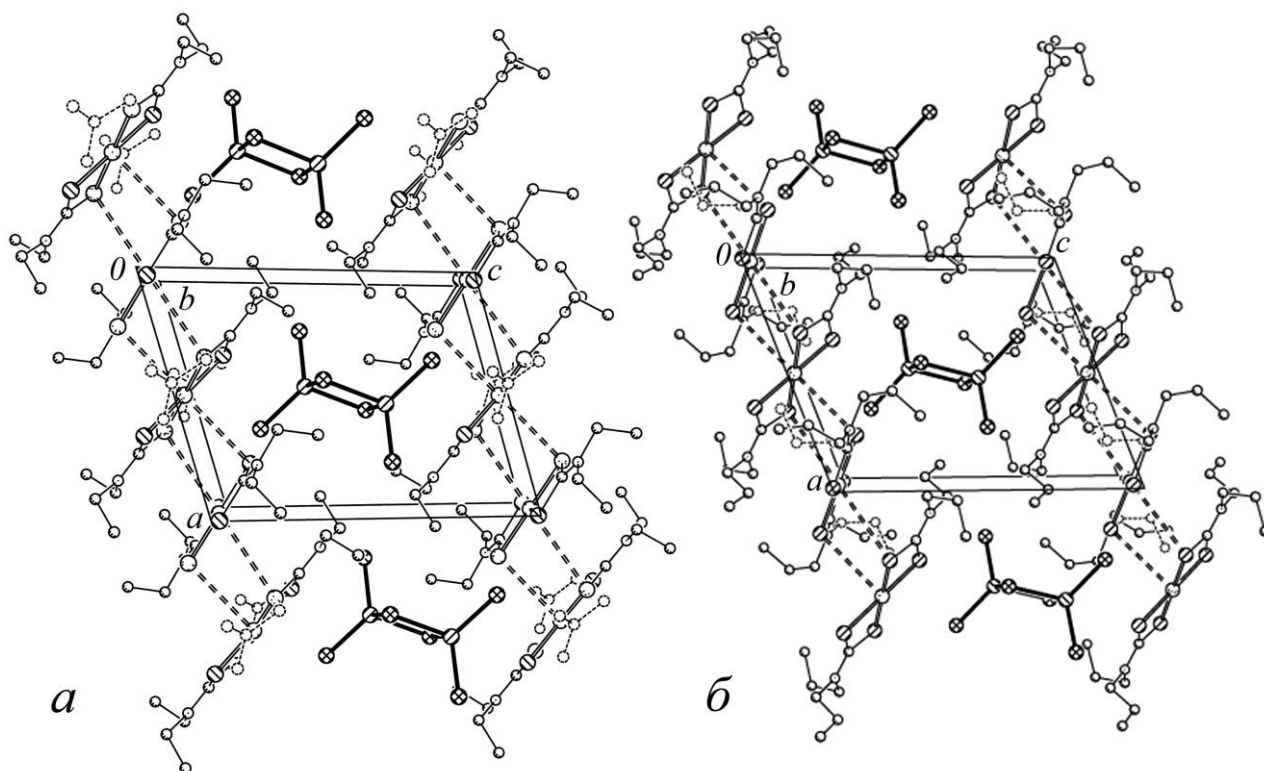


Рисунок 79 – Кристаллические структуры комплексов L, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$, (a) и LI, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6])_n$, (б), проекции на плоскость ac

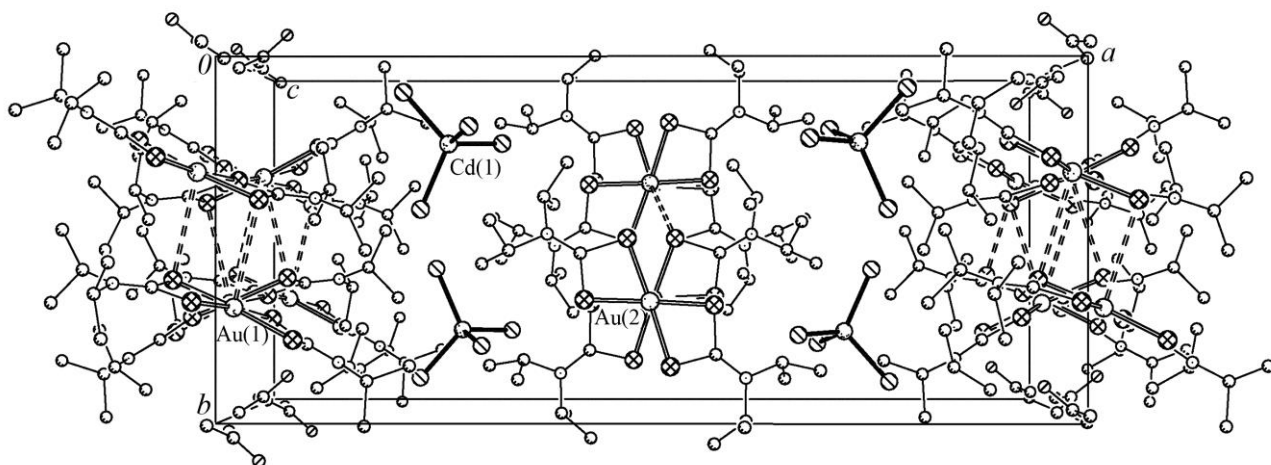


Рисунок 80 – Элементарная ячейка ЛП,
 $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$, проекция на плоскость ab

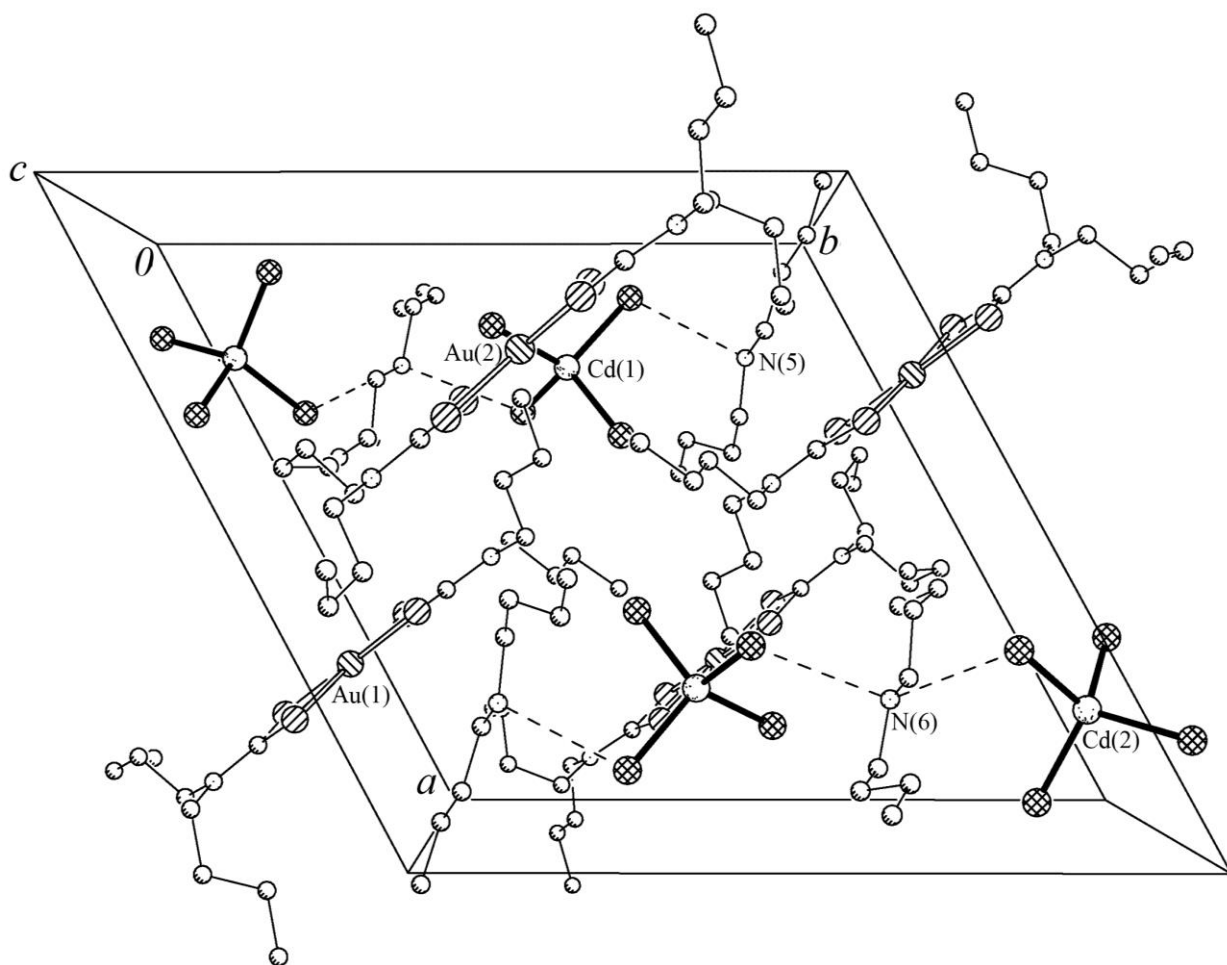


Рисунок 81 – Проекция кристаллической структуры ЛШ,
 $([\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4])_n$, на плоскость ab

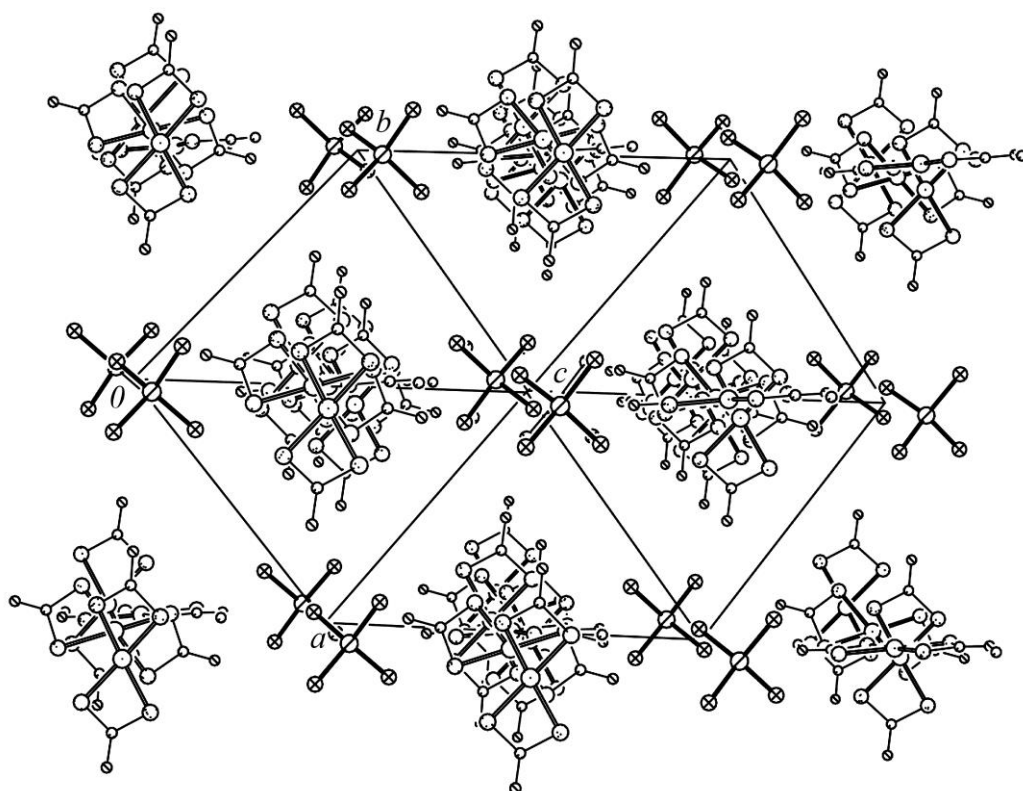


Рисунок 82 – Упаковка структурных единиц в кристалле LIV,
 $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$

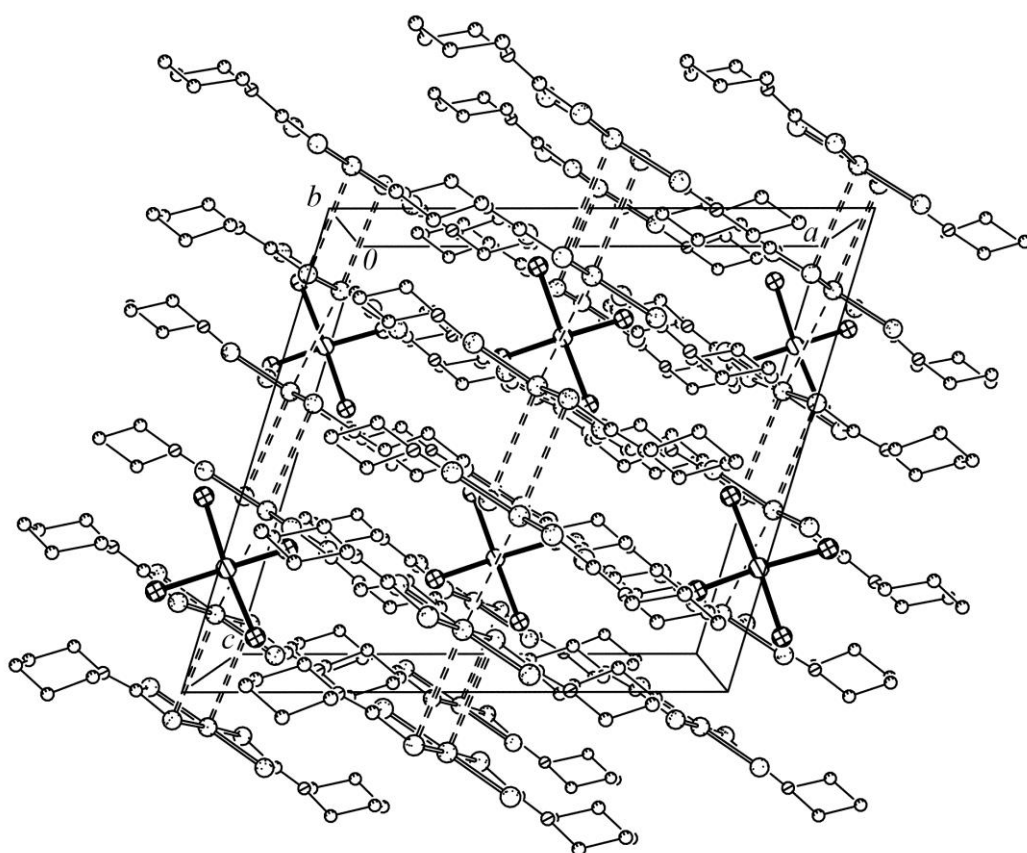


Рисунок 83 – Проекция структуры $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ (LV) на плоскость ac . Полимерные цепи ориентированы в направлении c

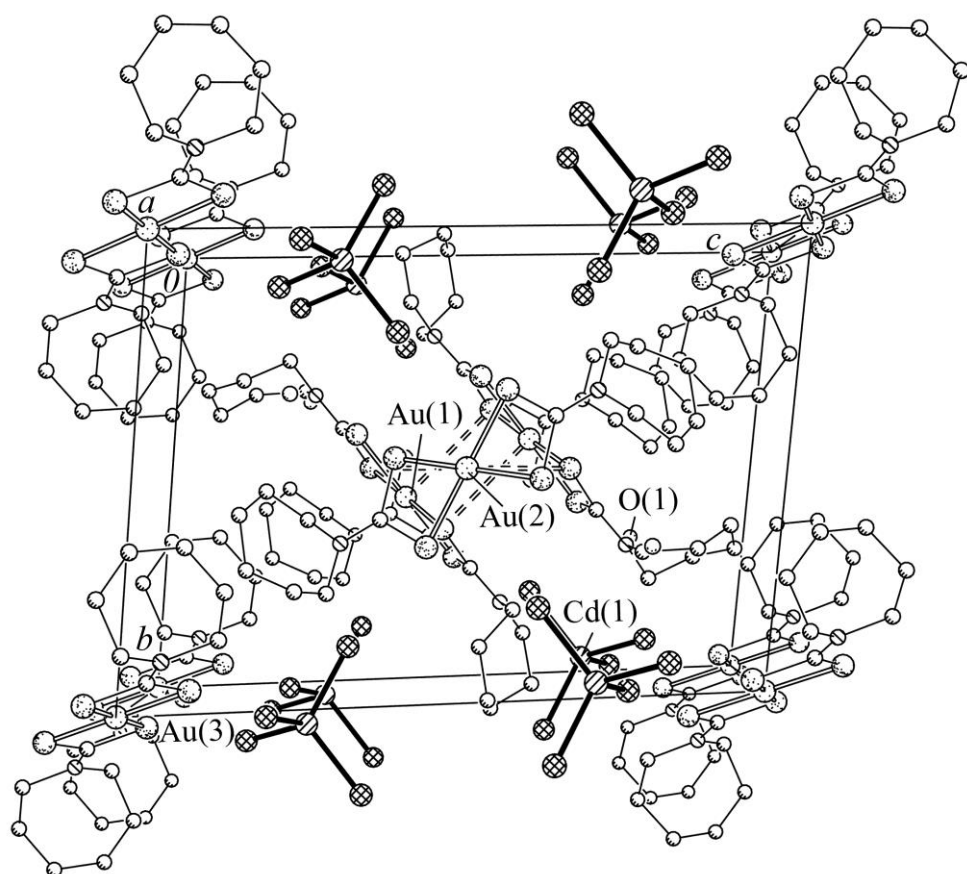


Рисунок 84 – Проекция структуры $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{CdCl}_4] \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O})_n$ (LVI) на плоскость bc . Полимерная цепь проходит через центр ячейки в направлении a

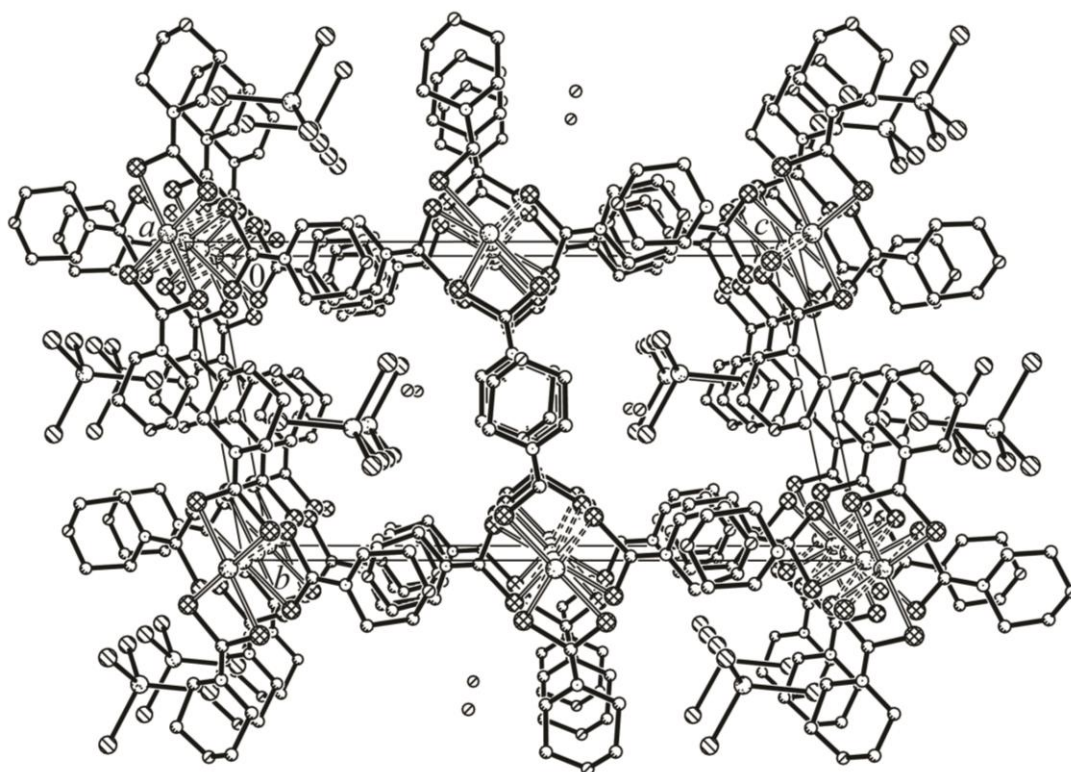


Рисунок 85 – Проекция структуры LVII на плоскость bc

Таблица 31 – Межатомные расстояния (Å) Au...C и S...S в соединениях
XLIX–LVII

КАТИОН	Au...C	S...S
$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]^+$	2.817, 2.824	2.864, 2.872
$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$	2.826, 2.827	2.847, 2.854
$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$	2.831	2.847, 2.856
$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$	2.838–2.859	2.838–2.843
$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$	2.815–2.839	2.844–2.855
$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$	2.829–2.830	2.844–2.860
$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$	2.838, 2.844	2.854, 2.861
$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$	2.796–2.840	2.844–2.868
$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]^+$	2.792–2.838	2.856–2.877

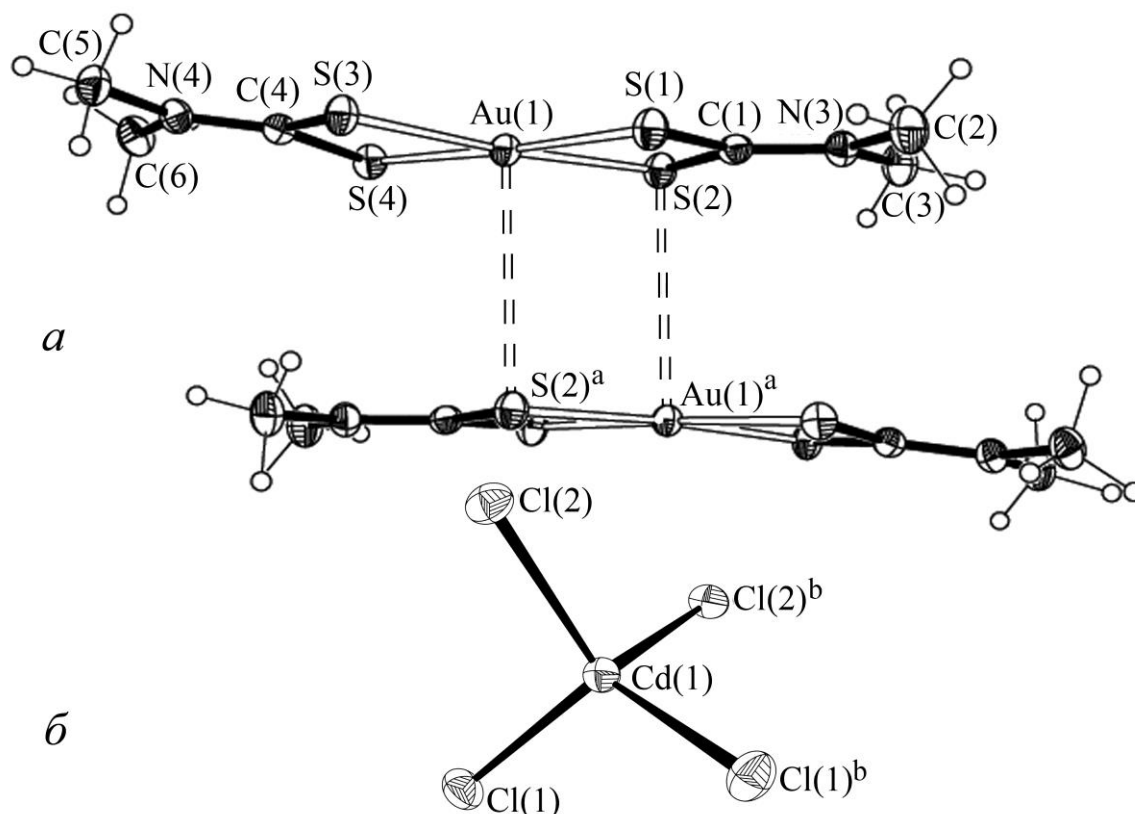


Рисунок 86 – Молекулярная структура комплекса XLIX: биядерный катион $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]^{2+}$ (а) и тетраэдрический анион $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ (б). Вторичные связи $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(2)^a$ и $\text{Au}(1)^a\cdots\text{S}(2)$, показаны двойными пунктирными линиями

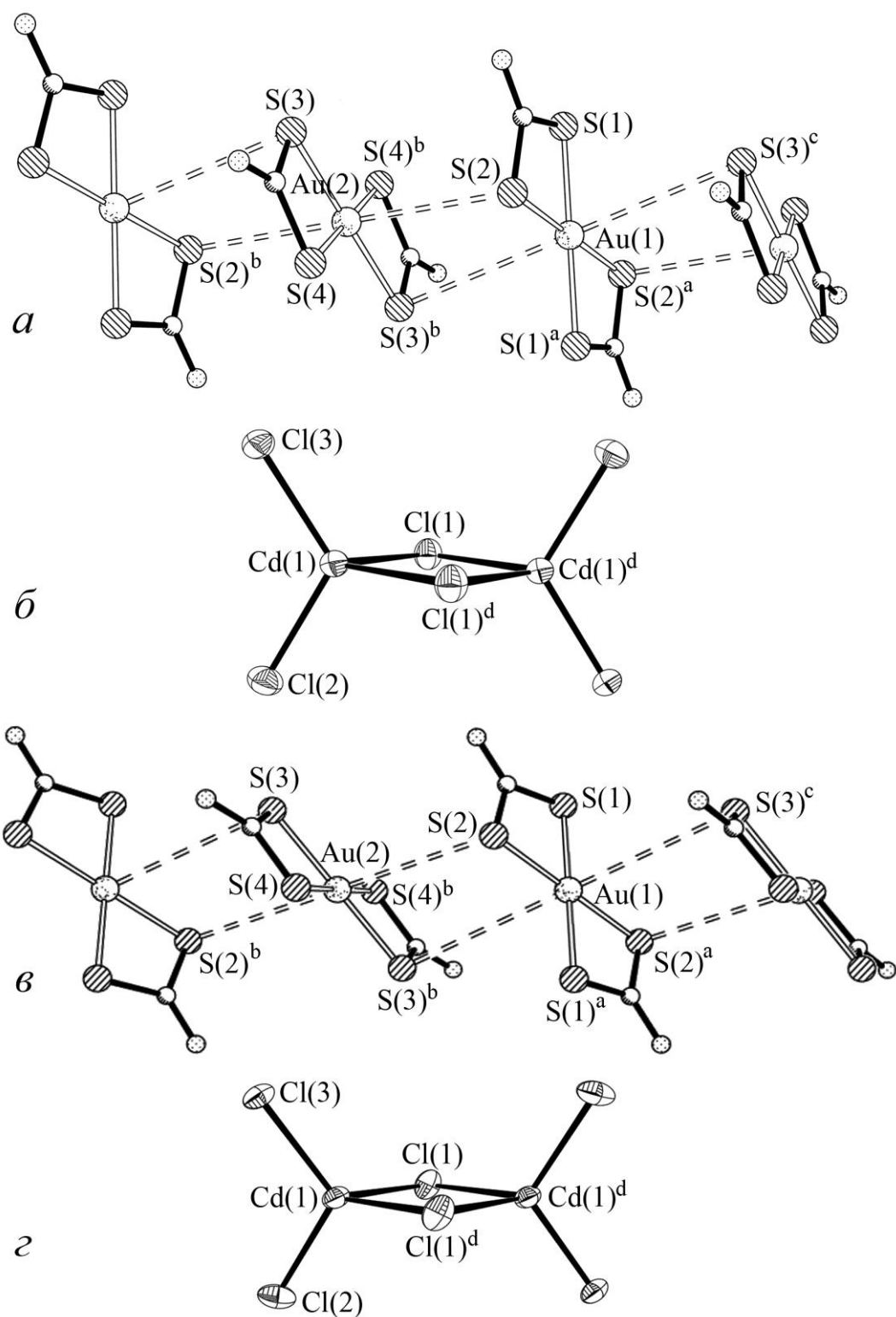


Рисунок 87 – Молекулярные структуры комплексов L (*a*, *б*) и LI (*в*, *з*): четырех-
 звенные фрагменты полимерных цепей (*a*, *в*) и биядерные анионы [Cd₂Cl₆]²⁻ (*б*,
з). Вторичные связи Au(1)···S(3)^b, S(3)^c и Au(2)···S(2), S(2)^b показаны двойными
 пунктирными линиями

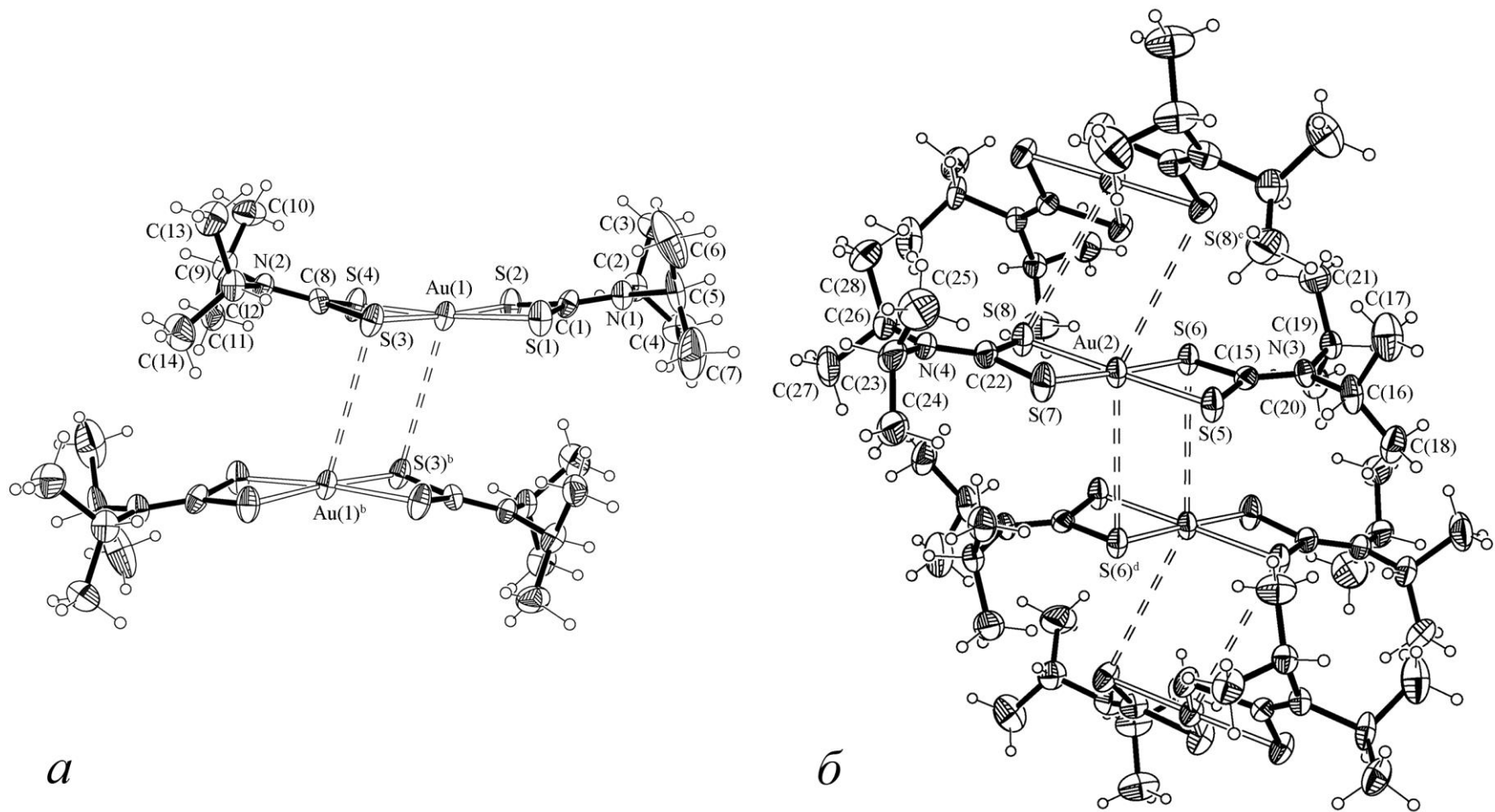


Рисунок 88 – Строение биядерного катиона состава $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_4\}_2]^{2+}$ (a) и четырехзвенного фрагмента полимерной цепи $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^{+})_n$ (б); эллипсоиды 50% вероятности

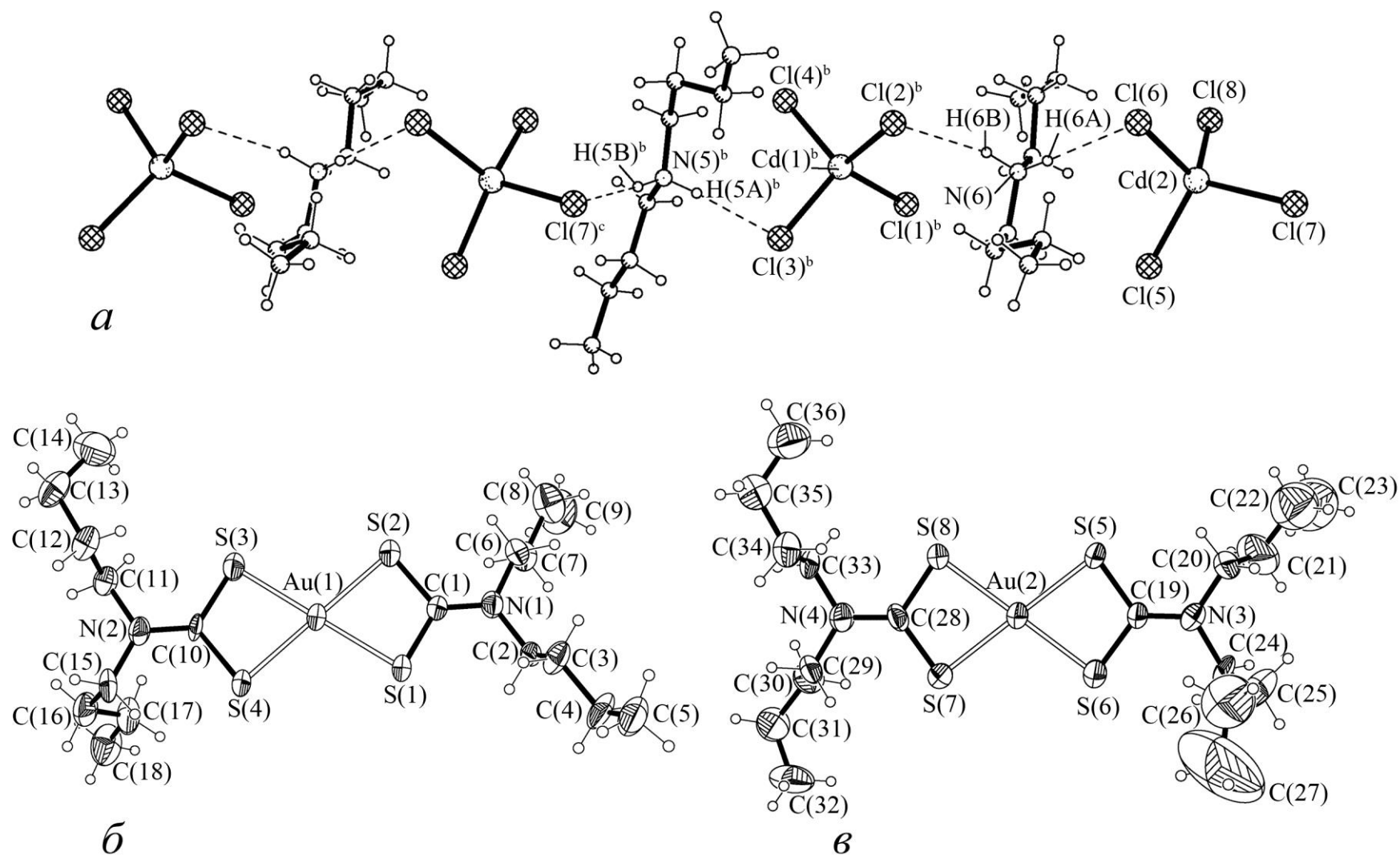


Рисунок 89 – Структура полимерной цепи ЛIII, включающей чередующиеся ионы $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ и $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ (а). Структуры изомерных молекулярных катионов состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ (б, в), эллипсоиды 50% вероятности

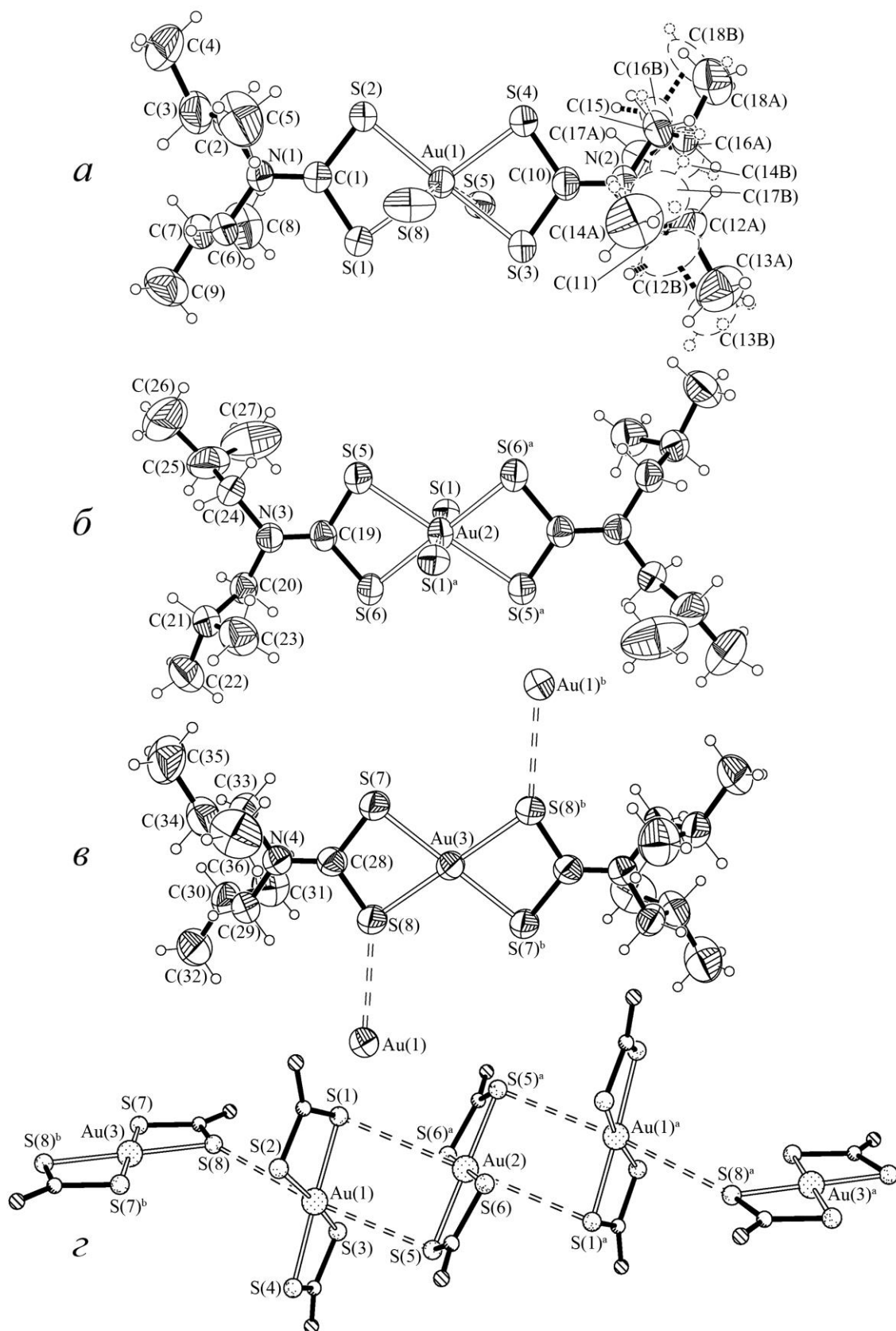


Рисунок 90 – Структура молекулярных катионов «А» (а), «В» (б) и «С» (в) с указанием атомов участвующих во вторичных взаимодействиях (эллипсоиды 50% вероятности). Пятизвенный структурный фрагмент полимерной цепи комплекса $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ (г)

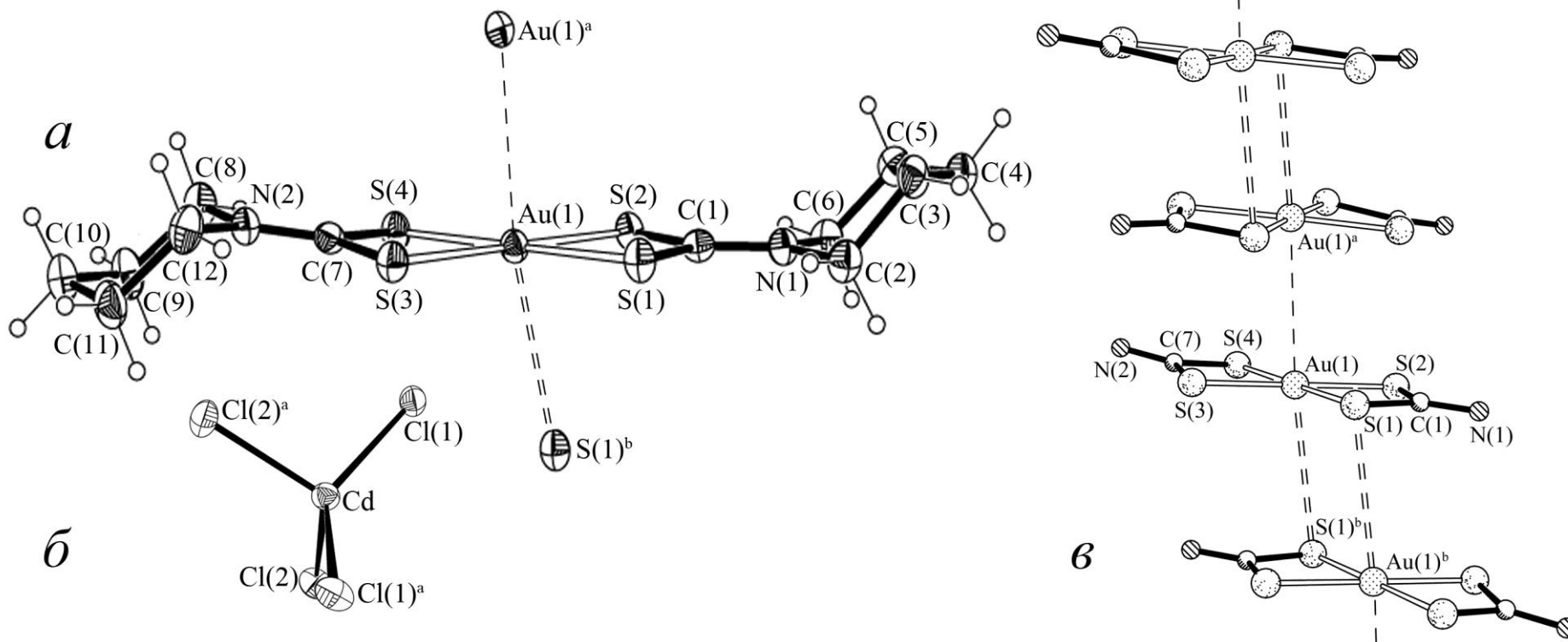


Рисунок 91 – Структура комплексного катиона (а) и тетраэдрического аниона $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ (б) в соединении LV. Принцип построения полимерной цепи $([\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]^{2+})_n$ (в). Пунктиром показаны вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{Au}\cdots\text{Au}$

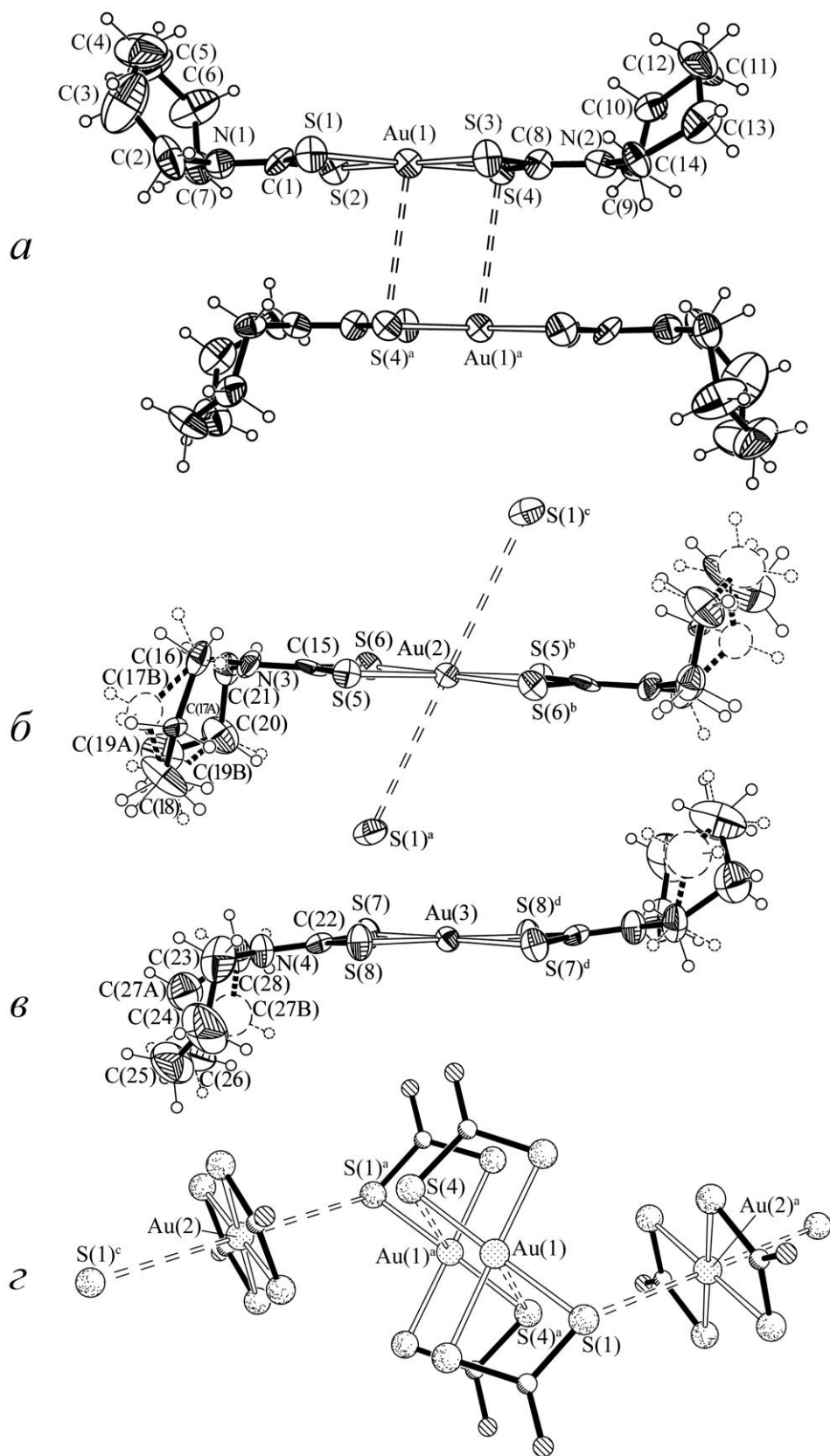


Рисунок 92 – Строение биядерного катиона $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$ (а) и изомерных моноядерных катионов «В» (б) и «С» (в) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (эллипсоиды 50% вероятности). Фрагмент полимерной цепи (г), пунктиром показаны вторичные связи

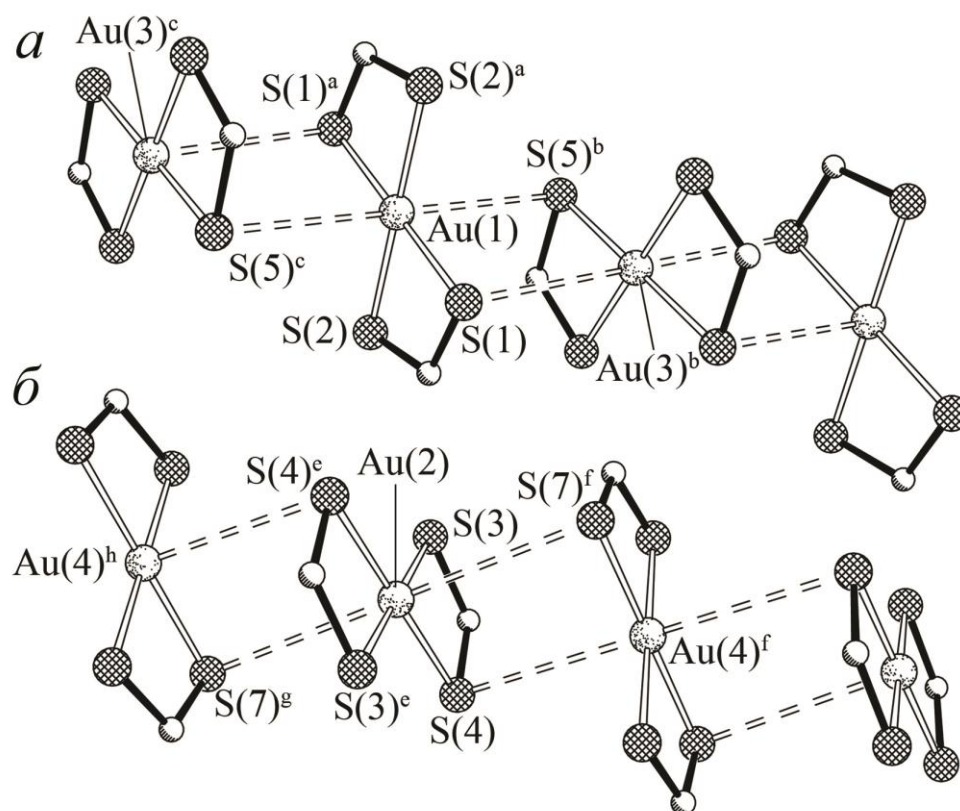


Рисунок 93 – Четырехзвенные фрагменты полимерных цепей «А–С» (а) и «В–D» (б) в супрамолекулярной структуре соединения LVII

Несмотря на близкий уровень структурной организации для ионных комплексов в соединениях XLIX–LVII была выявлена структурная неэквивалентность различных типов.

В комплексных нецентросимметричных катионах $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]^+$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$ в составе соединений XLIX и LV наблюдается внутримолекулярная структурная неэквивалентность дитиокарбаматных лигандов.

В соединениях L и LI каждый из центросимметричных комплексных ионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$ представлен одновременно двумя изомерными формами («А» с атомом Au(1) и «В» с атомом Au(2)) в соотношении 1:1.

В составе комплексов LI и LIII также присутствуют по два типа структурно-неэквивалентных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$: «А» – с атомом Au(1) и «В» – с атомом Au(2). Однако обсуждаемые катионы являются нецентросимметричными, т.е. структурные различия носят как межмолекулярный характер.

кулярный, так и внутримолекулярный характер. Кроме того, особенностью комплекса LIII является присутствие пар структурно-неэквивалентных катионов $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ (с атомами N_5, N_6) и анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ (Cd_1, Cd_2). Последнее полностью согласуется с данными MAS ЯМР ^{113}Cd о существовании двух структурно-неэквивалентных положений кадмия в составе соединения LIII.

Катионная часть соединений LIV и LVI включает по три группы структурно-неэквивалентных комплексных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$: «А» – с атомом Au(1), «В» – с атомом Au(2) и «С» – с атомом Au(3), в соотношении 2:1:1. В каждом соединении катионы «В» и «С» центросимметричны, тогда как нецентросимметричный «А» включает два неэквивалентных Dtc лиганда.

В составе LVII, как и ожидалось из данных MAS ЯМР ^{13}C , все четыре центрально-симметричных комплексных катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]^+$ структурно-неэквивалентны: изомерные катионы «А» с атомом Au(1), «В» – Au(2), «С» – Au(3) и «D» – Au(4) присутствуют в соотношении 1:1:1:1.

Основные различия структурно-неэквивалентных комплексных ионов заключаются в вариации значений длин связей и валентных углов (таблицы 64–72), что в сочетании с существенным структурным сходством позволяет классифицировать их как конформационные изомеры. Кроме того, обсуждаемые изомеры обнаруживают различные структурные функции при самоорганизации супрамолекулярных структур.

Дальнейшая структурная самоорганизация соединений XLIX–LVII на супрамолекулярном уровне достигается с помощью относительно слабых невалентных взаимодействий (т.н. вторичные связи)¹ между комплексными ионами $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$. Тем не менее, эти взаимодействия играют главную роль в структурной самоорганизации комплексов и определяют существование различных типов супрамолекулярной структуры.

¹ Концепция вторичных связей ('secondary bonds') впервые была предложена в работе [356] для описания взаимодействий, характеризующихся расстояниями сопоставимыми с суммами ван-дер-Ваальсовых радиусов соответствующих атомов; роль этих взаимодействий в супрамолекулярной организации вещества рассматривается в [357].

Так, в соединении XLIX пары атомов золота структурно эквивалентных соседних катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]^+$ за счет двух дополнительных относительно слабых вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ (3.4022 Å) образуют биядерные катионы $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]^{2+}$ (рисунок 86а). Основу структурной организации комплекса образуют чередующиеся биядерные катионы золота(III) $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]^{2+}$ и искаженно-тетраэдрические анионы $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ (длины связей $\text{Cd}-\text{Cl}$ лежат в диапазоне 2.4514–2.5013 Å, а значения валентных углов ClCdCl близки к правильным тетраэдрическим углам: 105.91–117.42° (рисунок 86б, таблица 64).

Комплексы L и LI обнаруживает более сложный, и вместе с тем сходный, характер структурной организации, включающей по два изомерных комплексных катиона «А» и «В» $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]^+$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ или C_3H_7) и центросимметричный комплексный анион $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (рисунок 87). В каждом соединении оба катиона «А» и «В» симметрично взаимодействуют с двумя соседними изомерными катионами, образуя пары вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ (3.5511 и 3.8760 Å (L); 3.7491 и 4.0696 Å (LI)) (рисунки 87а, в). Это приводит к формированию полимерных цепей $(\cdots\langle\text{A}\rangle\cdots\langle\text{B}\rangle\cdots\langle\text{A}\rangle\cdots\langle\text{B}\rangle\cdots)_n$, построенных из чередующихся по их длине конформеров «А» и «В» в соотношении 1:1: значение угла $\text{Au}\cdots\text{Au}\cdots\text{Au}$ составляет 180°, в то время как межатомное расстояние $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)$ равно 4.686 (L) и 5.061 Å (LI). Полимерные цепи находятся в окружении биядерных комплексных анионов $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ с искаженно-тетраэдрической геометрией хромофоров $[\text{CdCl}_4]$ (значения валентных углов ClCdCl и длин связей $\text{Cd}-\text{Cl}$ находятся в диапазоне 89.51–117.66° и 2.4092–2.5819 Å в случае соединения L; 91.04–116.80° и 2.3997–2.5698 Å в случае соединения LI, соответственно (таблицы 65, 66).

В комплексе $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4]\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$, (LII) наиболее существенные различия между изомерными катионами «А» и «В» обусловлены отличием в их структурных функциях. За счет относительно слабых взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ невалентного типа катионы «А» димеризуются, образуя центросимметричные биядерные катионы состава $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]^{2+}$ (рисунок

88a), располагающиеся по краям элементарной ячейки (рисунок 80); тогда как катионы «В» участвуют в построении зигзагообразных полимерных цепей $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+)_n$ (рисунок 88б), которые занимают центральную часть ячейки (рисунок 80).

Изомерные катионы золота(III) «А» и «В» различным образом принимают участие во взаимодействии. При формировании биядерного катиона $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]^{2+}$ вторичные взаимодействия между катионами «А» осуществляются посредством атомов Au(1) и S(3): $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(3)^b$ и $\text{Au}(1)^b\cdots\text{S}(3)$ 3.840 Å (таблица 67, рисунок 88a). Межатомное расстояние $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(1)^b$ составляет 4.639 Å. При построении зигзагообразной полимерной цепи $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+)_n$ катионами «В» (рисунок 88б) в образовании вторичных связей участвуют атомы Au(2), S(6) и S(8): $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(8)^c$ 3.951 Å и $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(6)^d$ 4.060 Å (таблица 67). Асимметрия взаимодействия между соседними катионами «В» в цепи обуславливает и различие в расстояниях между соседними атомами золота: $\text{Au}(2)\cdots\text{Au}(2)^c$ 4.2170 Å и $\text{Au}(2)\cdots\text{Au}(2)^d$ 5.0081 Å. Угол $\text{Au}(2)^c\cdots\text{Au}(2)\cdots\text{Au}(2)^d$ в зигзагообразной цепи составляет 124.76°.

Полимерные цепи, тянущиеся вдоль кристаллографической оси *c*, окружены тетраэдрическими комплексными анионами $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ (sp^3 -гибридное состояние атома кадмия, длина связей Cd–Cl лежит в диапазоне 2.455–2.468 Å, а валентные углы несколько отклоняются от тетраэдрического значения: 103.55–113.89°), которые разделяют цепи и биядерные катионы (рисунок 80). Вдоль направления *b* отмечается чередование биядерных катионов $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]^{2+}$ и внешнесферных сольватных молекул ацетона. (Атомы в молекулах ацетона разупорядочены относительно центров симметрии). Обсуждаемая структура может рассматриваться и как слоистая: параллельно плоскости *cb* чередуются слои полимерных цепей $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+)_n$, анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ и биядерных катионов $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]^{2+}$ в совокупности с сольватными молекулами ацетона.

Своеобразие структурной организации $([\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2])$

$[\text{CdCl}_4]_n$ (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 (рисунок 89, параметры водородных связей приведены в таблице 32).

Таблица 32 – Геометрические параметры водородных связей в комплексе LIII

Связь N–H...Cl	Расстояние, Å			Угол, град.
	N–H	H...Cl	N...Cl	N–H...Cl
N(5)–H(5A)...Cl(3)	0.91	2.30	3.160(12)	158.1
N(5)–H(5B)...Cl(7) ^a	0.91	2.42	3.329(10)	172.5
N(6)–H(6A)...Cl(6)	0.91	2.38	3.261(9)	162.9
N(6)–H(6B)...Cl(2) ^b	0.91	2.31	3.190(10)	162.6

Симметрические преобразования: ^a $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; ^b $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Обсуждаемые полимерные катион-анионные цепи (тянущиеся вдоль кристаллографической оси *b*) пролегают внутри своеобразных решетчатых каркасов, образованных дискретными катионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ (рисунок 81). В каждом катионе $[\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$ оба атома водорода взаимодействуют с атомами хлора двух соседних неэквивалентных анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$. В свою очередь, в каждом анионе два атома хлора участвуют в образовании двух водородных связей с атомами водорода двух соседних неэквивалентных катионов дибутиламмония. Следует также отметить, что в каждом катионе дибутиламмония при участии одного из атомов водорода образуется заметно более прочная водородная связь, чем для второго (таблица 32). В изомерных анионах $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ металл находится в искаженно тетраэдрическом окружении четырех атомов хлора (sp^3 -гибридное состояние кадмия): значения углов Cl–Cd₁–Cl и Cl–Cd₂–Cl лежат в диапазоне 106.24–112.54° и 105.40–113.34°, соответственно (таблица 68).

В основе структуры соединения $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ (LIV) лежат зигзагообразные полимерные цепи $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2)_n$, по длине которых отмечается чередование трех изомерных катионов золота(III) «А», «В» и «С» в соотношении 2:1:1 (рисунки 90а–в). Самоорганизация комплекса на надмолекулярном уровне идет за счет относительно слабых взаимодействий

невалентного типа между катионами, характер которых отражает рисунок 90з. (Межатомные расстояния Au...S: 3.457, 3.614 и 3.697 Å в этом случае равны или превышают сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов золота и серы 3.46 Å [132–134]). Угол Au(2)Au(1)Au(3) составляет 152.87°. Справа и слева полимерных цепей (...«С»...«А»...«В»...«А»...)ₙ отмечается чередование анионов [CdCl₄]²⁻ (рисунок 82), в которых атом кадмия находится в центре искаженного тетраэдра с вершинным расположением четырех атомов хлора. Из структурного фрагмента, приведенного на рисунке 90з, можно видеть, что изомерные комплексные катионы золота(III) различным образом взаимодействуют между собой при построении цепи: у катиона «А» во взаимодействии принимают участие атомы Au(1) и S(1); у «В» – Au(2), S(5) и S(5)^а; у «С» – только атомы серы S(8) и S(8)^б. Асимметричный характер взаимодействий между катионами предопределяет различие в расстояниях между атомами золота: Au(1)···Au(2) 4.168 Å и Au(1)···Au(3) 5.360 Å.

Структурное упорядочение комплекса ([Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂[CdCl₄])ₙ (LV) на супрамолекулярном уровне осуществляется за счет невалентных взаимодействий Au···S и Au···Au. У каждого нецентросимметричного катиона [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]⁺ один атом серы одного из лигандов образует вторичную связь с атомом золота соседнего катиона: Au(1)···S(1)^б и Au(1)^б···S(1) 3.7327 Å. В результате формируются биядерные катионы [Au₂{S₂CN(CH₂)₅}₄]²⁺ (внутримерное расстояние Au···Au 4.691 Å), в которых моноядерные фрагменты ориентированы антипараллельно. Биядерные катионы, в свою очередь, за счет вторичных ауروفильных взаимодействий [278] Au···Au 3.6764 Å формируют зигзагообразные полимерные цепи: угол AuAuAu 141.16° (рисунок 91в). Пространственное обособление соседних цепей обеспечивается за счет тетраэдрических анионов [CdCl₄]²⁻ (связи Cd–Cl попарно структурно эквивалентны 2.4657 и 2.5077 Å, а значения валентных углов ClCdCl: 101.48–131.11° (таблица 70) отклоняются от тетраэдрического более существенно, чем во всех остальных комплексах) (рисунок 91б). В катионах [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]⁺ шестичленные ге-

тероциклы $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$ принимают конформацию «кресло» и относительно плоскости центрального структурного фрагмента $[\text{C}_2\text{NCS}_2\text{AuS}_2\text{CNC}_2]$, ориентированы в противоположных направлениях (рисунок 91а).

Соединение $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot 3/4\text{H}_2\text{O})_n$ (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 $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$ (рисунок 92а) при участии атомов Au(1) и S(4): $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(4)^a$ и $\text{Au}(1)^a\cdots\text{S}(4)$ 3.501 Å (таблица 71). Межатомное расстояние $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(1)^a$ составляет 4.0216 Å. Биядерные катионы совместно с катионами «В» (рисунок 92б) участвуют в построении зигзагообразных полимерных цепей типа $([\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+} \cdot [\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+)_n$ (рисунок 92г). Вторичные связи осуществляются между атомами Au(2) и S(1): $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(1)^a$ и $\text{Au}(2)^a\cdots\text{S}(1)$ – 3.723 Å (табл. 71), расстояния $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)^a$ и $\text{Au}(2)\cdots\text{Au}(1)^a$ – 4.795 Å. Катионы «С» являются структурно изолированными (рисунок 92в).

Зигзагообразные полимерные цепи (угол $\text{Au}(1)\text{Au}(1)^a\text{Au}(2)$ составляет 85.26°) проходят через центры элементарных ячеек вдоль кристаллографической оси a , структурно изолированные катионы локализованы по углам ячеек (рисунок 84). Цепи и катионы «С» пространственно разделены тетраэдрическими анионами $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, упакованными в стопки и образующими в структуре своеобразные анионные каналы. Внешнесферные молекулы гидратной воды локализованы между тетрахлоорокадмат-ионами и катионами «В»: атом O характеризуется двумя короткими контактами с атомами Cl(2) – 3.107 Å и S(5) – 3.338 Å; угол Cl(2)OS(5) $129.1(4)^\circ$. Эти обстоятельства указывают на образование молекулой гидратной воды водородных связей с обсуждаемыми атомами. Интересно отметить, что в катионах «А» циклические группировки обоих Dtc лигандов находятся в *cis*-положении относительно плоскости хромофора $[\text{AuS}_4]$ (рисунок 92а), тогда как в «В» и «С» – занимают *trans*-позицию (рисунки 92б, в). При этом в катионах «А» семичленные гетероциклы $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$

находятся в конформации «скошенного кресла» [297, 298].

Молекулярная структура гидратированного гетерополиядерного комплекса ионного типа, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{CdCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ (LVII) включает четыре (1:1:1:1) структурно неэквивалентных centrosymmetric комплексных катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]^+$, которые на супрамолекулярном уровне структурно самоорганизуются в независимые полимерные линейные цепи двух типов: $(\dots\langle\text{A}\rangle\dots\langle\text{C}\rangle\dots)_n$ и $(\dots\langle\text{B}\rangle\dots\langle\text{D}\rangle\dots)_n$ за счет пар несимметричных вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ (3.463, 3.496 Å и 3.627, 3.669 Å) (рисунок 93). У каждого катиона в образовании таких связей участвует комплексообразователь и два диагонально ориентированных атома серы. В цепях «A...C» вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ несколько прочнее (3.463, 3.496 Å), чем в «B...D» (3.627, 3.669 Å), что практически точно соответствует сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов золота и серы – 3.46 [132–134]. Тем не менее, расстояния $\text{Au}\cdots\text{Au}$ в обеих цепях совпадают: 4.2528 Å. Несмотря на то, что у всех катионов в обсуждаемых полимерных цепях плоскости хромофоров $[\text{AuS}_4]$ параллельны, соседние катионы ориентированы друг относительно друга таким образом, что биссекторальные оси, проходящие через атом золота и оба атома углерода $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп, образуют угол в 90°. Наблюдаемое взаимное расположение цепей и чередующихся катионов в цепях приводит к пространственному обособлению в структуре комплекса парных полостей типа каналов (на рисунке 85 располагаются справа и слева относительно центральной части элементарной ячейки), которые заселены стопками тетраэдрических анионов $[\text{CdCl}_4]^{2-}$.

Морфолиновые гетероциклы во всех MfDtc лигандах находятся в конформации «кресло»: углы внутри циклов принимают значения 111.1–109.8° (примешивание sp^2 -гибридного состояния у атомов азота приводит к возрастанию углов CNC до 114.2–116.2°), длина связей $\text{C}-\text{O}$ лежит в узком интервале 1.429–1.439 Å (исключение составляет одна из связей в катионе «D» – 1.466 Å), связи $\text{C}-\text{N}$ 1.458–1.497 Å. Относительно плоскости хромофоров $[\text{AuS}_4]$ гетероциклы характеризуются противоположной направленностью (*транс*-ориентация).

VI.4 Структурная организация полиядерных комплексов золота(III) по данным РСА

Условия проведения дифрактометрических экспериментов и основные параметры элементарных ячеек приведены в приложении, таблицы 47–51. Основные длины связей, валентные и торсионные углы в структурах LVIII–LXVI приведены в приложении, таблицы 73–81.

Элементарные ячейки полиядерных соединений LVIII–LXVI включают 2 или 4 формульные единицы (рисунки 94–102, таблицы 47–51). В отличие от гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия полиядерные комплексы золота(III) не образуют сольватированных форм.

Структуры соединений состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{AuCl}_2]$ (LVIII) $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{AuCl}_4])_n$ (LIX–LXVI) включают комплексные катионы $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$ и комплексные анионы $[\text{AuCl}_2]^-$ или $[\text{AuCl}_4]^-$. Центральные атомы золота, имея КЧ = 4, формируют хромофоры $[\text{AuS}_4]$ и $[\text{AuCl}_4]$, геометрия которых близка к плоско-квадратной. Структурные особенности свидетельствуют о низкоспиновом (внутриорбитальном) dsp^2 -гибридном состоянии золота(III) в обсуждаемых ионных фрагментах. Исключение составляет гетеровалентный комплекс (LVIII), в котором Au(I) в составе линейного аниона $[\text{AuCl}_2]^-$ находится в состоянии sp -гибридизации. Следует отметить, что образование гетеровалентных дитиокарбаматных комплексов золота(III)-золота(I) отмечалось и ранее [141] на примере $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). При этом анионы $[\text{AuCl}_2]^-$ могут быть получены в органических растворах восстановлением $[\text{AuCl}_4]^-$ при использовании в качестве восстановителя ацетона [142–144]: $[\text{AuCl}_4]^- + \text{CH}_3\text{COCH}_3 = [\text{AuCl}_2]^- + \text{CH}_2\text{ClCOCH}_3 + \text{HCl}$.

В большинстве структур, за исключением LVIII и LIX, наблюдается проявление пространственной изомерии (таблицы 73–81). Так в соединениях LXIII и LXIV структурную неэквивалентность проявляют центросимметричные комплексные катионы, присутствующие в виде двух изомерных форм в соотношении 1 : 1. В комплексе LXI парой изомеров представлен анион $[\text{AuCl}_4]^-$.

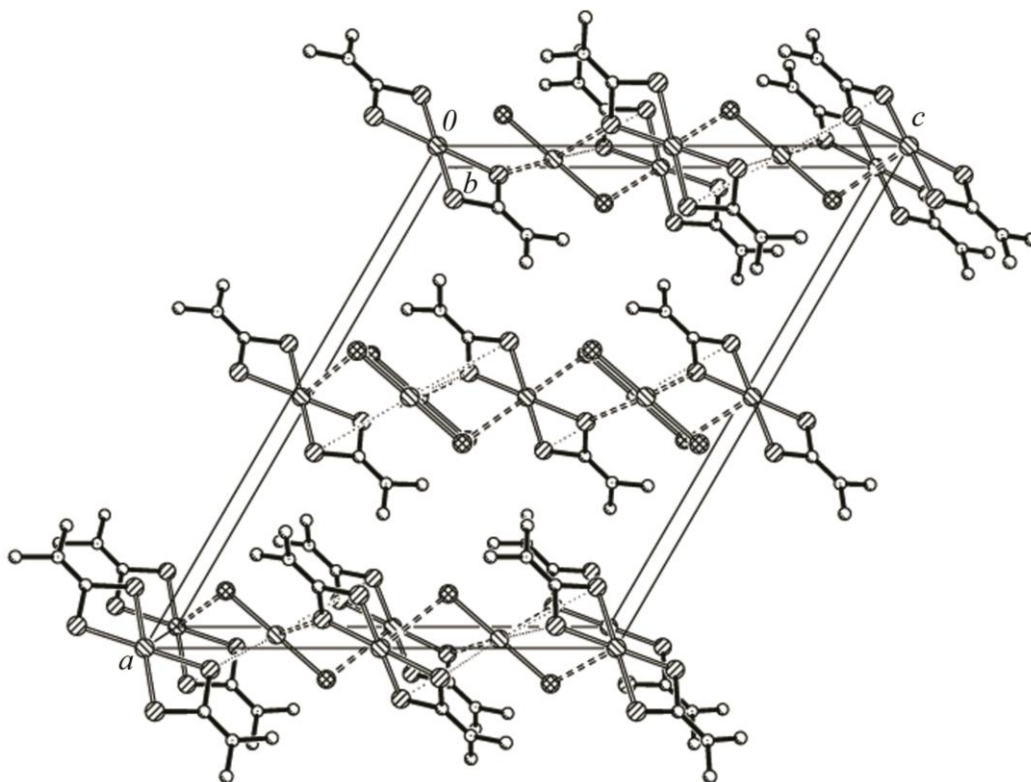


Рисунок 94 – Проекция кристаллической структуры соединения LVIII,
 $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{AuCl}_2])_n$, на плоскость ac

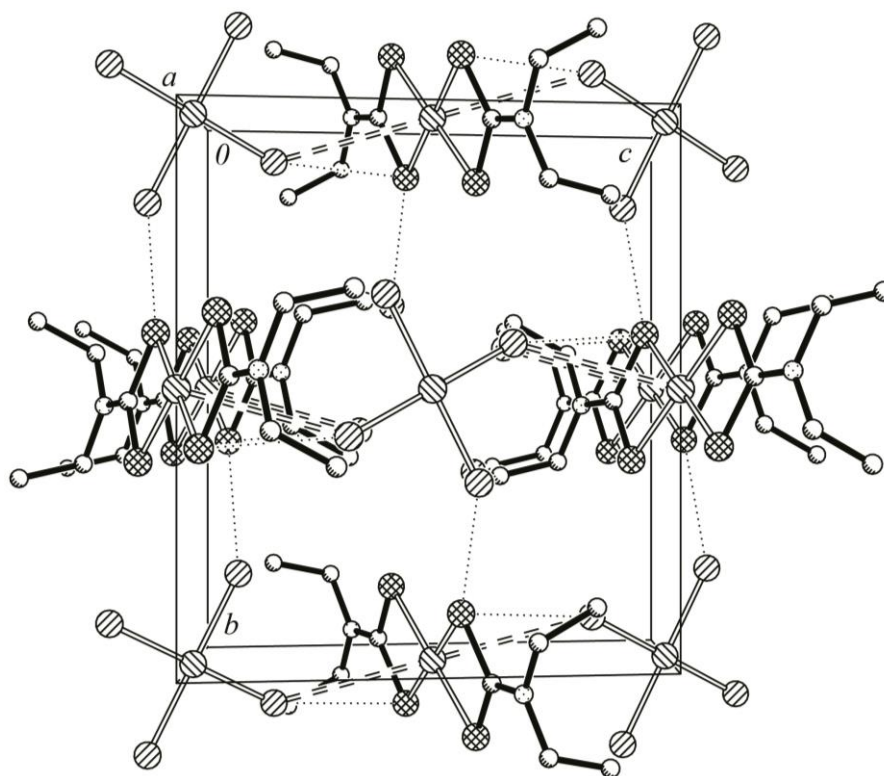


Рисунок 95 – Элементарная ячейка соединения LIX,
 $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$, проекция на плоскость bc

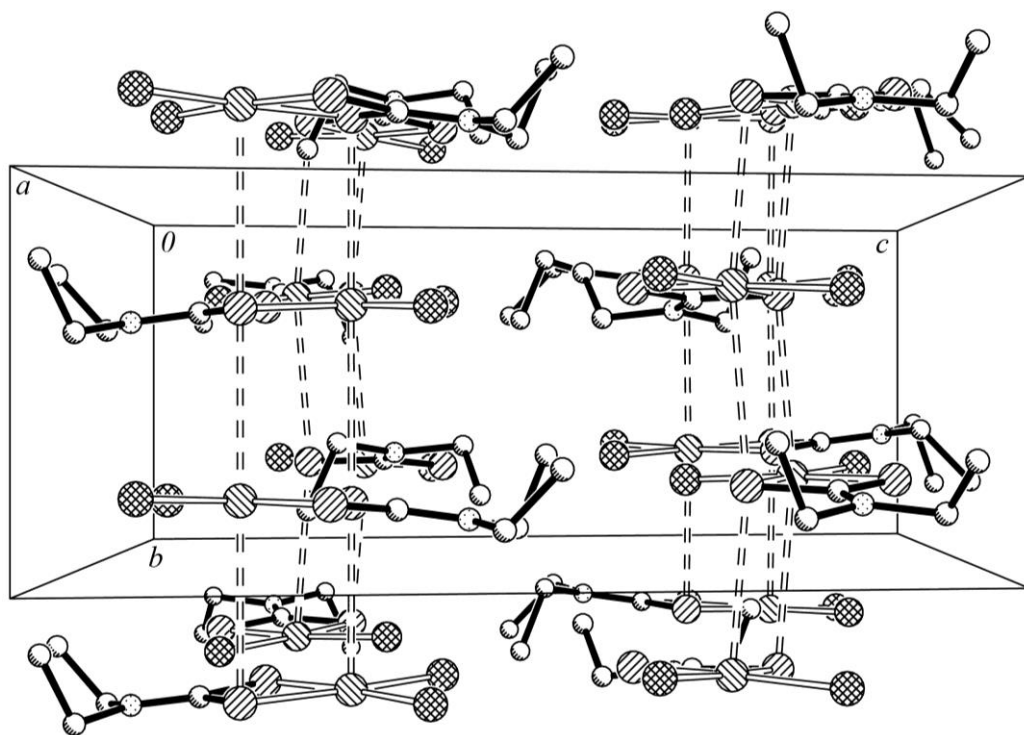


Рисунок 96 – Элементарная ячейка соединения LX, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2])_n$,
проекция на плоскость bc

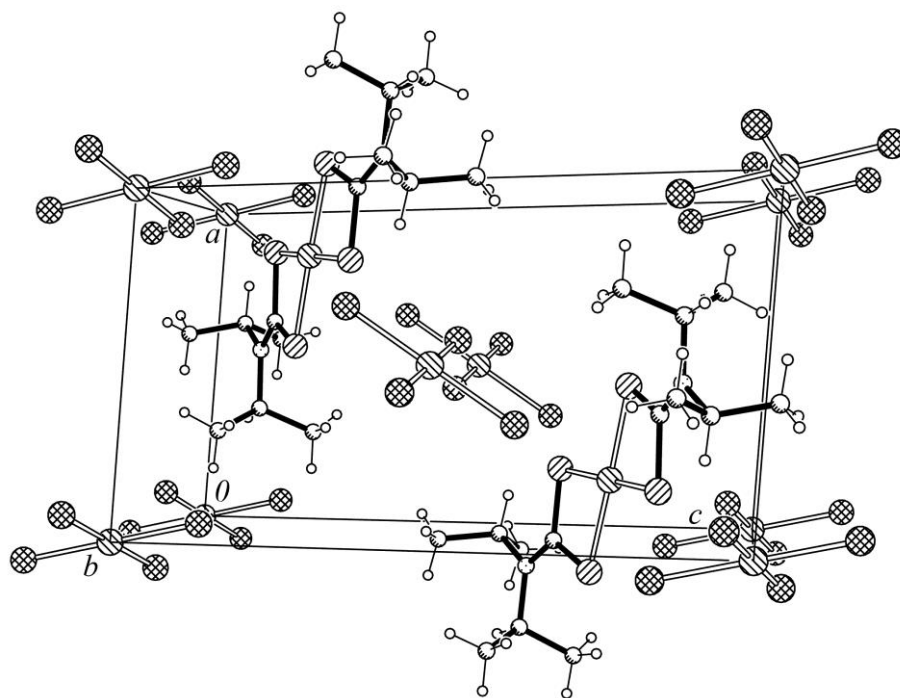


Рисунок 97 – Кристаллическая структура комплекса LXI, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-}\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$, проекция на плоскость ac

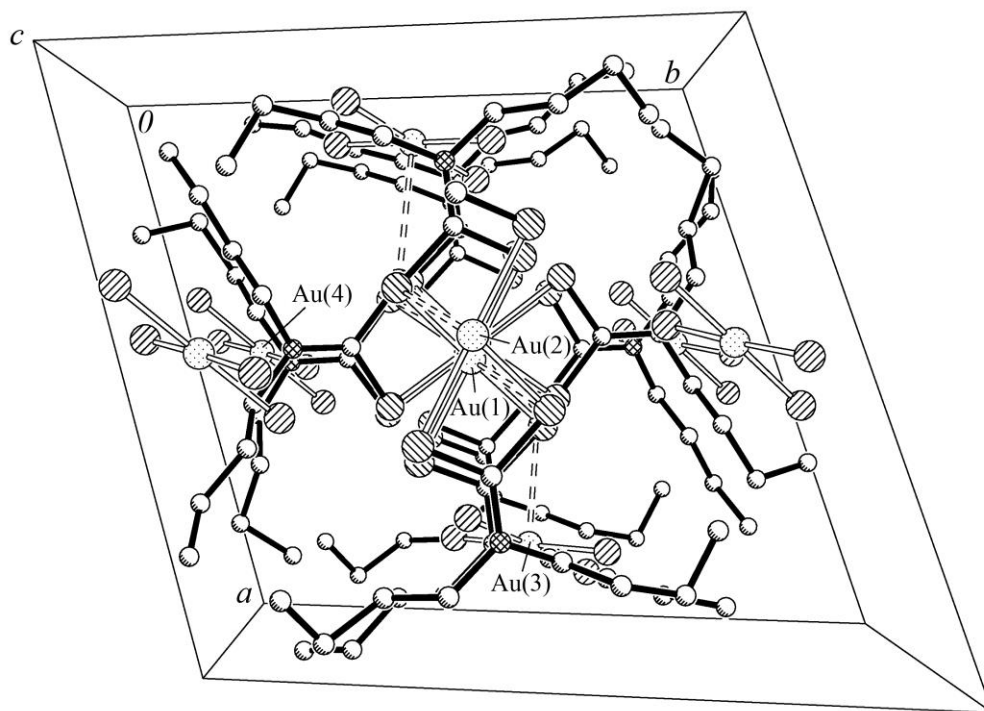


Рисунок 98 – Кристаллическая структура комплекса LXII, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$, проекция на плоскость ab

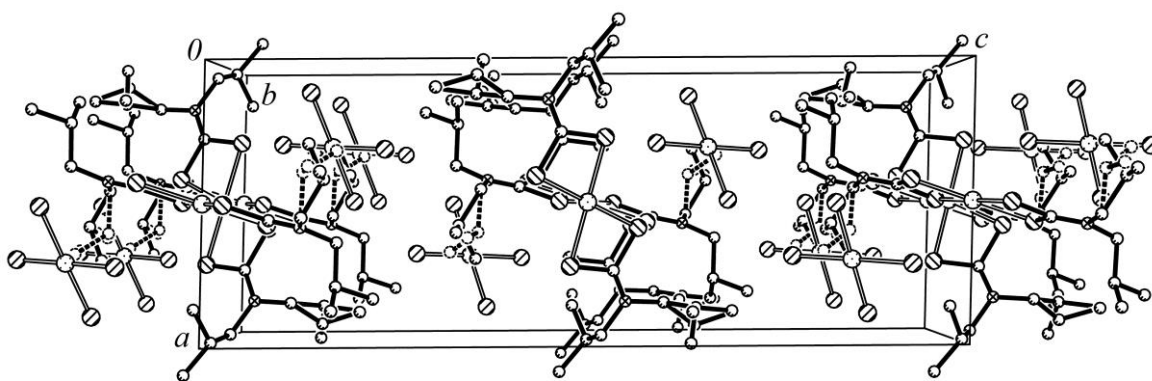


Рисунок 99 – Элементарная ячейка соединения LXIII, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$, проекция на плоскость ac

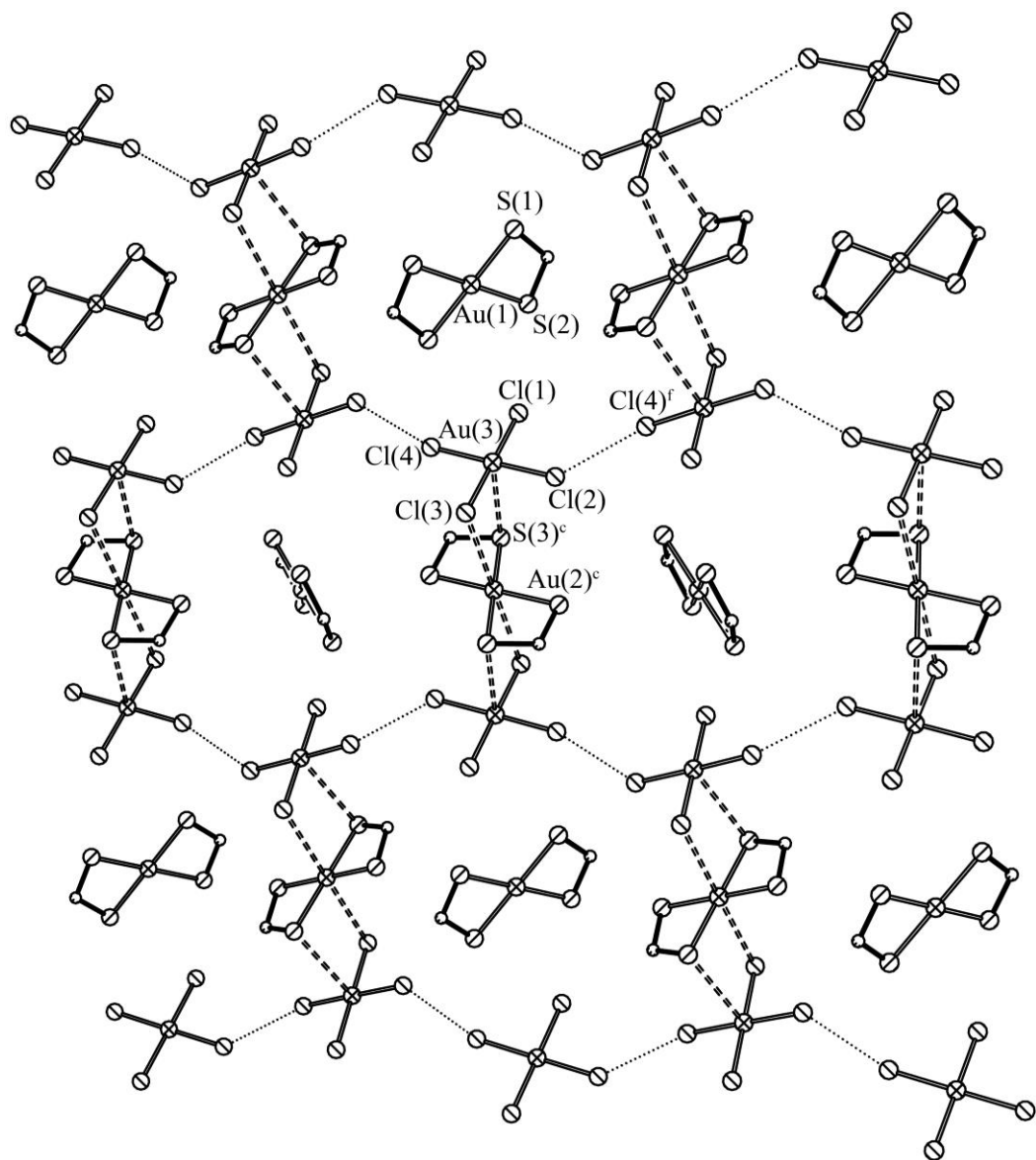


Рисунок 100 – Полимерная сетка в кристалле LXIV, параллельная плоскости (101); ячейки заселены изолированными катионами «А» – $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$.
 (В Dtc лигандах структурные фрагменты $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$ не приведены)

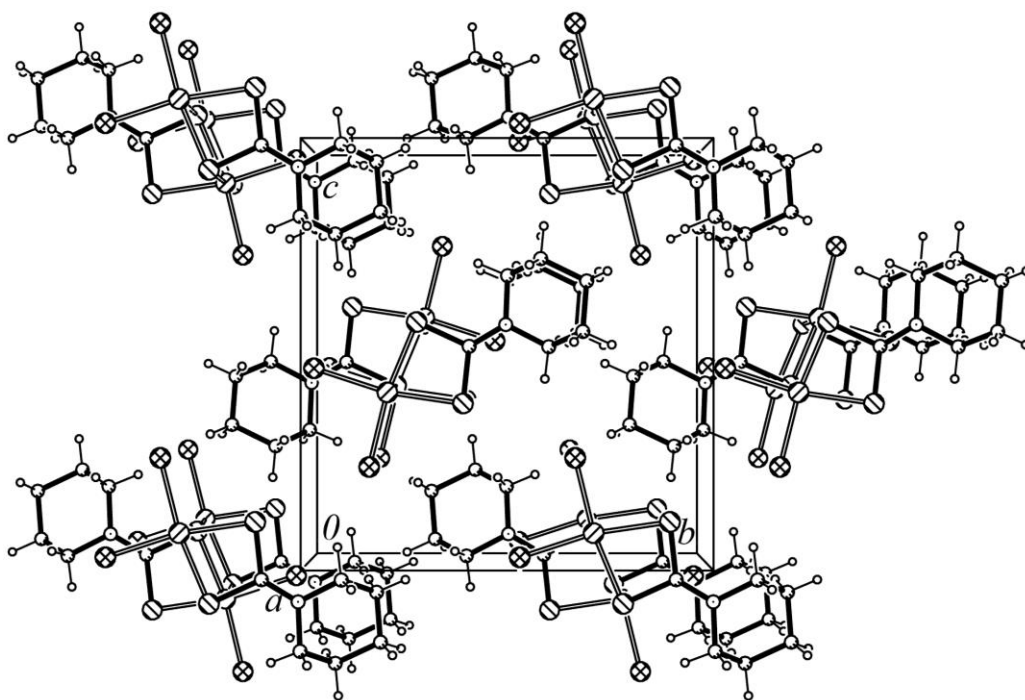


Рисунок 101 – Упаковка структурных единиц в кристалле LXV, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}\text{Cl}_2])_n$, проекция на плоскость bc . Полимерные цепи ориентированы в направлении a

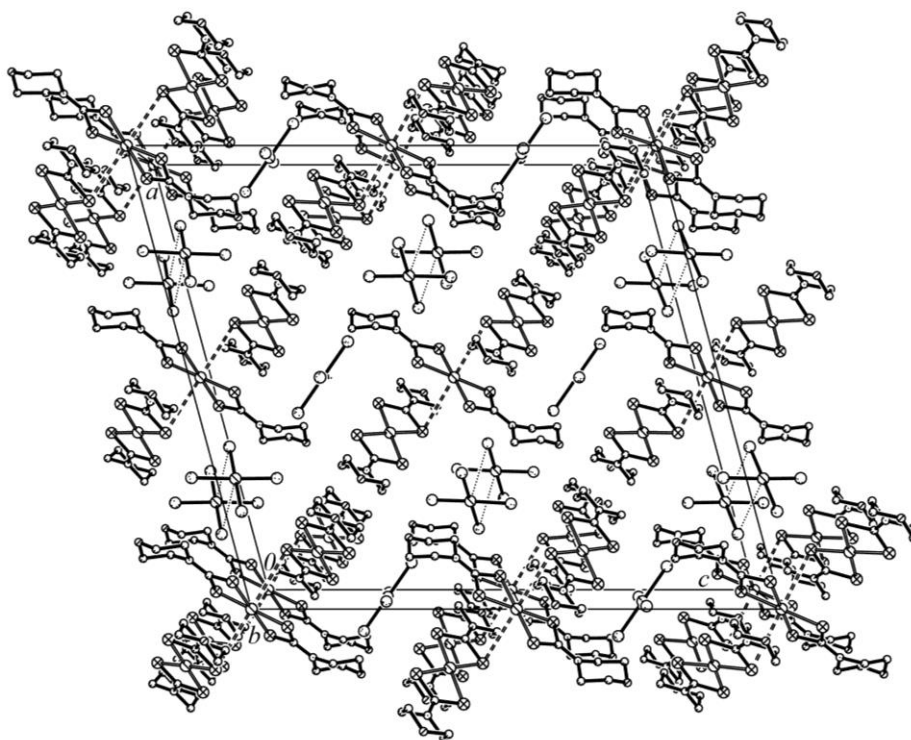


Рисунок 102 – Элементарная ячейка соединения LXVI, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{AuCl}_4])_n$, проекция на плоскость ac

А в соединениях LXII и LXVI структурно неэквивалентны как комплексные катионы («А» и «В»), так и комплексные анионы («С» и «D»). Кроме того, особенностью LXVI является структурное разупорядочение атомов, наблюдаемое в одном из нецентросимметричных анионов («D»). Следует также отметить, что в обсуждаемых соединениях ди-*изо*-пропил- и дибутилдитиокарбаматные лиганды проявляют внутримолекулярную неэквивалентность, а ди-*изо*-бутил- и пентаметилендитиокарбаматные лиганды – межмолекулярную неэквивалентность. Для морфолиндитиокарбаматных лигандов характерно проявление неэквивалентности обоих типов.

Разнолигандные комплексы LX, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]_n$, и LXV, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}\text{Cl}_2]_n$, со смешанной координационной сферой наряду с Dtc лигандом включает два атома хлора. В отличие от LIX, структура LX включает два типа изомерных молекул «А» и «В». В случае комплексов LXIV и LXV ситуация обратная: $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}\text{Cl}_2]_n$ существует в единственной молекулярной форме, в то время как в $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{AuCl}_4]$ присутствуют два структурно-неэквивалентных комплексных катиона. Хромофоры *цис*- $[\text{AuS}_2\text{Cl}_2]$ в структуре обоих обсуждаемых соединений характеризуются строением близким к плоскому.

В комплексных катионах состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$ центральный атом золота(III) S,S'-бидентатно координирует дитиокарбаматные лиганды с образованием малоразмерных четырехчленных хелатных циклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ с общим атомом металла. Планарная геометрия металлоциклов иллюстрируется значениями торсионных углов AuSSC и SAuCS, значения которых близки к 180° (отклонение на $0.2\text{--}5.1^\circ$) (таблицы 73–81).

Дитиокарбаматные группы обнаруживают несколько анизобидентатный способ координации: одна из связей S–Au чуть короче другой (таблицы 73–81). Во всех дитиокарбаматных группах длина N–C(S)S связи лежит в диапазоне $1.286\text{--}1.326 \text{ \AA}$, что существенно короче N–CH₂ связей ($1.464\text{--}1.508 \text{ \AA}$). Кроме того геометрия фрагмента C₂NCS₂ практически плоскостная: отклонения значений торсионных углов SCNC от 180 или 0° лежат в диапазоне $0.1\text{--}7.9^\circ$. (таблицы 73–81).

Оба этих обстоятельства указывают на частично двойной характер N–C(S)S связи и примешивание sp^2 – к sp^3 –гибридному состоянию атомов азота и углерода.

В центросимметричных (LIX, LXI) и нецентросимметричных (LXII–LXIV, LXVI) изомерных анионах $[\text{AuCl}_4]^-$ золото находится в окружении четырех атомов хлора: длина связей Au–Cl лежит в интервале 2.236–2.314 Å, а диагональные углы ClAuCl близки или равны 180°, что указывает на плоскостную геометрию хромофора $[\text{AuCl}_4]$ (таблицы 73–81). В структурах LXV, LXIV и LXVI шестичленные гетероциклы $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$ и $-\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ принимают конформацию «кресло» и, в двух последних случаях, занимают транс-положения относительно плоскости центрального структурного фрагмента $[\text{C}_2\text{NCS}_2\text{AuS}_2\text{CNC}_2]$.

Дальнейшая структурная самоорганизация соединений на супрамолекулярном уровне осуществляется благодаря невалентным взаимодействиям между комплексными ионами $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ (или $[\text{AuCl}_2]^-$) или между комплексными молекулами $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}_2]$ (рисунки 103–111).

В соединении LVIII каждый анион $[\text{AuCl}_2]^-$ связан с двумя соседними катионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]^+$ парой вторичных связей $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(1)^b$ и $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(1)^c$, длина которых (3.3015 Å) меньше, чем сумма ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов золота и серы, 3.46 Å [132–134] (таблица 73, рисунок 103). Значения углов $\text{Au}(1)\text{Au}(2)\text{Au}(1)$ и $\text{Au}(2)\text{Au}(1)\text{Au}(2)$ составляют 180 и 93.42°, соответственно. Комплексные катионы располагаются в различных плоскостях: торсионный угол $\text{Au}(2)\text{—Cl—Cl—Au}(2)$ равен 70.75°. Таким образом, чередующиеся катионы и анионы образуют зигзагообразные катион-анионные ленты, протяженные вдоль кристаллографической оси *c*. Параллельно расположенные ленты также взаимодействуют между собой посредством дополнительных связей, образованных при участии атома Au(1) и обоих атомов Cl каждого аниона. Так, атом Au(1) образует четыре коротких контакта с атомами S(1), S(2) и $\text{S}(1)^a$, $\text{S}(2)^a$ двух катионов, расположенных в параллельной ленте. При этом взаимодействия атомов $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(2)$, $\text{S}(2)^a$ более прочные (3.8634 Å) по сравнению с $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(1)$, $\text{S}(1)^a$ (3.9432 Å). Кроме того, эквивалентные атомы $\text{Cl}(1)^a$ и Cl(1) также образуют вторичные связи с обсуждаемыми катионами, взаимодействуя с атомами Au(2) и $\text{Au}(2)^a$, соответственно.

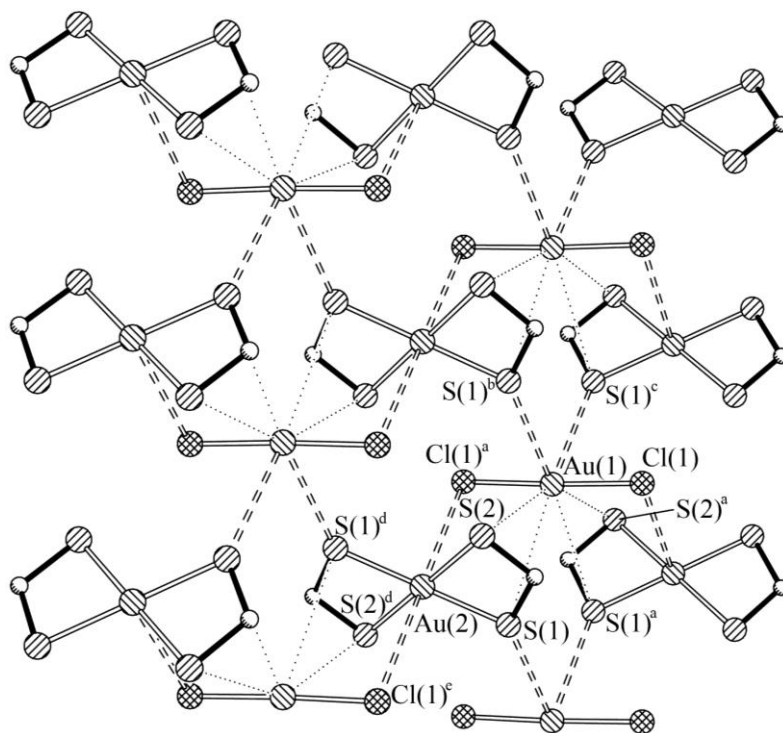


Рисунок 103 – Супрамолекулярная структура комплекса LVIII, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{AuCl}_2]_n$. Вторичные связи $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(1)$ и $\text{Au}(2)\cdots\text{Cl}(1)$ показаны двойными пунктирными линиями

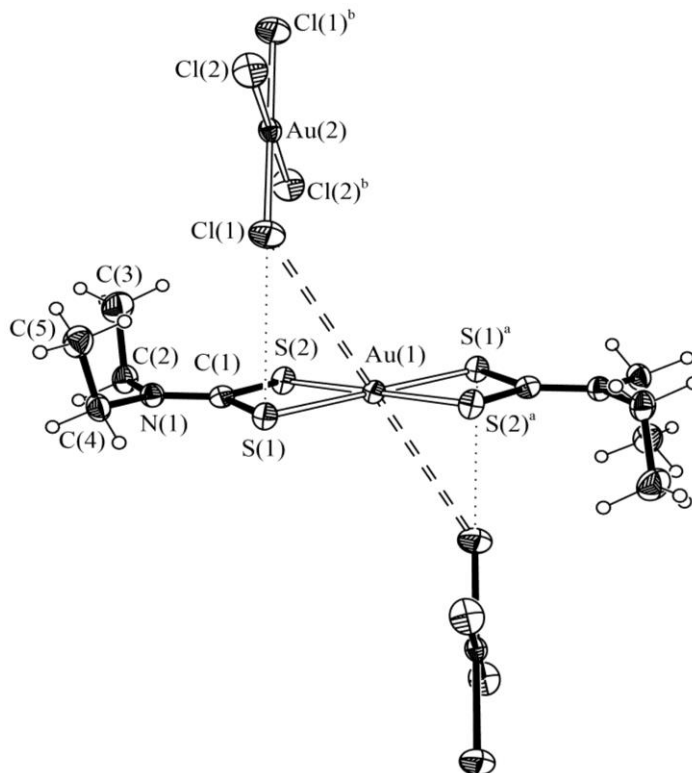


Рисунок 104 – Фрагмент полимерной цепи комплекса LIX, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4]_n$. Вторичные связи $\text{Au}(1)\cdots\text{Cl}(1)$ показаны двойными пунктирными линиями

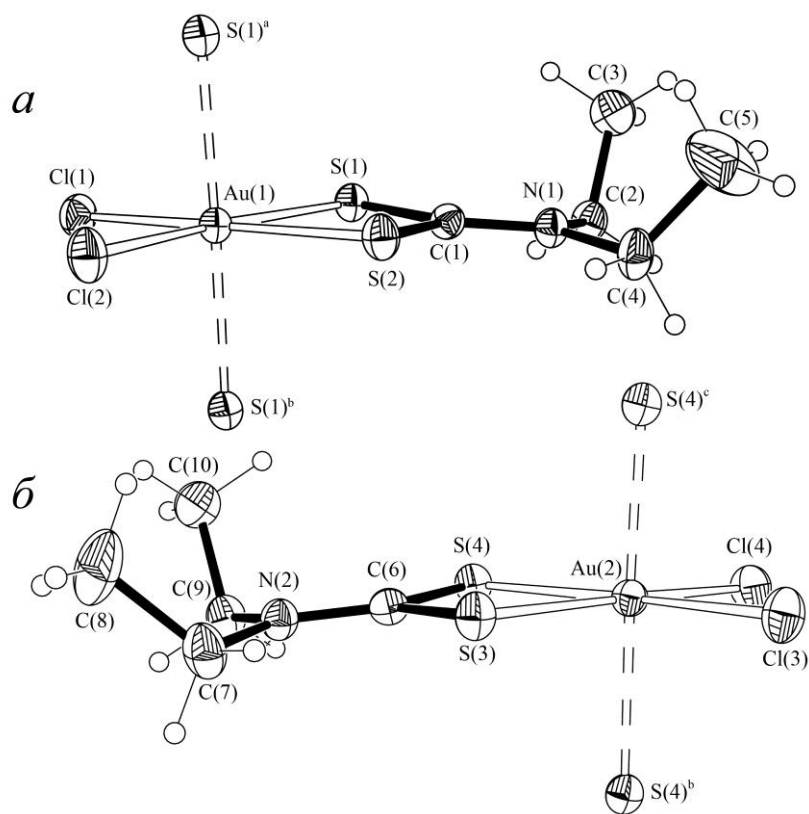


Рисунок 105 – Изомерные молекулы «А» (а) и «В» (б) комплекса LX, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2])_n$ с указанием атомов, участвующих во вторичных взаимодействиях

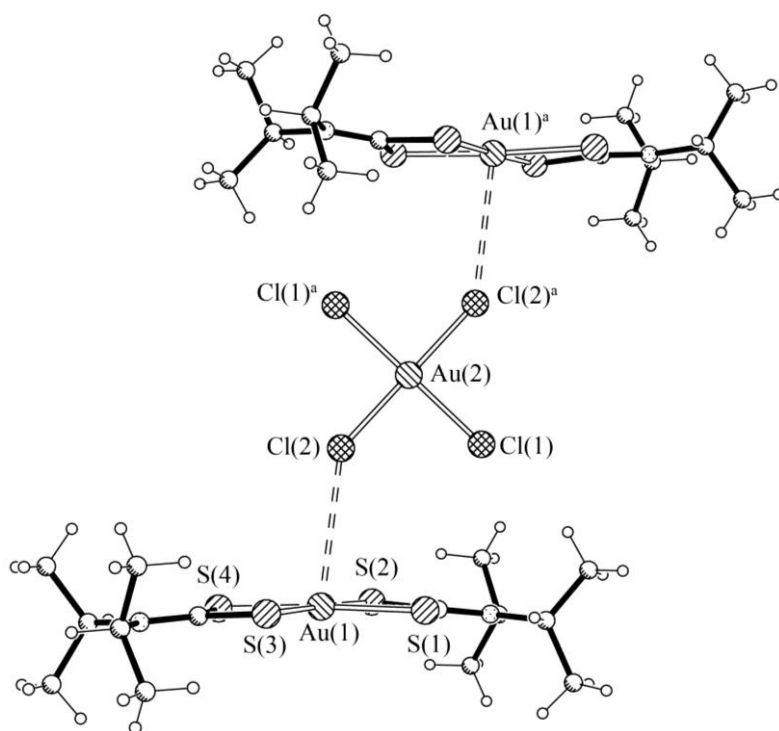


Рисунок 106 – Трехъядерная структурная единица состава $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{AuCl}_4]\}^+$ в комплексе LXI. Вторичные связи, $\text{Au}(1)\cdots\text{Cl}(2)$ и $\text{Au}(1)^a\cdots\text{Cl}(2)^a$, показаны двойными пунктирными линиями

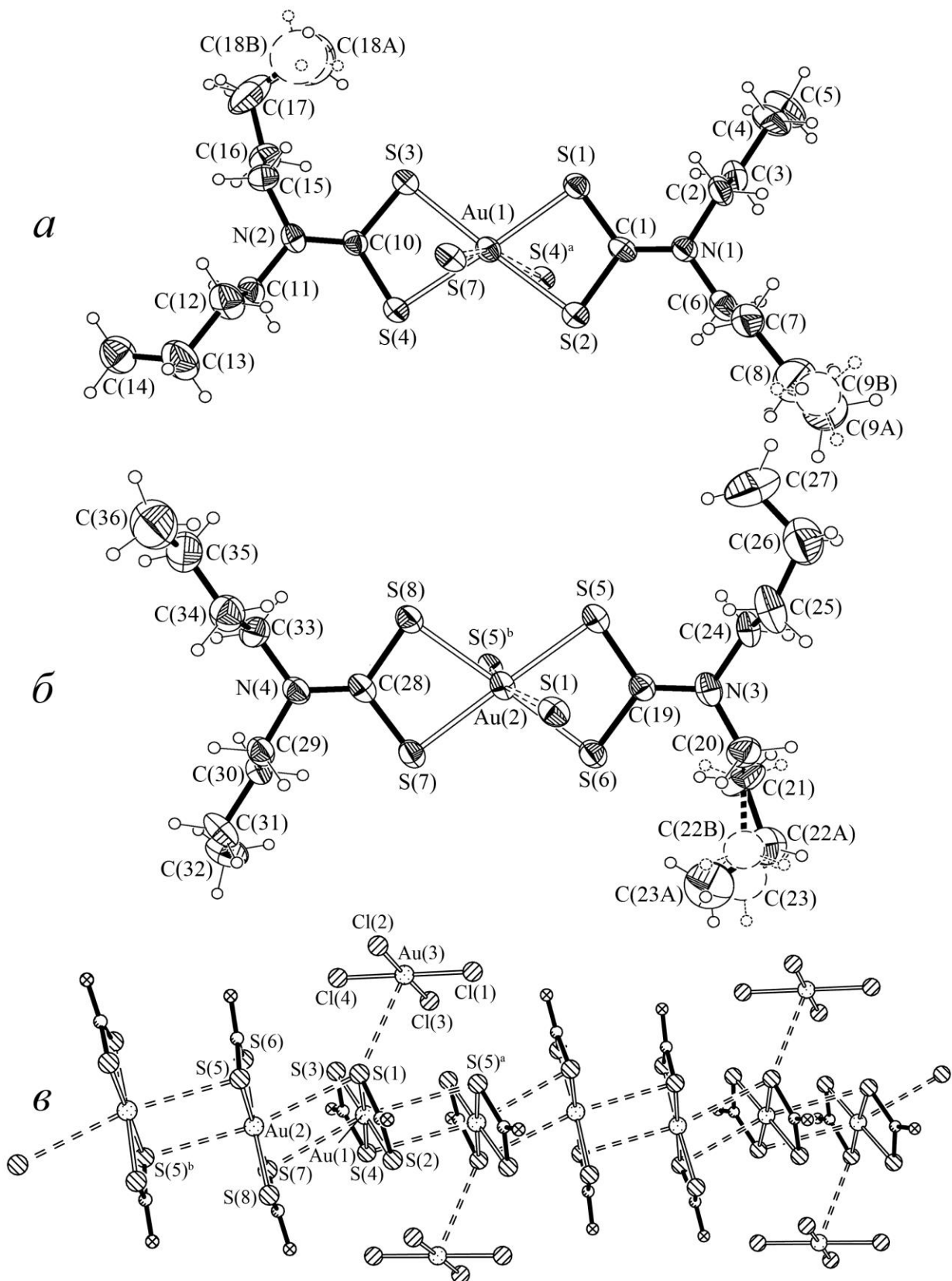


Рисунок 107 – Структура комплексных катионов «А» (а) и «В» (б) с указанием атомов участвующих во вторичных взаимодействиях (эллипсоиды 50% вероятности). Структурный фрагмент полимерной цепи комплекса $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4]_n$ (в)

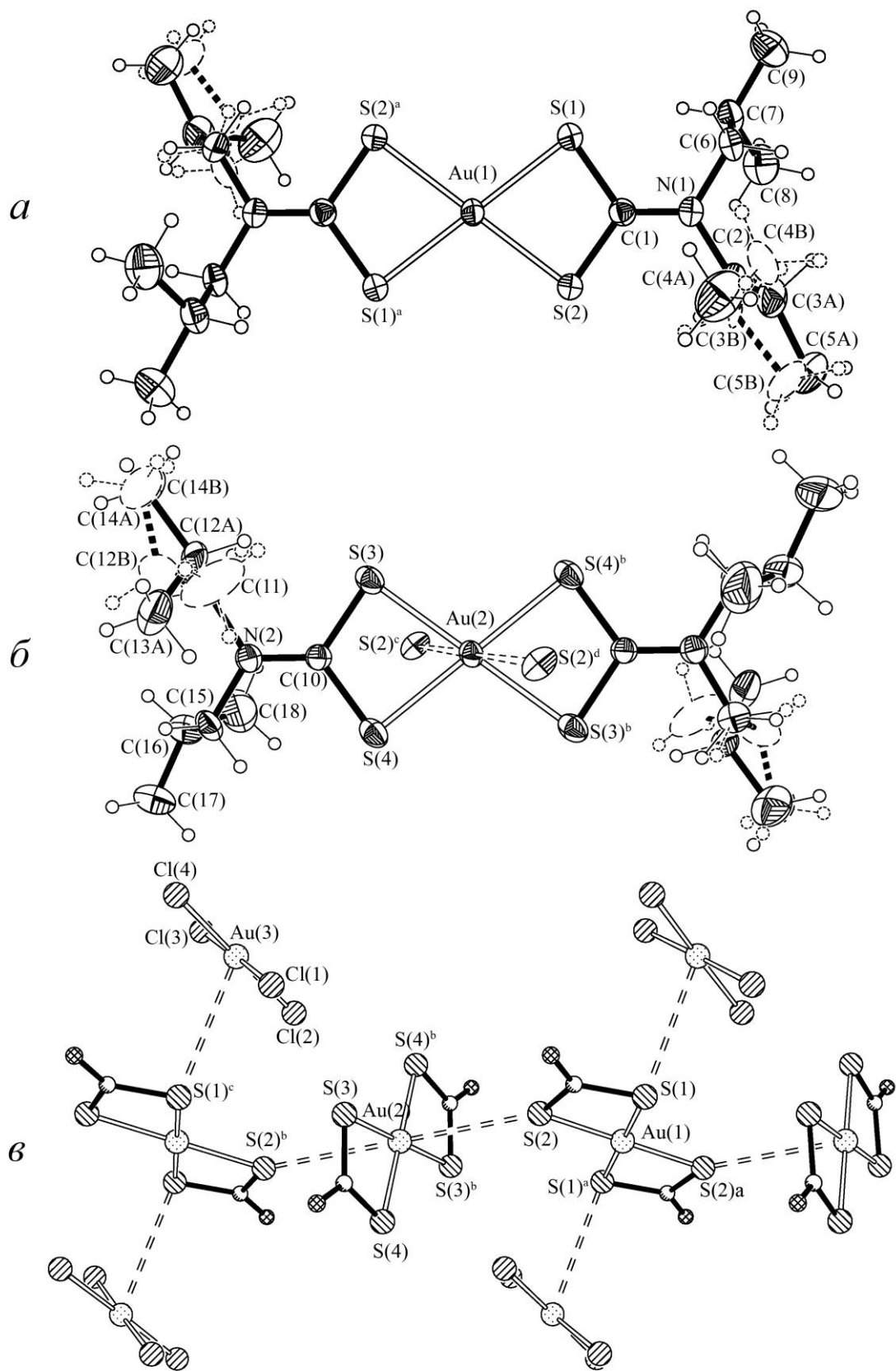


Рисунок 108 – Структура изомерных катионов «А» (а) и «В» (б) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^+$ (эллипсоиды 50% вероятности) в соединении LXIII. Фрагмент полимерной цепи (в), пунктиром показаны вторичные связи

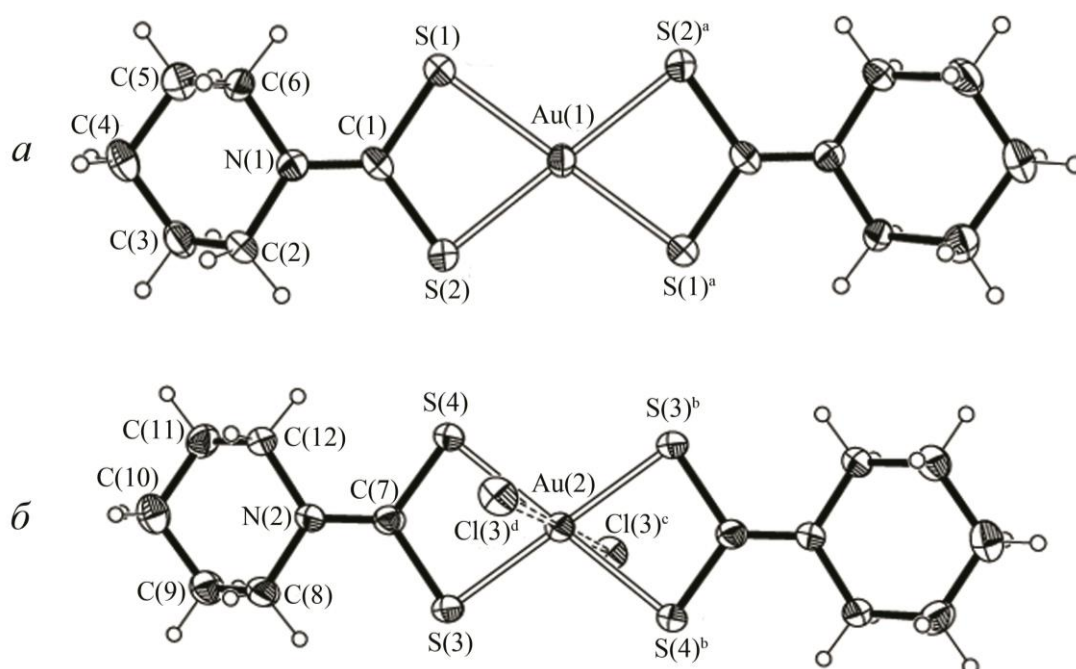


Рисунок 109 – Строение изомерных комплексных катионов «А» (а) и «В» (б) в соединении $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ (LXIV) с указанием атомов, участвующих во вторичных взаимодействиях (эллипсоиды 50% вероятности)

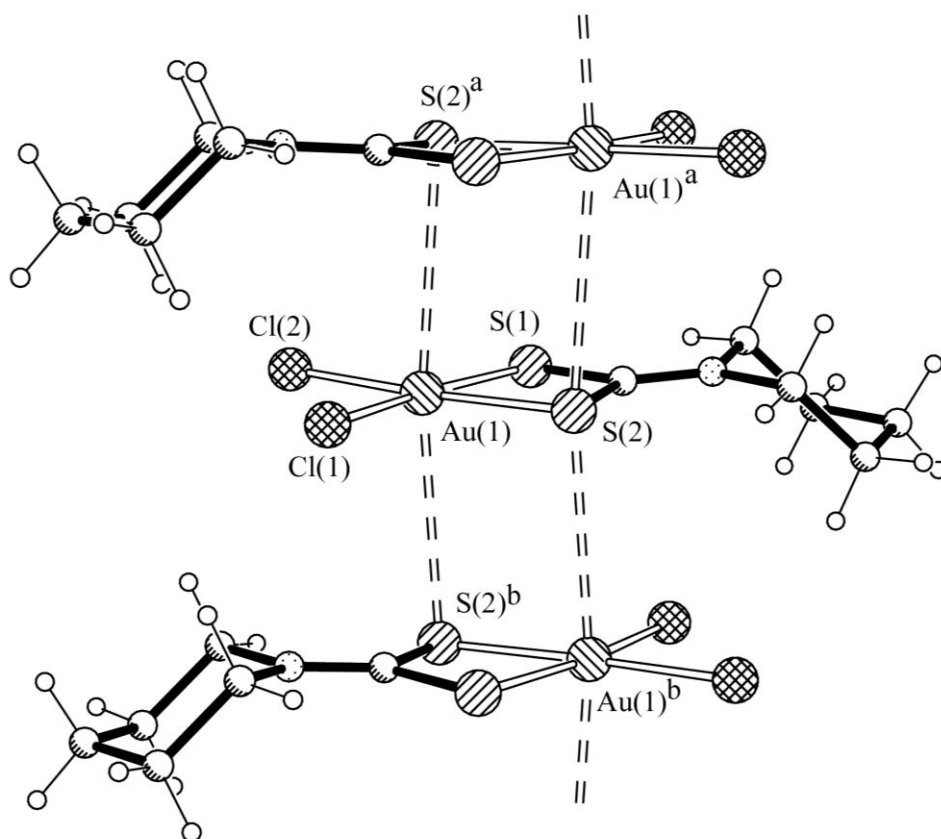


Рисунок 110 – Трехзвенный фрагмент полимерной цепи $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}_2\}]_n$ комплекса LXV. Пунктиром показаны вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$

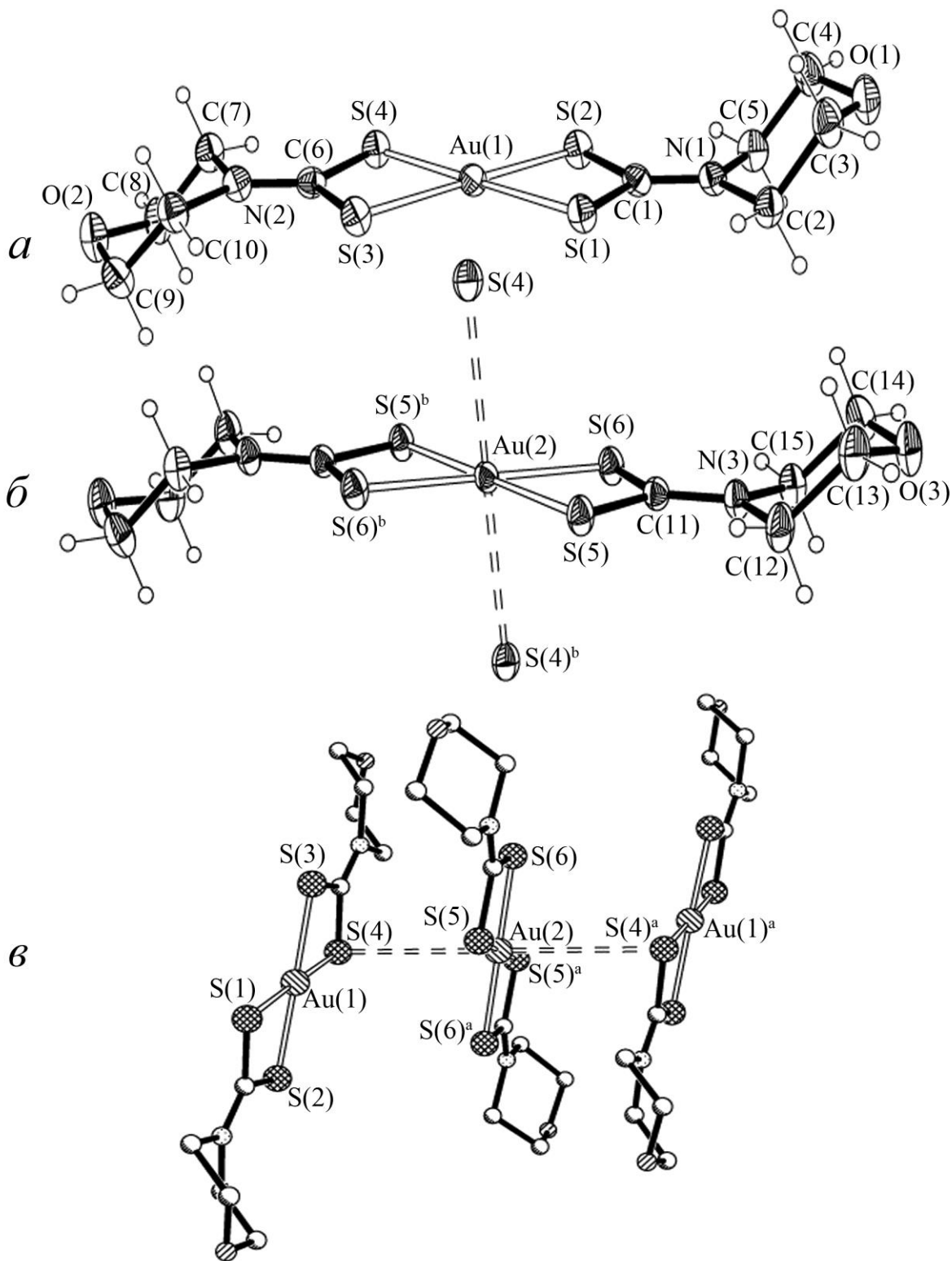


Рисунок 111 – Изомерные комплексные катионы «А» (а) и «В» (б) в соединении $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{AuCl}_4]_3$ (LXVI). Трехъядерная структурная единица состава $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_3\}^{3+}$ (в). Вторичные связи показаны двойными пунктирными линиями

В этом случае межатомные расстояния (3.5675 Å) превышают сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов золота и хлора (3.41 Å). (При этом расстояния S(1)^d...Cl(1)^a и S(2)...Cl(1)^a составляют 3.4736 и 3.4773 Å, соответственно, что значительно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов хлора и серы, 3.55 Å). Расстояние Au(1)...Au(2) внутри ленты составляет 5.217 Å, в то время как между лентами – 4.507 Å.

В соединении LVIII реализуется еще один тип невалентных взаимодействий – водородные связи. Две из них C(2)–H(2A)...S(2) и C(3)–H(3A)...S(1) носят внутрилигандный характер. В то время как третья C(3)–H(3C)...Cl(1) дополнительно связывает атом углерода метильной группы катиона с атомом хлора аниона [AuCl₂][–] соседней ленты. Параметры реализующихся в структуре соединения LVIII водородных связей приведены в таблице 33. В результате образования многочисленных невалентных взаимодействий катион-анионные ленты объединяются в складчатые слои, располагающиеся параллельно плоскости *bc*.

Таблица 33 – Геометрические параметры водородных связей в структуре комплекса LVIII

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол D–H...A, град.
	D–H	H...A	D...A	
C(2)–H(2A)...S(2)	0.9806	2.5253	3.058(2)	113.94
C(3)–H(3A)...S(1)	0.9797	2.5390	3.038(2)	111.52
C(3)–H(3C)...Cl(1)	0.9792	2.8001	3.586(3)	137.79

Полимерные цепи в супрамолекулярной структуре комплекса [Au{S₂CN(C₂H₅)₂}₂][AuCl₄] (LIX) (таблица 74, рисунок 104) построены из чередующихся структурно эквивалентных centrosymmetric катионов и структурно-эквивалентных centrosymmetric анионов. Два эквивалентных атома хлора Cl(1) каждого аниона связаны с двумя соседними катионами вторичными взаимодействиями. Причем каждый атом Cl(1) образует с катионом две такие связи: Cl(1)...Au(1) (3.7784 Å) и Cl(1)...S(1) (3.4993 Å). Первая из них длиннее, чем сумма ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов золота и хлора, 3.41 Å [132–134], тогда как другая короче соответствующей величины для атомов серы и

хлора, 3.55 Å [132–134]. Расстояния Au(1)⋯Au(2) в цепи составляет 5.483 Å, а угол Au(1)Au(2)Au(1) равен 180°. Дальнейшее упорядочение определяется дополнительными контактами, которые возникают между анионами и катионами соседних цепей. При этом два диагонально расположенных эквивалентных атома хлора Cl(2) каждого аниона образуют симметричные связи с атомами S(1) катионов двух рядом расположенных цепей (3.4993 Å) (рисунок 95). Расстояния между атомами Au(1) и Au(2) в соседних цепях составляет 7.339 Å, а угол Au(1)Au(2)Au(1) равен 180°.

В структуре соединения $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{AuCl}_4]$ (LXI) из двух симметричных изомерных анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ (конформеры «А» и «В» с атомами Au(2) и Au(3), соответственно) во вторичных взаимодействиях принимает участие только один («А») (рисунок 106). Он образует две симметричные невалентные связи Cl(2)⋯Au(1) и Cl(2)^а⋯Au(1)^а (3.5361 Å) с двумя комплексными катионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$. Межатомные расстояния Cl⋯Au (таблица 76) превышают сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов золота и хлора, 3.41 Å [132–134]). В результате образуется трехъядерная структурная единица, $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{AuCl}_4]\}^+$ (межатомные расстояния Au(2)⋯Au(1) и Au(2)⋯Au(1)^а равны 5.554 Å, а угол Au(1)Au(2)Au(1)^а составляет 180°) (рисунок 106), которая совместно с изолированными анионами «В» составляет основу структурной организации комплекса.

В структуре $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4]$ (LXII) присутствие изомерных форм как катионов, так и анионов определяет своеобразие структурной организации на надмолекулярном уровне. Изомерные катионы «А» (с атомом Au(1)) и «В» (с атомом Au(2)) (рисунки 107а, б) участвуют в построении зигзагообразных полимерных цепей, расположенных вдоль кристаллографической оси *c*: углы Au(1)^аAu(1)Au(2) и Au(2)^бAu(2)Au(1) составляют 169.96° и 167.94° соответственно. Характер попарного чередования катионов золота(III) по длине образованной цепи типа (⋯«А»⋯«А»⋯«В»⋯«В»⋯)_{*n*} показан на рисунке 107в. Нецентросимметричные катионы в парах «А⋯А» и «В⋯В» ориентированы антипараллельно, а плоскости хромофоров $[\text{AuS}_4]$ у всех катионов «А», так же как и

у всех катионов «В», параллельны. В парах «А…В» взаимная ориентация катионов такова, что биссектральные плоскости, проходящие в катионах «А» и «В» через оба четырехчленных металлоцикла, образуют угол близкий к 90°.

В образовании вторичных связей между катионами «А» участвуют атомы Au(1) и S(4): Au(1)…S(4)^a и Au(1)^a…S(4) 3.725 Å, между катионами «В» – атомы Au(2) и S(5): Au(2)…S(5)^b и Au(2)^b…S(5) 3.486 Å, между катионами «А» и «В» – атомы Au(1), Au(2), S(1) и S(7): Au(1)…S(7) (3.530 Å) и Au(2)…S(1) (3.628 Å) (таблица 77). Отмеченный несимметричный характер взаимодействий между изомерными катионами определяет различие в расстояниях между атомами золота: Au(1)…Au(1)^a 3.974 Å, Au(2)…Au(2)^b 4.143 Å и Au(1)…Au(2) 3.906 Å. Справа и слева от полимерных цепей чередуются анионы «С», структурное упорядочение которых обусловлено взаимодействием только с катионами «А»: Au(3)…S(1) (3.572 Å), расстояние Au(3)…Au(1) 4.661 Å. Изолированные анионы «D» также расположены по краям цепей, но существенно дальше: Au(4)…Au(2) 5.376 Å.

При формировании супрамолекулярной структуры комплекса [Au{S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}₂]⁺[AuCl₄] (LXIII) невалентные связи образуют оба конформера «А» и «В» (1:1) [Au{S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}₂]⁺ и структурно-эквивалентные анионы [AuCl₄]⁻. Каждый изомерный катион «А» и «В» образует пару вторичных связей Au…S (3.6501 Å) с двумя соседними катионами (таблица 78, рисунки 108а, б). При этом изомер «А» взаимодействует посредством двух атомов серы S(2) и S(2)^a, диагонально ориентированных относительно Au(1), а изомер «В» – только при участии атома Au(2). Результатом этих невалентных взаимодействий является формирование линейных полимерных цепей типа (…«А»…«В»…«А»…«В»…), построенных из чередующихся изомерных катионов «А» и «В» (рисунок 108в). Межатомное расстояние Au(1)…Au(2) в цепи равно 5.622 Å, а угол Au(1)Au(2)Au(1)^a составляет 180°. Справа и слева полимерных цепей регулярно чередуются анионы [AuCl₄]⁻. Структурный порядок анионов определяется вторичными связями Au(3)…S(1)^c, (3.7261 Å), образуемыми атомом Au(3) с двумя диагонально расположенными атомами серы S(1) и

$S(1)^a$ в изомерном ионе «А» (таблица 78, рисунок 108в). Пространственная ориентация $[AuCl_4]^-$ анионов может быть охарактеризована величиной угла, 67.9° , между вторичной связью $S(1)^c \cdots Au(3)$ и плоскостью $[AuCl_4]$ хромофора. Межатомное расстояние $Au(1) \cdots Au(3)$ составляет 5.085 \AA . Таким образом, в конформере «А» каждый из атомов серы дополнительно взаимодействует с одним из атомов золота $Au(2)$ или $Au(3)$, в то время как в изомерном ионе «В» все атомы серы связаны только с атомом золота $Au(2)$.

Комплекс $[Au\{S_2CN(CH_2)_5\}_2][AuCl_4]$ (LXIV) обнаруживает совершенно иной тип структурной организации, для которой характерно чередование гофрированных слоев – параллельных плоскости, образованных катионами $[Au\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]^+$ и анионами $[AuCl_4]^-$ (рисунок 100). Чередование неэквивалентных катионов «А» и «В» (с атомами $Au(1)$ и $Au(2)$, соответственно) (рисунок 109) в слоях сочетается с изменением их взаимной пространственной ориентации, характер которой показан на рисунке 100. За счет вторичных взаимодействий $Au(2) \cdots Cl(3)^c$, $Au(2) \cdots Cl(3)^d$ (3.585 \AA) и $Au(3) \cdots S(3)^c$ (3.597 \AA) (таблица 79), каждый из катионов «В» образует с двумя соседними анионами $[AuCl_4]^-$ трехъядерные структурные фрагменты $\{[Au\{S_2CN(CH_2)_5\}_2][AuCl_4]_2\}^-$: расстояния $Au(2) \cdots Au(3)^c$ и $Au(2) \cdots Au(3)^d$ составляют 4.416 \AA , угол $Au(3)^c Au(2) Au(3)^d$ 180° . За счет взаимодействий невалентного типа $Cl(2) \cdots Cl(4)^f$ [358] обсуждаемые фрагменты структурируются в полимерную сетку, каждая из ячеек которой заселена изолированными катионами «А».

Структурное упорядочение комплексов $[Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}Cl_2]$ (LX) и $[Au\{S_2CN(CH_2)_5\}Cl_2]$ (LXV) на супрамолекулярном уровне осуществляется за счет вторичных связей $Au \cdots S$. Но в каждом комплексе только один из атомов серы Dтс лиганда обнаруживает дополнительное асимметричное взаимодействие с двумя соседними атомами золота. В структуре LXV за счет взаимодействий невалентного типа $Au(1)^a \cdots S(2)$ 3.449 \AA и $Au(1)^b \cdots S(2)$ 3.543 \AA (таблица 80, рисунок 110) образуется полимерная цепь (угол $AuAuAu$ составляет 108.69° при расстоянии $Au \cdots Au$ 4.294 \AA), вдоль длины которой структурно-эквивалентные мо-

лекулы ориентированы антипараллельно (рисунок 110). Соединение LX представлено структурно-неэквивалентными молекулами с атомами Au(1) («А») и Au(2) и («В») (таблица 75, рисунок 105). На надмолекулярном уровне формируются два типа зигзагообразных полимерных цепей, в построении каждой из которых участвуют, однако, молекулы только одного вида (рисунок 96). При этом в каждой цепи, так же как и в комплексе LXV, ориентация молекул антипараллельна, а параметры цепей «А» и «В» практически одинаковы: расстояния Au(1)⋯Au(1) и Au(2)⋯Au(2) соответственно равны 4.279 и 4.277 Å, а углы Au(1)Au(1)Au(1) и Au(2)Au(2)Au(2) составляют 111.00 и 111.06°.

Самоорганизация комплекса $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{AuCl}_4]$ (LXVI) на надмолекулярном уровне осуществляется при участии вторичных взаимодействий Au⋯S и Au⋯Cl. Один из изомерных комплексных катионов – центросимметричный катион «В» с атомом Au(2) – образует две дополнительные связи Au(2)⋯S(4) и Au(2)⋯S(4)^b (3.6364 Å) с двумя соседними нецентросимметричными катионами «А» с атомом Au(1)) (таблица 81, рисунки 111а, б). В результате образуется сложно организованный трехъядерный катион $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_3\}^{3+}$, в котором межатомные расстояния Au(1)⋯Au(2) и Au(1)^a⋯Au(2) равны 4.585 Å, а угол Au(1)Au(2)Au(1)^a составляет 180° (рисунок 111в). В обсуждаемом трехъядерном фрагменте катионы «А» ориентированы антипараллельно; при этом биссектральные плоскости, проходящие через оба металлоцикла в катионах «А» и «В» расположены практически перпендикулярно друг другу. Слева и справа от катионов чередуются несимметричные комплексные анионы «С» с атомом Au(3) и «D» с атомом Au(4) (рисунок 102). Анионы «С» являются изолированными, в то время как анионы «D» за счет вторичных взаимодействий Au⋯Cl образуют димеры $\{[\text{AuCl}_4]_2\}^{2-}$. Особенностью аниона «D» является также разупорядочение образующих его атомов. В каждом димере расстояния Au(4A)⋯Cl(5A)^f и Au(4A)^f⋯Cl(5A) равны 3.486 Å, а расстояния Au(4B)⋯Cl(6B)^f и Au(4B)^f⋯Cl(6B) – 3.985 Å (таблица 81). Межатомные расстояния Au(4A)⋯Au(4A)^f и Au(4B)⋯Au(4B)^f составляют 4.020 и 4.389 Å, соответственно.

Следует отметить, что в 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. Исключение составляет лишь соединение $([\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4])_n$ (LIII), в котором полимерные цепи образованы посредством катион-анионных водородных связей между катионами дибутиламмония и анионами $[\text{CdCl}_4]^{2-}$. 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 связями.

VI.5 Термическое поведение гетерополиядерных и полиядерных комплексов золота(III)-кадмия и золота(III) по данным СТА

Для выявления условий регенерации связанного золота термическое поведение XLIX–LXVI было изучено методом СТА, включающем одновременную регистрацию кривых ТГ и ДСК, в атмосфере аргона. На рисунках 112–114 приведены термограммы гетерополиядерных комплексов $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6])_n$ (L), $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$ (LII) и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ (LV).

При термической деструкции гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия (XLIX–LVII) кривая ТГ фиксирует многостадийный процесс потери массы: первый этап, низкотемпературный, в диапазоне (115–210)–(309–520) °С; второй этап протекает в области средних температур (309–520)–(630–925) °С; третий этап, высокотемпературный, в диапазоне (850–960)–(1100–1200) °С

(таблица 34). (Для сольватированных комплексов наблюдается дополнительная стадия потери массы в температурном интервале до ~ 200 °С, связанная с испарением внешнесферных молекул растворителя (рисунок 113)). Первая стадия обусловлена интенсивной термодеструкцией катионной части комплексов и аниона $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ (или $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ в случае соединений L и LI) с восстановлением металлического золота и высвобождением хлорида кадмия с дальнейшим переходом в более пологий участок кривой, отражающий процесс десорбции летучих продуктов разложения. Наличие нескольких перегибов на кривой ТГ в этой температурной области (которые позволяет отчетливо выявить процедура дифференцирования), а также нескольких эндоэффектов на кривой ДСК, отражают сложный характер протекания процесса термолиза [301, 302].

На второй стадии, с последующим пологим участком плавной десорбции, потеря массы обусловлена испарением тонкодисперсных частиц CdCl_2 . Поскольку испарение CdCl_2 регистрировалось вдали от температур плавления (568.5 °С) и кипения (964 °С [359]), дополнительно было исследовано термическое поведение компактного $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установлено, что первые признаки испарения безводного хлорида кадмия проявляются при 520 °С. По достижении температуры плавления (экстраполированная $T_{\text{пл}} = 567.2$ °С) скорость испарения, как и ожидалось, резко возрастает. Однако общая потеря массы на второй стадии в большинстве случаев оказывается заметно ниже ожидаемой (таблица 34). И только в высокотемпературной области кривой ТГ, на последней третьей стадии, регистрируется недостающая потеря массы в виде дополнительной ступени. Наиболее вероятным объяснением появления обсуждаемой ступени является испарение сульфида кадмия, образующегося в процессе термолиза. Термодинамическое обоснование формирования сульфидов металлов при термолизе комплексов металлов, включающих серосодержащие лиганды, приводится в работе [360]. Сублимация компактного CdS в инертной атмосфере приходится на 980 °С [359], что в целом согласуется с ходом экспериментальной кривой ТГ в высокотемпературной области.

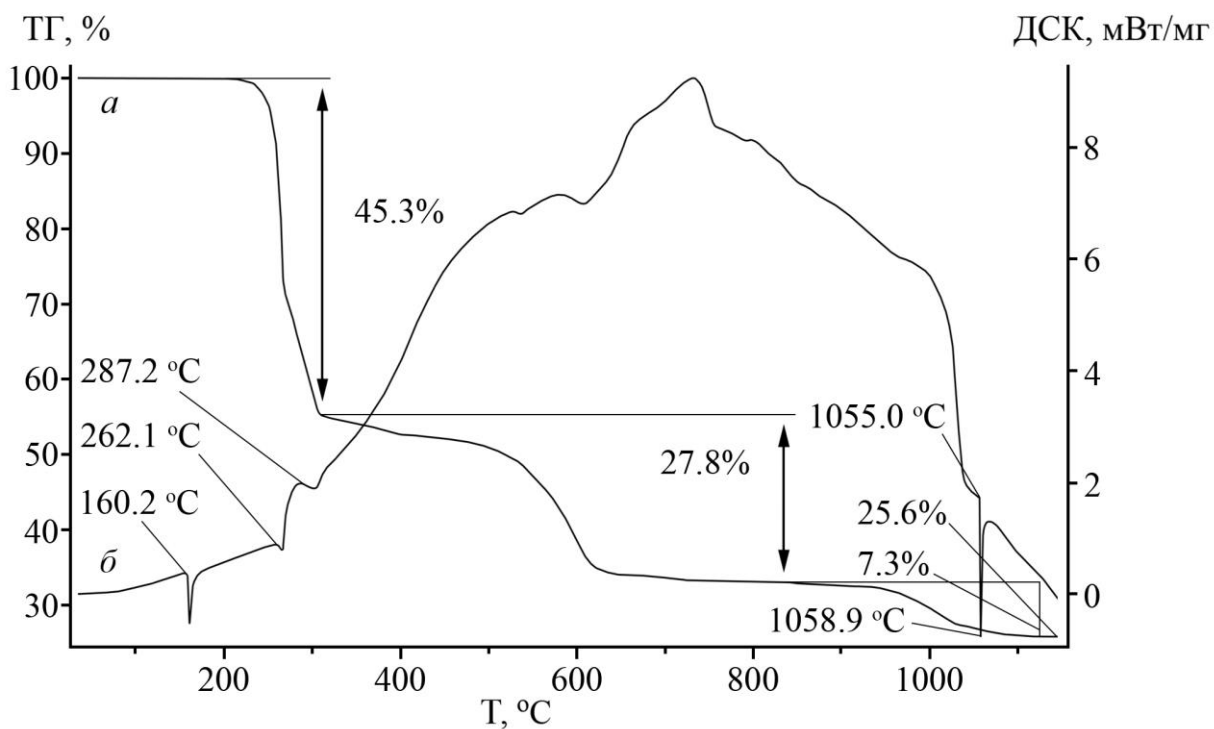


Рисунок 112 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) соединения $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]_n$.

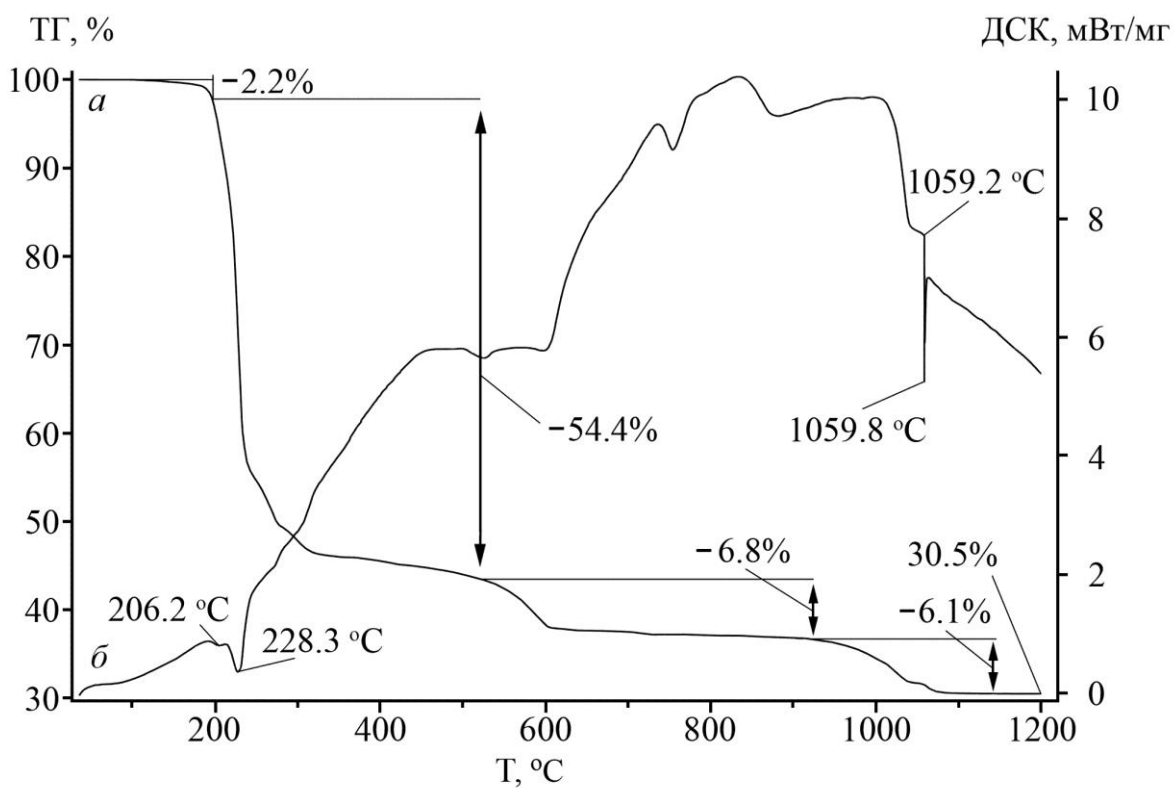


Рисунок 113 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) соединения $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_n$.

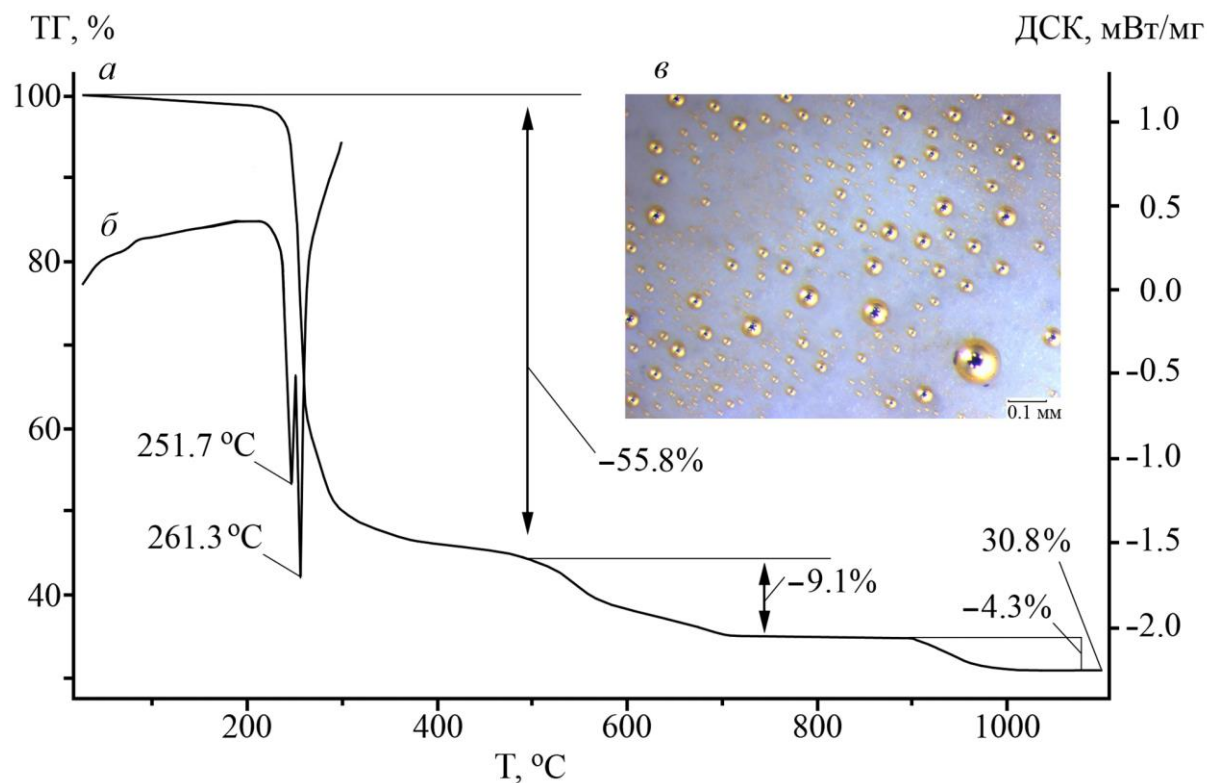


Рисунок 114 – Кривые ТГ (*a*) и ДСК – низкотемпературный участок (*б*), снято в алюминиевом тигле – соединения $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$. Укрупненный план внутренней поверхности тигля с золотыми шариками, после прохождения температуры плавления (*в*)

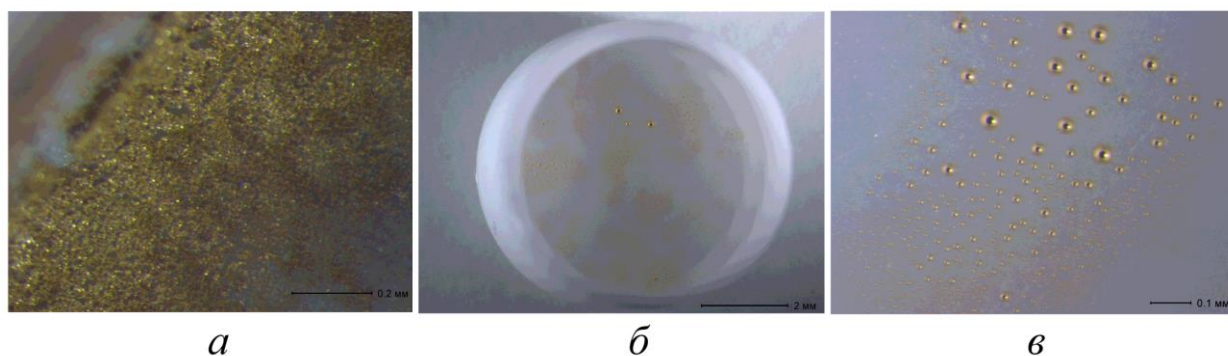


Рисунок 115 – Восстановленное губчатое золото (*a*), общий вид тигля после плавления металла (*б*), укрупненный план с шариками золота (*в*)

Таблица 34 – Результаты термического анализа для гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия, XLIX–LVII

Комплекс	I стадия потери массы				II стадия потери массы			III стадия потери массы			Остаток, %		
	Температурный интервал, °С	Δm, %		Эндоэффекты на кривой ДСК, Т °С (экстрапол.)	Температурный интервал, °С	Δm, %		Температурный интервал, °С	Δm, %		Эндоэффекты на кривой ДСК, Т °С (экстрапол.)	экспериментальное	вычисленное
		экспериментальное	вычисленное			экспериментальное	вычисленное		экспериментальное	вычисленное			
XLIX	170–470	49.00	49.67	294.6	470–720	12.85	15.44	915–1100	2.99	1061.7	35.16	34.89	
L	100–180 180–440	1.19 50.02	3.92 44.78	144.2 239.4	440–800	13.73	24.73	850–1100	5.63	1059.0	29.43	26.57	
LI	210–309	45.27	50.51	160.2 262.1 287.2	309–770	21.81	23.86	850–1120	7.33	1055.0	25.59	25.63	
LII	0–200 200–520	2.20 54.40	2.10 56.15	206.2 228.3	520–925	6.80	13.26	925–1100	6.10	1059.2	30.50	28.49	
LIII	115–325	61.90	61.60	201.0 222.0	325–750	16.80	18.51	920–1100	8.40	1046.0	12.90	19.89	
LIV	160–440	60.80	60.58	226.5 235.7 276.6	440–630	12.06	12.54	960–1100	2.09	1056.9	25.05	26.88	
LV	0–490	55.80	56.36	229.0 261.3	490–720	9.09	13.05	900–1100	4.30	1063.3	30.81	30.59	
LVI	0–210 210–493	1.00 52.90	0.99 56.53	223.3 239.8	493–867	12.60	13.49	867–1200	3.40	1062.0	30.10	28.99	
LVII	0–116 116–432	1.23 52.00	1.37 48.13	259.1	432–845	13.70	20.55	845–1100	2.90	1058.3	30.17	29.95	

На кривой ДСК фиксируются эндоэффекты плавления восстановленного металлического золота (экстраполированные $T_{пл}$ 1046.0–1063.3 °С). Понижение температуры плавления, в сравнении со справочными данными для компактного металла (1064.4 °С [359]), можно объяснить малыми размерами частиц восстановленного золота. (Зависимость температуры плавления золота от размера частиц подробно исследована в работе [361].) Масса остатка при 1100–1200 °С практически во всех случаях близка к теоретически рассчитанной. Существенно несоответствие с расчетным значением (19.89%) наблюдается только в случае комплекса LIII – 12.90% (таблица 34), что может объясняться соиспарением вблизи температуры плавления тонкодисперсных частиц золота вместе с остаточным $CdCl_2$. При вскрытии тигля до температуры плавления золота обнаруживается губчатое золото (рисунок 115а), а после прохождения $T_{пл}$ – микроскопические шарики золота диаметром от 0.002 до 0.1 мм, без следов шлака (рисунок 115б, в).

Термическая деструкция полиядерных комплексов золота(III) состава $([Au(S_2CNR_2)_2][AuCl_4])_n$ (LVIII, LIX, LXI–LXIV, LXVI) и $[Au(S_2CNR_2)Cl_2]_n$ (LX, LXV) протекает в два этапа (таблица 35). На рисунках 116 и 117 приведены термограммы соединений LXIII и LXV, соответственно. В полиядерных комплексах LVIII, LIX, LXI–LXIV, LXVI золото(III) присутствует в составе и катионной и анионной части. Основная потеря массы 42.7–55.3%, протекающая в относительно узком температурном интервале (70–170)–(272–425) °С, свидетельствует о том, что термолиз комплексов одновременно протекает и по катиону и по аниону (таблица 35). При термолизе катионной части комплексов ожидаемым промежуточным продуктом является Au_2S с температурой разложения 240 °С [362] (при вскрытии тиглей до достижения этой температуры обнаруживается черно-коричневая масса). Непосредственным предшественником восстановленного золота анионной части вероятно является $AuCl$ ($T_{разл} = 289$ °С) [362]. Температура разложения сульфида золота(I) приходится на диапазон интенсивной термодеструкции и поэтому процесс разложения Au_2S не фиксируется на кривой ТГ в виде отдельной ступени. И действительно, вскрытие тиг-

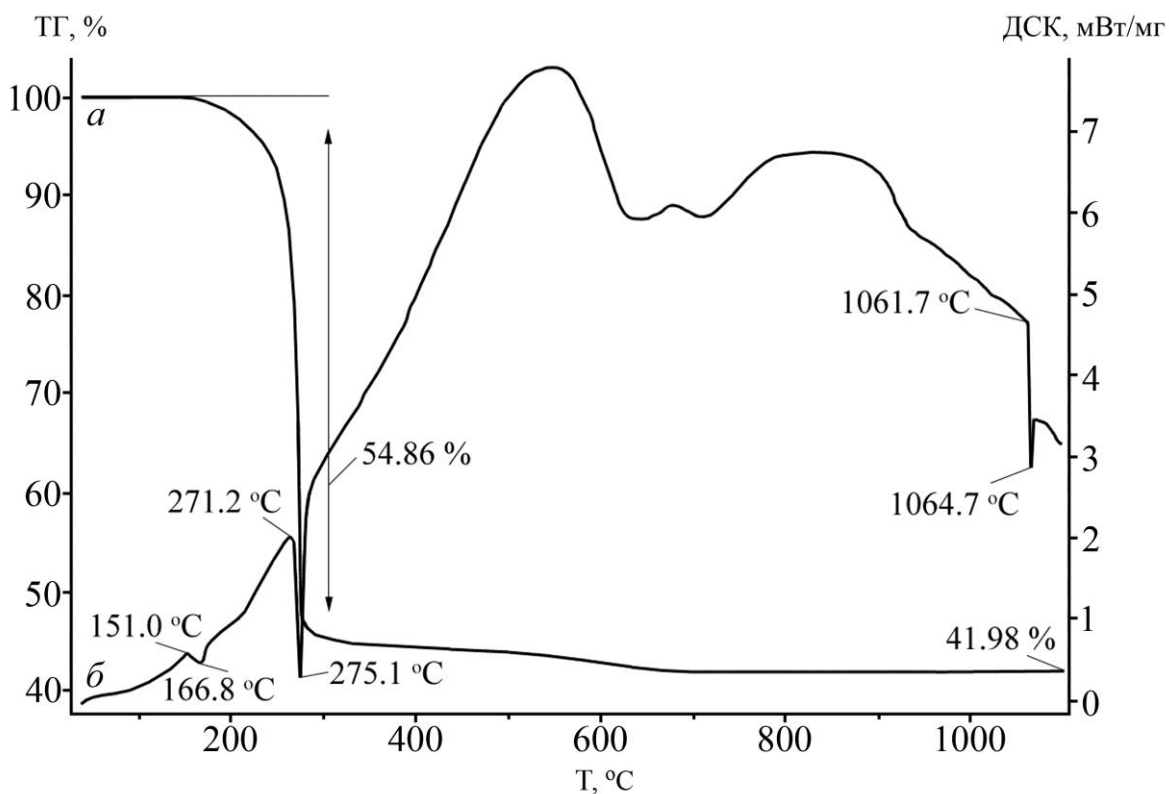


Рисунок 116 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) соединения $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4]_n$

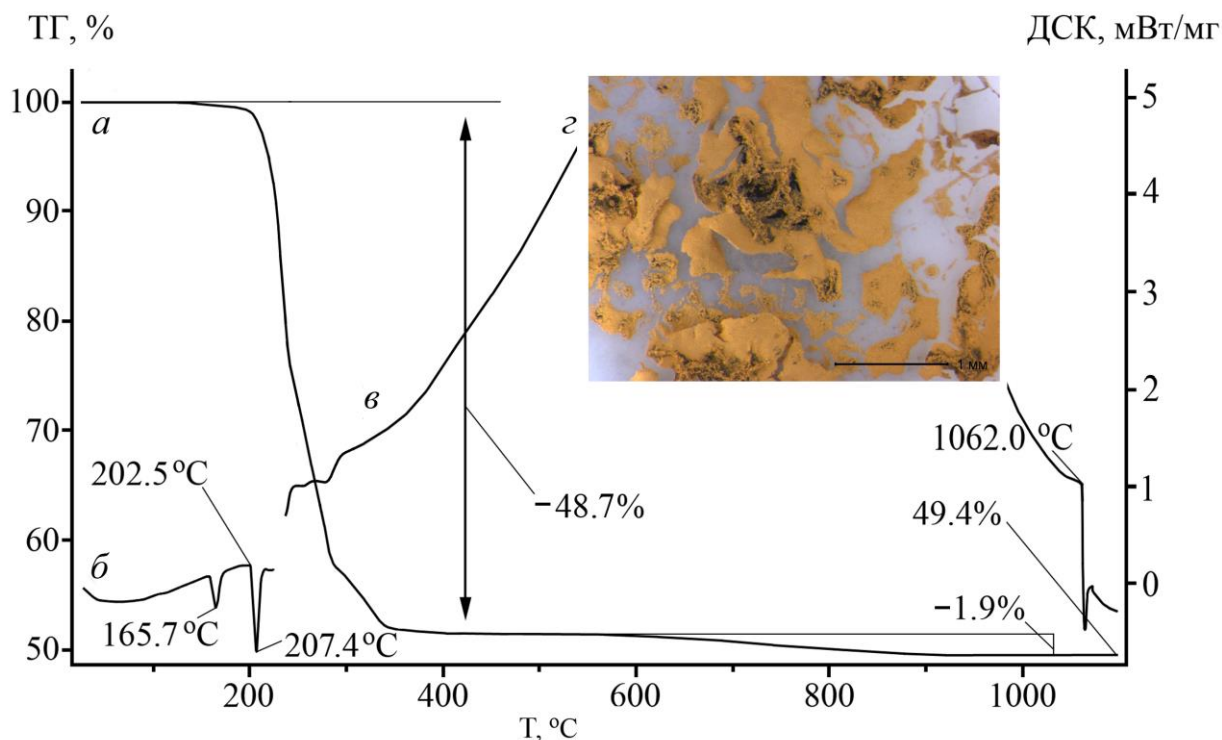


Рисунок 117 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б, в) соединения $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}\text{Cl}_2]_n$; низкотемпературный участок ДСК (б) снят в алюминиевом тигле. Вид дна тигля с листочками восстановленного золота (з)

Таблица 35 – Результаты термического анализа для полиядерных комплексов золота(III), LVIII–LXVI

Комплекс	I стадия потери массы				II стадия потери массы			Остаток, %		
	Температурный интервал, °С	Δm, %		Эндоэффекты на кривой ДСК, Т °С (экстрапол.)	Температурный интервал, °С	Δm, %		Эндоэффекты на кривой ДСК, Т °С (экстрапол.)	экспериментальное	вычисленное
		экспериментальное	вычисленное			экспериментальное	вычисленное			
LVIII	170–340	46.60	49.25	254.1 293.6	340–800	3.60	1060.7	49.80	50.75	
LIX	125–290	46.98	52.67	143.8 272.0 278.6	290–700	5.55	1060.8	47.47	47.33	
LX	170–310	45.80	52.67	268.9 276.9 290.4	310–660	6.38	1060.8	47.82	47.33	
LXI	70–315	55.33	55.66	188.0 284.2	315–550	1.03	1062.5	43.64	44.34	
LXII	157–298	51.66	58.29	100.5 259.0	298–550	6.80	1062.3	41.54	41.71	
LXIII	151–310	54.86	58.29	151.0 271.2	310–730	3.25	1061.7	41.89	41.71	
LXIV	120–287	48.40	54.00	150.6 247.6	287–378	4.80	1063.1	46.30	46.00	
LXV	83–425	48.65	54.00	159.3 202.5	600–920	1.89	1062.0	49.46	46.00	
LXVI	120–272	42.66	54.21	231.0	272–900	11.53	1059.5	45.81	45.79	

лей после прохождения основной ступени потери массы, позволило обнаружить в остатке вещества присутствие многочисленных вкраплений мелких частиц металлического золота.

Кривая ТГ соединения LXV (рисунок 117а) также отражает протекание интенсивного термолиза в довольно узком диапазоне 200–300 °С. В составе молекулярного комплекса одновременно присутствует два элемента (Cl и S), характеризующихся высоким сродством к золоту. Поэтому наиболее вероятными промежуточными продуктами термолиза, как и в случае ионных комплексов, являются Au₂S и AuCl. На участке кривой ТГ 295–425 °С отмечается перегиб с потерей массы 4.8%, что согласуется с предположением о переходе примерно половины золота в сульфид, а половины в хлорид (расчетное значение 4.14%).

Второй, высокотемпературный, этап потери массы (1.0–11.5%) для всех комплексов включает медленную десорбцию и испарение продуктов термической деструкции (рисунки 116а, 117а, таблица 35). При вскрытии тиглей по окончании этой стадии, когда вес стабилизируется, на дне обнаружены тончайшие матовые золотые листочки неправильной формы с рыхлой поверхностью (рисунок 117з), а по достижении 1100 °С – золотые шарики и полые сферы диаметром от 0.003 до 0.3 мм. Установление качественного элементного состава образующихся частиц методом энергодисперсионного рентгеновского анализа подтвердило наличие элементарного золота в качестве единственного конечного продукта.

Масса металлического остатка комплексов при 1100 °С для LVIII–LXVI близка к теоретической (таблица 35, рисунки 116а, 117а). Некоторое превышение экспериментального значения (49.5%) в сравнении с теоретическим (46.0%) для комплекса LXV может объясняться сопутствующим выделением углерода при термолизе в инертной атмосфере.

Кривые ДСК комплексов фиксируют в низкотемпературной области несколько эндоэффектов (таблица 35, рисунки 116б, 117б), обусловленных протеканием процесса термолиза, сопровождающегося необратимыми фазовыми переходами и плавлением образцов. В высокотемпературной области обнаруживаются эндоэффекты, отражающие плавление восстановленного золота: экстраполированные $T_{пл} = 1059.5–1063.1$ °С.

По результатам исследования, выполненного в главе VI, можно сделать следующие выводы:

1. При использовании нового методического подхода, основанного на хемосорбционном связывании золота(III) из кислых растворов свежесоздаденными дитиокарбаматами кадмия синтезированы новые гетерополиядерные комплексы золота(III)-кадмия и полиядерные комплексы золота(III).

2. Гетерополиядерные комплексы золота(III)-кадмия были идентифицированы по данным ЯМР (^{13}C и ^{113}Cd) спектроскопии. Установлено, что, в сравнении со всеми ранее исследованными дитиокарбаматами металлов, они характеризуются минимальными значениями хим. сдвигов ^{13}C , что свидетельствует о высокой степени ковалентного связывания Dtc - групп в их составе.

3. Данные MAS ЯМР на ядрах ^{113}Cd указывают на индивидуальность формы связывания золота(III) сорбентами. Форма спектров свидетельствует о возрастании вклада ромбической компоненты в тензоры хим. сдвига ^{113}Cd (в сравнении с исходными биядерными дитиокарбаматами кадмия), а многократное уменьшение анизотропии хим. сдвига ^{113}Cd указывает на высокосимметричное ближайшее окружение кадмия. Значения параметров анизотропии хим. сдвига ^{113}Cd , δ_{aniso} и η , свидетельствуют о нахождении кадмия в тетраэдрическом окружении атомов хлора.

4. Супрамолекулярный уровень образующихся гетерополиядерных и полиядерных комплексов формируется за счет невалентных вторичных взаимодействий и характеризуется структурным многообразием. В кристаллических решетках соединений присутствуют моноядерные, биядерные и трехядерные комплексные катионы; моноядерные и биядерные комплексные анионы; полимерные цепи, построенные из комплексных катионов, чередующихся комплексных катионов и анионов, чередующихся комплексных молекул.

5. Термическая деструкция гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия и полиядерных комплексов золота(III) протекает в три и два этапа, соответственно. Единственным продуктом термических превращений во всех случаях является элементарное восстановленное золото.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что хемосорбционное связывание золота(III) из кислых растворов свежееосажденными 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, биядерные 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 ауروفильными 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 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. 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 $^{63}\text{Cu}^{2+}/^{65}\text{Cu}^{2+}$ свежееосажденным $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$ 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

$[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]$, 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 полиэдров металлов в аддуктах промежуточна 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 $[\text{M}(\text{B})(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$; $\text{B} = \text{Py}, \text{Pip}, \text{H}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) найдены условия формирования изомерных молекулярных форм, которые были препаративно выделены и охарактеризованы методами ЭПР и MAS ЯМР ($^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$) 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berry D.J., de Rosales R.T.M., Charoenphun P. and Blower P.J. Dithiocarbamate complexes as radiopharmaceuticals for medical imaging // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2012. V. 12, № 12. P. 1174–1183.
2. Bamji Z.D., Washington K.N., Akinboye E., Bakare O., Kanaan Y.M., Copeland R.L. Jr. Apoptotic Effects of Novel Dithiocarbamate Analogs of Emetine in Prostate Cancer Cell Lines // *Anticancer Research*. 2015. V. 35, № 9. P. 4723–4732.
3. Cvek B. Dithiocarbamate complexes with metals in cancer therapy // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2012. V. 12, № 12. P. 1173.
4. Ali I., Wani W.A., Saleema K., Hsieh M.-F. Design and synthesis of thalidomide based dithiocarbamate Cu(II), Ni(II) and Ru(III) complexes as anticancer agents // *Polyhedron*. 2013. V. 56. P. 134–143.
5. Malathy D., Vijayanthimala R. Synthesis, Characterization, antimicrobial and Cytotoxic Studies on transition metal complexes of pentamethylene dithiocarbamate and diamines // *Journal of Applied Chemistry*. 2015. V. 8, № 4. P. 52–59.
6. Mambaa S.M., Mishraa A.K., Mambaa B.B., Njobehb P.B., Duttonb M.F., Fosso-Kankeuc E. Spectral, thermal and in vitro antimicrobial studies of cyclohexylamine-N-dithiocarbamate transition metal complexes // *Spectrochimica Acta. A*. 2010. V. 77. P. 579–587.
7. Cunha L.M.G., Rubinger M.M.M., Oliveira M.R.L., Tavares E.C., Sabino J.R., Pacheco E.B.A.V., Visconte L.L.Y. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of bis(dithiocarbamate)zinc(II) complexes: A new class of vulcanization accelerators // *Inorganica Chimica Acta*. 2012. V. 383. P. 194–198.
8. Pavlovska G., Stafilov T., Čundeva K. Determination of iron in drinking water after its flotation concentration by two new dithiocarbamate collectors // *Journal of Environmental Science and Health. A*. 2015. V. 50, № 13. P. 1386–1392.
9. Химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 176–178.
10. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
11. Bridgewater A.J., Dever J.R., Sexton M.D. Mechanisms of Antioxidant Action. Part 2. Reactions of Zinc Bis-[OO-dialkyl(aryl)phosphorodithioates] and Related

- Compounds with Hydroperoxides // *J. Chem. Soc. Perkin Transactions 2*. 1980. № 7. P. 1006–1016.
12. Ларионов С.В. Синтез сульфидов металлов из молекулярных предшественников - комплексных соединений металлов с серосодержащими органическими лигандами в качестве анионов. // *Журн. неорган. химии*. 1993. Т.38, № 10. С.1616–1624.
13. Lewis E.A., McNaughter P.D., Yin Z. et al. In Situ Synthesis of PbS Nanocrystals in Polymer Thin Films from Lead(II) Xanthate and Dithiocarbamate Complexes: Evidence for Size and Morphology Control // *Chem. Mater.* 2015. V. 27, № 6. P. 2127–2136.
14. Ларионов С.В., Клевцова Р.Ф., Земскова С.М., Глинская Л.А. Координационные соединения диалкилдитиокарбаматов и алкилксантогенатов металлов с азотистыми гетероциклами - малотоксичные предшественники сульфидов металлов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1999. Т. 7, № 4. С. 451–462.
15. Larionov S.V. Metal complexes of 1,1-dithio ligands as molecular precursors for metal sulfides // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2001. V. 46, Suppl. 1. P. 71.
16. Ajibade P.A., Onwudiwe D.C. Optical and Structural Characterization of ZnS, CdS, and HgS Nanoparticles From N-Alkyl-N-Phenyl Dithiocarbamate Complexes // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2013. V. 43, № 1. P. 10–18.
17. Onwudiwe D.C., Strydom C.A., Oluwafemi O.S. Effect of some nitrogen donor ligands on the optical and structural properties of CdS nanoparticles // *Journal of Chemistry*. 2013. V. 37, № 3. P. 834–842.
18. Valarmathi P., Thirumaran S., Ragi P., Ciattini S. Synthesis and spectral studies on nitrogen donor adducts of bis(4-ethylpiperazinecarbodithioato-S,S')M(II) (M = Zn, Cd) and use of adducts of cadmium dithiocarbamate for the preparation of cadmium sulfide // *Journal of Coordination Chemistry*. 2011. V. 64, № 23. P. 4157–4167.
19. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Гембицкий П.А., Данилова Т.В., Маров И.Н., Евтикова Г.А. Гетероцепные полимерные сорбенты с дитиокарбаматной группой // *Журн. неорган. химии*. 1990. Т. 35, № 8. С. 1952–1958.

20. Ларионов С.В., Войтюк А.А., Мазалов Л.Н., Шпонько А.И., Юматов В.Д., Эренбург С.Б. Электронное строение анионов органических дитиокислот и их окислительно-восстановительные и электронодонорные свойства // Изв. АН СССР, сер. хим. 1981. № 5. С. 998–1002.
21. Мазалов Л.Н., Парыгина Г.К., Фомин Э.С., Бауск Н.В., Эренбург С.Б., Земскова С.М., Ларионов С.В. Рентгеноспектральное изучение природы электронных взаимодействий в дитиокарбаматах переходных металлов // Журн. структ. химии. 1998. Т. 39, № 6. С. 1121–1126.
22. Юрченко Э.Н., Хитрич Н.В., Парыгина Г.К., Присяжнюк А.И., Мазалов Л.Н. Исследование строения комплексов CoCl_2 с тетраметилтиурамдисульфидом // Изв. СО РАН. Сер. хим. 1988. № 4. С. 89–93.
23. Фомин Э.С., Мазалов Л.Н. Химическое состояние серы в дитиокарбамате кадмия // Журн. структ. химии. 2000. Т. 41, № 6. С. 1132–1136.
24. Haiduc I., Sowerby D.B., Lu Sh.-F. Stereochemical Aspects of Phosphor-1,1-dithiolato Metal Complexes (Dithiophosphates, Dithiophosphinates): Coordination Patterns, Molecular Structures and Supramolecular Associations-I // Polyhedron. 1995. V. 14, № 23–24. P. 3389–3472.
25. Ларин Г.М., Зверева Г.А., Минин В.В., Ракитин Ю.В. Реакции обмена серо-содержащими лигандами в системе медь(II) - никель(II) // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33, № 8. С. 2011–2014.
26. Торопова В.Ф., Гарифзянов А.Р., Панфилова И.Е., Савельева Н.И., Черкасов Р.А. Влияние заместителей на устойчивость комплексных соединений никеля(II) с дитиокислотами фосфора в двухфазной системе вода–органический растворитель // Журн. общей химии. 1984. Т. 54, № 10. С. 2200–2202.
27. Торопова В.Ф., Гарифзянов А.Р., Панфилова И.Е., Савельева Н.И., Черкасов Р.А. Влияние заместителей при атоме фосфора на эффективные константы распределения дитиофосфорных кислот в двухфазной системе вода–органический растворитель // Журн. общей химии. 1984. Т. 55, № 3. С. 677–680.
28. Торопова В.Ф., Черкасов Р.А., Савельева Н.И., Григорьева Л.А., Шергина И.В., Овчинников В.В., Пудовик А.Н. Изучение устойчивости комплексных соединений ионов серебра, никеля и кобальта с производными дитиокислот

- фосфора // Журн. общей химии. 1971. Т. 41, № 8. С. 1673–1676.
29. Штырлин Ю.Г., Гарифзянов А.Р., Торопова В.Ф. Кинетика восстановления меди(II) в комплексах с дитиокислотами фосфора. Стерические и гидрофобные эффекты заместителей // Журн. общей химии. 1987. Т. 57, № 9. С. 2008–2012.
30. Овчинников В.В., Галкин В.И., Гарифзянов А.Р., Торопова В.Ф., Черкасов Р.А. Комплексы никеля(II) и кобальта(II) с циклическими и ациклическими производными дитиокислот фосфора. Взаимосвязь устойчивости и строения // Журн. общей химии. 1984. Т. 55, № 2. С. 357–360.
31. Торопова В.Ф., Черкасов Р.А., Савельева Н.И., Горшкова В.Н., Пудовик А.Н. Полярографическое исследование комплексных соединений некоторых металлов с производными дитиокислот фосфора // Журн. общей химии. 1971. Т. 41, № 7. С. 1469–1472.
32. Сальников Ю.И., Сапрыкова З.А. Некоторые закономерности образования полиядерных и гетероядерных соединений в растворах // Коорд. химия. 1984. Т.10, № 7. С.887–892.
33. Якубов Х.М., Насонова Т.А., Зеленцов В.В. Трехъядерные карбоксилаты переходных металлов // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 11. С. 2857–2864.
34. Губин С.П. Химия кластеров – достижения и перспективы // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32, № 1. С. 3–11.
35. Lokaj J., Garaj J., Kettmann V., Vrábel V. The crystal structure of nickel(II) dimethyldithiocarbamate // Coll. Czech. Chem. Comm. 1980. V. 45. P. 2147–2151.
36. Bonamico M., Dessy G., Mariani C., Vaciano A., Zambonelli L. Structural Studies of Metal Dithiocarbamates. I. The Crystal and Molecular Structure of the α Form of Nickel Diethyldithiocarbamate // Acta Crystallogr. 1965. V. 19, Pt. 5. P. 619–626.
37. Khan M.N.I., Fackler J.P., Murray H.H., Heinrich D.D. Structure of the Beta Form of Bis(diethyldithiocarbamate)nickel(II) // Acta Crystallogr. 1987. V. C43. P. 1917–1919.
38. Selvaraju R., Panchanatheswaran K., Thiruvalluvar A., Parthasarathi V. Redetermination of Bis(N,N-diethyldithiocarbamate)nickel(II) // Acta Crystallogr. 1995. V. C51. P. 606–608.
39. Peyronel G., Pignedoli A. The Crystal and Molecular Structure of Nickel(II)

- Bis(N,N-di-*n*-propyldithiocarbamate) // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 23. P. 398–410.
40. Newman P.W.G., White A.H. Crystal Structure of Bis(NN-di-isopropyldithiocarbamato)nickel(II) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972. № 20. P. 2239–2243.
41. Старикова З.А., Шугам Е.А., Агре В.М., Обозненко Ю.В. Строение внутрикомплексных соединений со связями М-S. 7. Кристаллическая структура гексаметилендитиокарбамата Ni // *Кристаллография.* 1972. Т. 17, № 1. С. 111–116.
42. Cox M.J., Tiekink E.R.T. The crystal and molecular structures of some nickel(II)bis(*O*-alkyldithiocarbonate)s and nickel(II)bis(N,N-dialkyldithiocarbamate)s: an evaluation of the coordination potential of 1,1-dithiolate ligands in their nickel(II) complexes // *Z. Kristallogr.* 1999. V. 214. P. 242–250.
43. Gasparri G.F., Nardelli M., Villa A. The crystal and molecular structures of nickel bis(dithiocarbamate) // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 23. P. 384–391.
44. Lokaj J., Vrábel V., Kellö E. Structure of bis(di-*n*-butyldithiocarbamato)nickel(II) // *Chem. Zvesti.* 1984. V. 38. P. 313–320.
45. Raston C.L., White A.H. Crystal Structure of bis(N,N-diisobutyldithiocarbamato)nickel(II) // *Aust. J. Chem.* 1976. V. 29. P. 523–529.
46. Martin J.M., Newman P.W.G., Robinson B.W., White A.H. Crystal Structures of Bis-(N-methyl-N-phenyldithiocarbamato)nickel(II) and copper(II) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972. № 20. P. 2233–2238.
47. Sajjad A., Erum F., Masood S., Tahira B., Ahmed A.S., Saqib A., Saeed A. IR and thermal studies on Nickel(II) complexation with pyrrolidine dithiocarbamate in the presence of other competing ligands // *Journal of the Chemical Society of Pakistan.* 2012. V. 34, № 6. P. 1409–1415.
48. Kastalsky V., McConnell J.F. The Crystal and Molecular Structure of Bis(dimethyldithiophosphato)nickel(II), Ni[(CH₃O)₂PS₂]₂ // *Acta Crystallogr.* 1969. V. B25, Pt. 5. P. 909–915.
49. McConnell J.F., Kastalsky V. The Crystal Structure of Bis(diethyldithiophosphato)nickel(II), Ni[(C₂H₅O)₂PS₂]₂ // *Acta Crystallogr.* 1967. V. B22, Pt. 6. P. 853–859.
50. Иванов А.В., Ларссон А.-К., Родионова Н.А., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Структурная организация комплексов никеля(II) и меди(II) с O,O'-диалкилдитиофосфатными лигандами по данным РСА, ЭПР и

- ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 3. С. 423–436.
51. Hoskins B.F., Tiekink E.R.T. Structure of Bis(O,O'-diisopropylphosphorodithioato)nickel(II), $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$ // Acta Crystallogr. 1985. V. C41, Pt. 3. P. 322–324.
 52. Tas M., Yagan M., Bati H., Bati B., Büyükgüngör O. Synthesis and crystal structures of square-planar and mixed ligand octahedral nickel(II) O,O'-dicyclopentyl dithiophosphate complexes // Indian J. of Chem. 2008. V. 47A. P. 37–42.
 53. Tas M., Yagan M., Bati H., Bati B., Büyükgüngör O. Redetermination of bis(O,O'-dicyclohexylphosphorodithioato)nickel(II) // Acta Crystallogr. 2005. E61, № 9. P. 1684–1685.
 54. Srinivasan S., Ramalingama K., Rizzoli C. Synthesis, NMR and single crystal X-ray structural studies on planar NiS_4 and NiS_2PN chromophores: Steric and electronic effects // Polyhedron. 2012. V. 33. P. 60–66.
 55. Bonamico M., Dessy G., Mazzone G., Mugnoly A., Vaciago A., Zambonelli L. Penta-coordinazione del rame e dello zinco bivalenti nei dietilditiocarbammati di rame e di zinco // Atti Accad. naz. Linc. Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. e natur. 1963. V. 35. P. 338–347.
 56. Bonamico M., Mazzone G., Vaciago A., Zambonelli L. Structural Studies of Metal Dithiocarbamates. III. The Crystal and Molecular Structure of Zinc Diethyl-dithiocarbamate // Acta Crystallogr. 1965. V. 19, Pt. 6. P. 898–909.
 57. Звонкова З.В., Хваткина А.Н., Иванова Н.С. Кристаллические структуры диэтилдитиокарбаматов цинка и свинца // Кристаллография. 1967. Т. 12, № 6. С. 1065–1068.
 58. Sreehari N., Varghese B., Manoharan P.T. Crystal and Molecular Structure of Dimeric Bis[N,N-di-*n*-propyldithiocarbamato]zinc(II) and the Study of Exchange-Coupled Copper(II)-Copper(II) Pairs in Its Lattice // Inorg. Chem. 1990. V. 29, № 20. P. 4011–4015.
 59. Miyamae H., Ito M., Iwasaki H. The Structure of Zinc(II) N,N-Diisopropyl-dithiocarbamate {Bis[μ -(N,N-diisopropyl-dithiocarbamato- μ -S,S')-bis(N,N-diisopropyl-dithiocarbamato)-zinc(II)]} // Acta Crystallogr. 1979. V. B35. P. 1480–1482.
 60. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Герасименко А.В., Форшлинг В. Сравнитель-

- ное исследование структурной организации дитиокарбаматных комплексов цинка с лигандами диалкилзамещенного и циклического строения: получение, рентгеноструктурный анализ и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48, № 1. С. 52–61.
61. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Форшлинг В., Герасименко А.В. Структурное и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование кристаллического N,N-ди-изобутилдитиокарбаматного комплекса цинка: пример необычной структурной организации // Докл. Акад. наук. 2003. Т. 390, № 6. С. 777–782.
62. Агре В.М., Шугам Е.А. Строение внутрикомплексных соединений со связями M-S. Кристаллическая и молекулярная структура гексаметилендитиокарбамата цинка // Журн. структ. химии. 1972. Т. 13, № 4. С. 660–664.
63. Cox M.J., Tiekink E.R.T. Structural features of zinc(II) bis(O-alkyldithiocarbonate) and zinc(II) bis(N,N-dialkyldithiocarbamate) compounds // Z. Kristallogr. 1999. V. 214, № 3. P. 184–190.
64. Motevalli M., O'Brien P., Walsh J.R., Watson I.M. Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of asymmetric bis(dialkyldithiocarbamates) of zinc: potential precursors for ZnS deposition // Polyhedron. 1996. V. 15, № 16. P. 2801–2808.
65. Klug H.P. The Crystal Structure of Zinc Dimethyldithiocarbamate // Acta Crystallogr. 1966. V. 21, Pt. 4. P. 536–546.
66. Ramalingam K., Shawkataly O., Fun H.-K., Razak I.A. Redetermination of the crystal structure of bis{[μ_2 -(N,N'-dimethyldithiocarbamato-S,S')(N,N'-dimethyldithiocarbamato-S,S')zinc(II)]}, $\text{Zn}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_4$ // Z. Kristallogr. 1998. V. 213, № 2. P. 371–372.
67. Onwudiwe D.C., Ajibade P.A. Synthesis and characterization of metal complexes of N-alkyl-N-phenyl dithiocarbamates // Polyhedron. 2010. V. 29. P. 1431–1436.
68. Lawton S.L., Kokotailo G.T. The Crystal and Molecular Structures of Zinc and Cadmium O,O-Diisopropylphosphorodithioates // Inorg. Chem. 1969. V. 8, № 11. P. 2410–2421.
69. Иванов А.В., Форшлинг В., Критикос М., Анцуткин О.Н., Ларссон А.-К., Жуков Ф.А., Юсупов З.Ф. Структурная организация O,O'-дициклогексилдитиофосфатных комплексов цинка, никеля(II) и меди(II) по данным РСА, ЭПР

- и ЯМР (^{31}P , ^{13}C) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // Докл. Акад. наук. 2000. Т. 375, № 2. С. 195–200.
70. Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Larsson A.-C., Kritikos M., Forsling W. Polycrystalline and surface *O,O'*-dialkyldithiophosphate zinc(II) complexes: preparation, ^{31}P CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 315, № 1. P. 26–35.
71. Burn A.J., Smith G.W. The Structure of Basic Zinc *O,O'*-Dialkyl Phosphorodithioates // Chem. Comm. 1965. № 17. P. 394–396.
72. Jin Y., Chai Z., Wang Q. Study on Zinc *O,O'*-dialkyldithiophosphates Basic Double Salts // Shiyou Huagong. 1988. V. 17, № 4. P. 235–241.
73. Harrison Ph.G., Begley M.J., Kikabhai Th., Killeer F. Zinc(II) Bis(*O,O'*-dialkyldithiophosphates): Interaction with Small Nitrogen Bases. The Crystal and Molecular Structure of Hexakis(μ -*O,O'*-diethyldithiophosphato)- μ_4 -thio tetrazinc, $\text{Zn}_4[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_6\text{S}$ // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. № 5. P. 925–928.
74. Ito T., Igarashi T., Hagihara H. The Crystal Structure of Metal Diethyldithiophosphates I. Zinc Diethyldithiophosphate // Acta Crystallogr. 1969. V. B25, № 11. P. 2303–2309.
75. Domenicano A., Torelli L., Vaciago A., Zambonelli L. Structural Studies of Metal Dithiocarbamates. Part IV. The Crystal and Molecular Structure of Cadmium(II) NN-Diethyldithiocarbamate // J. Chem. Soc. (A). 1968. Pt. 2. P. 1351–1361.
76. Шугам Е.А., Агре В.М. Строение внутрикомплексных соединений со связями Me-S. 5. Кристаллическая и молекулярная структура диэтилдитиокарбамата кадмия // Кристаллография. 1968. Т. 13, № 2. С. 253–257.
77. Khan O.F.Z., O'Brien P. Synthesis, characterization, ^{113}Cd NMR and decomposition of some cadmium thiolates // Polyhedron. 1991. V. 10, № 3. P. 325–332.
78. Jian F.-F., Wang Z.-X., Bai Z.-P., You X.-Z., Fun H.-K. Structure of bis(dipropyldithiocarbamate) cadmium(II), $[\text{Cd}_2(\text{n-Pr}_2\text{dtc})_4]$ (dtc = dithiocarbamate) // J. Chem. Crystallogr. 1999. V. 29, № 2. P. 227–231.
79. Иванов А.В., Конзелко А.А., Герасименко А.В., Иванов М.А., Анцуткин О.А., Форшлинг В. Структурная организация дитиокарбаматных комплексов кадмия и меди(II) с лигандами диалкилзамещенного и циклического строе-

- ния: получение, РСА, ЭПР и мультядерная MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{113}Cd) спектроскопия // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50, № 11. С. 1827–1844.
80. Jian F.-F., Wang Z.-X., Fun H.-K., Bai Z.-P., You X.-Z. A binuclear cadmium(II) complex: bis[bis(N,N-diisopropyldithiocarbamato)cadmium(II)] // Acta Crystallogr. 1999. V. C55, Pt. 2. P. 174–176.
81. Cox M.J., Tiekink E.R.T. Structural characteristics of cadmium(II) bis(N,N-dialkyldithiocarbamate) compounds // Z. Kristallogr. 1999. V. 214, № 10. P. 670–676.
82. Casas J.S., Sánchez A., Bravo J., García-Fontán S., Castellano E.E., Jones M.M. Cadmium Coordination Chemistry Related to Chelate Therapy // Inorg. Chim. Acta. 1989. V. 158, № 1. PP. 119–126.
83. Глинская Л.А., Земскова С.М., Клевцова Р.Ф. Кристаллическая и молекулярная структура диизобутилдитиокарбамата кадмия(II) $\{\text{Cd}[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCS}_2]_2\}_2$ // Журн. структ. химии. 1999. Т. 40, № 6. С. 1206–1212.
84. Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Konzelko A.A., Ivanov M.A., Antzutkin O.N., Forsling W. Conformational isomerism of the binuclear N,N-pentamethylenedithiocarbamate cadmium(II) complex, $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$ on multinuclear (^{15}N , ^{113}Cd) CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction data // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359, № 12. P. 3855–3864.
85. Агре В.М., Шугам Е.А. Строение внутрикомплексных соединений со связями М-S. 8. Рентгеноструктурное исследование гексаметилендитиокарбамата кадмия // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 2. С. 303–308.
86. Thirumaran S., Srinivasan N., Sharma V., Gupta V.K., Rajnikant Crystal Structure of Bis(μ -4-methylpiperidine-1-carbodithioato-1:2 $k^3\text{S},\text{S}':\text{S}';2:1k^3\text{S},\text{S}':\text{S}'$)bis[(4-methylpiperidine-1-carbodi-thioato- $k^2\text{S},\text{S}'$)cadmium(II)] // X-ray Structure Analysis Online. 2012. V. 28. P. 21–22.
87. Иванов А.В., Лосева О.В., Иванов М.А., Конфедератов В.А., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Кристаллические диалкилдитиофосфатные комплексы кадмия: получение и структурная организация (по данным мультядерной ^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd MAS ЯМР спектроскопии и РСА) // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 10. С. 1697–1704.
88. Casas J.S., Castiñeiras A., Garcia-Tasende M.S., Sánchez A., Sordo J., Vázquez-

- López E.M. The X-Ray crystal structure of bis(dicyclohexyldithiophosphato)cadmium(II) // *Polyhedron*. 1995. V. 14, № 15–16. P. 2055–2058.
89. Иванов А.В., Анцуткин О.Н., Форшлинг В., Родионова Н.А. ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd) спектральное исследование кристаллических дитиофосфатных комплексов кадмия биядерного строения // *Коорд. химия*. 2003. Т. 29, № 5. С. 323–329.
90. Ito T., Otake M. Linear-Chain Structure of Bis(O,O'-dimethyldithiophosphato)cadmium(II) // *Acta Crystallogr.* 1996. V. C52, № 12. P. 3024–3025.
91. Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N., Forsling W. The unique alternation of conformationally different ('chair' – 'saddle') eight-membered metallocycles $[\text{Cd}_2\text{S}_4\text{P}_2]$ in the chains of cadmium dialkyldithiophosphates: ^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // *Inorg. Chim. Acta*. 2005. V. 358. P. 2585–2594.
92. Иванов А.В., Анцуткин О.Н., Форшлинг В., Бострём Д., Ёин Егао, Родионова Н.А. Структурная организация и спектральные свойства О,О'-ди-изобутилдитиофосфатных комплексов кадмия и никеля(II) по данным РСА и ЯМР (^{13}C , ^{31}P , ^{113}Cd) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // *Докл. Акад. наук*. 2002. Т. 387, № 4. С. 500–505.
93. Ye-Gao Yin., Forsling W., Boström D., Antzutkin O.N., Lindberg M., Ivanov A.V. Polymeric Structure and Solid NMR Spectra Of Cadmium(II) Dialkyldithiophosphates (Alkyl = Propyl, Butyl, Isopropyl and Isobutyl) // *Chin. J. Chem.* 2003. V. 21, № 3. P. 291–295.
94. Cox M.J., Tiekink E.R.T. Structural diversity in mercury(II) bis (N,N-dialkyldithiocarbamate) compounds: an example of the importance of considering crystal structure when rationalising molecular structure // *Z. Kristallogr.* 1999. V. 214, № 9. P. 571–579.
95. Onwudiwe D.C., Ajibade P.A. Synthesis and Crystal Structure of Bis(N-alkyl-N-phenyldithiocarbamato)mercury(II) // *J. Chem. Crystallogr.* 2011. V. 41. P. 980–985.
96. Ito M., Iwasaki H. The Structure of the Monomeric Form of Mercury(II) N,N-Diisopropyldithiocarbamate [Bis(N,N-diisopropyldithiocarbamato)mercury(II)] // *Acta Crystallogr.* 1979. V. B35. P. 2720–2721.
97. Cox M.J., Tiekink E.R.T. Structural variations in the mercury(II) bis(1,1-di-

- thiolate)s: the crystal and molecular structure of $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$ // *Z. Kristallogr.* 1997. V. 212, № 7. P. 542–544.
98. Healy P.C., White A.H. Crystal Structure of Bis(N,N-diethyldithiocarbamato)mercury(II) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973. P. 284–287.
99. Iwasaki H. The Crystal Structures of Dimeric and Monomeric Forms of Mercury(II) N,N-Diethyldithiocarbamate, $\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ and $\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ // *Acta Crystallogr.* 1973. V. B29. P. 2115–2124.
100. Иванов А.В., Корнеева Е.В., Буквецкий Б.В., Горян А.С., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Структурная организация дитиокарбаматных комплексов ртути(II) и меди(II) по данным ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа // *Коорд. химия.* 2008. Т. 34, № 1. С. 61–72.
101. Chien C., Cheung S.K. A crystallographic and spectroscopic study of mercury(II) dithiocarbamate // *Can. J. Chem.* 1981. V. 59, № 18. P. 2746–2749.
102. Mehrotra R.C., Srivastava G., Chauhan B.P.C. Dialkyldithiophosphate derivatives of non-transition elements // *Coordination Chem. Rev.* 1984. V. 55. P. 207–259.
103. Bond A., Colton R., Dakternieks D., Dillon M.L., Hauenstein J., Moir J.E. Phosphorus-31, Cadmium-113 and Mercury-199 N.M.R. Studies on Dithiolate Complexes of Cadmium and Mercury and Their Phosphine Adducts // *Aust. J. Chem.* 1981. V. 34. P. 1393–1400.
104. Watanabe Y. Disordered Structure of Mercury Diethyldithiophosphate // *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* 1980. V. 74, № 4. P. 150–157.
105. Lawton S. L. The Crystal and Molecular Structure of the Polymeric Complex Mercuric O,O`-Diisopropylphosphorodithioate, $\text{Hg}[(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2]_2$ // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10, № 2. P. 328–335.
106. Casas J.S., Castellano E.E., Ellena J., Haiduc I., Sanches A., Sordo J. The crystal and molecular structure of mercury(II) bis(isopropyl)dithiophosphate, $\text{Hg}[\text{S}_2\text{P}(\text{OPr}^i)_2]_2$, revisited: new comments about its supramolecular self-organization // *J. Chem. Crystallogr.* 1999. V. 29, № 7. P. 831–836.
107. Hatfield W.E., Singh P., Nepveu F. Structure and Magnetic Properties of Bis(N,N-diisopropyldithiocarbamato)copper(II) // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29, № 21. P. 4214–4217.

108. Iwasaki H., Kobayashi K. Structure of Bis(N,N-diisopropyldithiocarbamato)copper(II) // *Acta Crystallogr.* 1980. V. 36, Pt. 7. P. 1655–1657.
109. Newman P.W.G., Raston C.L., White A.H. Crystal Structures of Bis(pyrrolidonecarbodithioato)-nickel(II) and -copper(II) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973. № 13. P. 1332–1335.
110. Radha A., Seshasayee M., Aravamudan G. Structures of Bis(piperidine-1-dithiocarbamato)nickel(II) and Bis(piperidine-1-dithiocarbamato)copper(II) // *Acta Crystallogr.* 1988. V. C44. P. 1378–1381.
111. Boyd P.D.W., Mitra S., Raston C.L., Rowbottom G.L., White A.H. Magnetic and Structural Studies on Copper(II) Dialkyldithiocarbamates // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981. № 1. P. 13–22.
112. Bonamico M., Dessy G., Mugnoli A., Vaciago A., Zambonelli L. Structural Studies of Metal Dithiocarbamates. II. The Crystal and Molecular Structure of Copper Diethyldithiocarbamate // *Acta Crystallogr.* 1965. V. 19, Pt. 6. P. 886–897.
103. O'Connor B.H., Maslen E.N. A second analysis of the crystal structure of copper(II) diethyldithiocarbamate // *Acta Crystallogr.* 1966. V. 21. P. 829–830.
114. Peyronel G., Pignedoli A., Antolini L. The Refined and Molecular Structure of Copper(II) Bis-(N,N'-di-n-propyldithiocarbamate) // *Acta Crystallogr.* 1972. V. 28. P. 3596–3600.
115. Einstein F.W.B., Field J. S. Copper(II) Bis-(N,N-dimethyldithiocarbamate) // *Acta Crystallogr.* 1974. V. B30, Pt. 12. P. 2928–2930.
116. Гарифзянов А.Р., Торопова В.Ф., Штырлин Ю.Г., Новикова Т.Л. Кинетика восстановления Cu(II) в комплексах с дитиокислотами фосфора. Влияние электронодонорных свойств заместителей и природы растворителя // *Журн. общей химии.* 1988. Т. 58, № 11. С. 2572–2577.
117. Кузьмин В.И., Логутенко О.А., Холькин А.И., Ерастов А.Ю. Исследование окислительно-восстановительных реакций в неводных растворах ди(2-этилгексил)дитиофосфата меди(II) // *Журн. неорган. химии.* 1986. Т. 31, № 10. С. 2613–2616.
118. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Зубенко А.И., Кобыляшный В.П., Розенфельд А.Л. Электронное строение дитиофосфатов некоторых переходных

- металлов // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243, № 2. С. 378–380.
119. Tian Y.P., Duan C.Y., Lu Z.L., You X.Z., Fun H.K., Yip B.C. Synthesis and Spectral Studies of Some New Palladium(II) and Platinum(II) Dithio Complexes: the Novel Crystal Structure of the Palladium(II) Dithiocarbamate Complex // Polyhedron. 1996. V. 15, № 9. P. 1495–1502.
120. Fregona D., Tenconi S., Faraglia G., Sitran S. Functionalized dithioester and dithiocarbamate complexes of platinum(II) halides // Polyhedron. 1997. V. 16, № 21. P. 3795–3805.
121. Scarcia V., Furlani A., Fregona D., Faraglia G., Sitran S. Palladium and platinum dithiocarbamate complexes containing mono- and diamines // Polyhedron. 1999. V. 18, № 22. P. 2827–2837.
122. Gianini M., Caseri W.R., Gramlich V., Suter U.W. Synthesis and characterization of liquid platinum compounds // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 299, № 2. P. 199–208.
123. Ткачев В.В., Атовмян Л.О. Кристаллическая и молекулярная структура бис-(О,О'-диизопропилдитиофосфато)платины(II) // Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 2. С. 215–217.
124. Иванов А.В., Луценко И.А., Иванов М.А., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н. Синтез, структура и мультаядерная (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) MAS ЯМР спектроскопия кристаллических О,О'-диалкилдитиофосфатных комплексов платины(II) // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 8. С. 591–600.
125. Akerstrom S. The N,N-Dialkyldithiocarbamates of the Univalent Coinage Metals // Arkiv for Kemi. 1959. V. 14. P. 387–401.
126. Jiang Y., Alvarez S., Hoffmann R. Binuclear and Polymeric Gold(I) Complexes // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 749–757.
127. Hesse R., Jennische P. The Crystal and Molecular Structure of the Gold(I) Dipropyldithiocarbamate Dimer // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 3855–3864.
128. Farrell F.J., Spiro T.G. Raman Study of Metal-Meal Bonding in Gold(I) Diisobutyldithiocarbamate // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 1606–1610.
129. Mansour M.A., Connick W.B., Lachicotte R.J., Gysling H.J., Eisenberg R. Linear chain Au(I) dimer compounds as environmental sensors: A luminescent switch for the detection of volatile organic compounds // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V.

- 120, № 6. P. 1329–1330.
130. Tzeng B.C., Liu W.H., Liao J.H., Lee G.H., Peng S.M. Self-Assembly of Gold(I) Compounds with (Aza-15-crown-5)dithiocarbamate and 2-Mercapto-4-methyl-5-thiazoleacetic Acid // *Crystal Growth and Design*. 2004. V. 4, № 3. P. 573–577.
131. Miller J.B., Burmeister J.L. The Synthesis of Dialkyldithiocarbamatogold (I) Dimers // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1985. V. 15. P. 223–233.
132. Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68, № 3. P. 441–451.
133. Pauling L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals, Cornell Univ. Press, London, 1960. 644 p.
134. Bondi A. Van der Waals volumes and radii of metals in covalent compounds // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70, № 9. P. 3006–3007.
135. Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Oxford. – Pergamon Press. 1967. V. 2. 1446 p.
136. Heinrich D.D., Wang J.C., Fackler J.P. Structure of $\text{Au}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, Bis(diethyldithiocarbamato)digold(I) // *Acta Crystallogr.* 1990. C46. P. 1444–1447.
137. Bishop P., Marsh P., Brisdon A.K., Brisdon B.J., Mahon M.F. X-Ray crystallographic and extended X-ray absorption fine structure studies of gold(I) complexes containing weak intermolecular interactions // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998. P. 675–682.
138. Lawton S.J., Rohrbaugh W.J., Kokotailo G.T. The Crystal structure of catena-Bis{ μ -(O,O'-diisopropyldithiophosphato)-digold(I)} (Au-Au), {[Au(i-C₃H₇O)₂PS₂]₂]_n, a Polymeric Complex Containing Weak Gold-Gold Interactions // *Inorg. Chem.* 1972. V. 11, № 9. P. 2227–2233.
139. Ivanov A.V., Korneeva E.V., Lutsenko I.A., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N., Larsson A.-C., Sergienko V.I. A fixation mode of gold from solutions using heterogeneous reaction of cadmium dicyclohexyl dithiophosphate with $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Structural and (¹³C, ³¹P) CP/MAS NMR studies and thermal behaviour of crystalline polymeric gold(I) dicyclohexyl dithiophosphate and bis(dicyclohexylthiophosphoryl) disulphide // *J. Mol. Struct.* 2013. V. 1034. P. 152–161.
140. Beurskens P.T., Cras J.A., van der Linden J.G.M. Preparation, Structure, and

- Properties of Bis(N,N-di-n-butylthiocarbamate)gold(III) Bromide and Bis(N,N-di-n-butylthiocarbamate)gold(III) Tetrabromoaurate(III) // *Inorg. Chem.* 1970. V. 9, № 3. P. 475–479.
141. Beurskens P.T., Blaauw H.J.A., Cras J.A., Steggerda J.J. Preparation, Structure, and Properties of Bis(N,N-di-n-butylthiocarbamate)gold(III) Dihaloaurate(I) // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7, № 4. P. 805–810.
142. Афанасьева В.А., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Миронов И.В. Вторичные взаимодействия в кристаллической структуре смешанновалентного 5,7,12,14-тетраметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,6,11,13-тетраенатозолото(III) дибромоаурита(I) // *Коорд. химия.* 2011. Т. 37, № 5. С. 323–330.
143. Buckley R.W., Healy P.C., Loughlin W.A. Reduction of $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_4]$ to $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_2]$ with sodium acetylacetonate // *Aust. J. Chem.* 1997. V. 50, № 7. P. 775–778.
144. Braunstein P.B., Clark R.J.H. The preparation, properties, and vibrational spectra of complexes containing the AuCl_2^- , AuBr_2^- , and AuI_2^- ions // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973. № 17. P. 1845–1848.
145. Jennische P., Hesse R. The Crystal Structure of Thallium(I) Dimethylthiocarbamate // *Acta Chem. Scand.* 1973. V. 27, № 9. P. 3531–3544.
146. Pritzkow H., Jennische P. Molecular Packing and Metal Coordination in the Crystal Structure of Thallium(I) Diethylthiocarbamate // *Acta Chem. Scand.* 1975. V. A29, № 1. P. 60–70.
147. Nilson L., Hesse R. The Crystal Structure of Thallium(I) Dipropylthiocarbamate // *Acta Chem. Scand.* 1963. V. 23, № 6. P. 1951–1965.
148. Jennische P., Olin Å., Hesse R. The Crystal Structure of Thallium(I) Diisopropylthiocarbamate // *Acta Chem. Scand.* 1972. V. 26, № 7. P. 2799–2812.
149. Elfving E., Anacker-Eickhoff H., Jennische P., Hesse R. The Crystal Structure of Thallium(I) Dibutylthiocarbamate // *Acta Chem. Scand.* 1976. V. A30, № 5. P. 335–339.
150. Anacker-Eickhoff H., Jennische P., Hesse R. The Crystal Structure of Thallium(I) Diisobutylthiocarbamate // *Acta Chem. Scand.* 1975. V. A29, № 1. P. 51–59.
151. Иванов А.В., Бредюк О.А., Герасименко А.В., Луценко И.А., Анцуткин

- О.Н., Форшлинг В. Структура полиядерных диалкилдитиокарбаматных комплексов таллия(I) и меди-таллия(I) по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии, ЭПР и РСА // Коорд. химия. 2006. Т. 32, № 5. С. 554–564.
152. Иванов А.В., Конфедератов В.А., Герасименко А.В., Ларссон А.-К. Синтез, структура и MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) полимерного О,О'-ди-изо-пропилдитиофосфата таллия(I), $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_2\}]_n$ // Коорд. химия. 2009. Т. 35, № 11. С. 867–873.
153. Liu X., Hong X., Jin Z., Zang S., Song Y. Synthesis and Crystal Structure of $\text{Tl}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]$ // Rare metals. 1998. V. 17, № 3. P. 232–237.
154. Соложенкин П.М., Иванов А.В., Мухаммад Зафар Хамкар, Кляшторный В.Б. ЭПР спектроскопическое исследование магнитноразбавленных бис-(диметил-, диэтил- и дибутилдитиокарбамато)меди(II) // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 11. С. 2711–2717.
155. Иванов А.В., Соложенкин П.М., Мухаммад Зафар Хамкар. Исследование магнитноразбавленных бис-(диалкилдитиокарбаматов) меди(II) в структурно-неоднородных системах методом спектроскопии ЭПР // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297, № 4. С. 878–883.
156. Иванов А.В., Соложенкин П.М., Мухаммад Зафар Хамкар. Лабильность геометрии ближайшего окружения комплексообразователя в магнитноразбавленном бис-(дибутилдитиокарбамате) меди(II) по данным спектроскопии ЭПР // Коорд. химия. 1988. Т. 14, № 6. С. 754–762.
157. Иванов А.В., Соложенкин П.М., Мухаммад Зафар Хамкар. Структура и лабильность геометрии ближайшего окружения комплексообразователя в магнитноразбавленных комплексах меди(II) с циклическими дитиокарбаматными лигандами по данным спектроскопии ЭПР // Коорд. химия. 1989. Т. 15, № 9. С. 1223–1232.
158. Иванов А.В., Соложенкин П.М. Структурная организация магнитноразбавленных дитиокарбаматных комплексов меди(II) по данным спектроскопии ЭПР // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311, № 2. С. 392–397.
159. Иванов А.В. Структура магнитноразбавленных дитиокарбаматных комплексов меди(II) в структурно-неоднородных системах по данным ЭПР // Ко-

- орд. химия. 1991. Т. 17, № 3. С. 382–389.
160. Иванов А.В., Соложенкин П.М. Исследование зависимости параметров ЭПР магнитноразбавленных дитиокарбаматных комплексов меди(II) от температуры // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35, № 6. С. 1537–1541.
161. Pettersson R., Vanngard T. Electron spin resonance of Cu(II) and Ag(II) dithiocarbamates // *Acta. Chem. Scand.* 1961. B. 17. № 21. S. 249–259.
162. Weeks M.J., Fackler J.P. Single-Crystal Electron Paramagnetic Resonance Studies of Copper Diethyldithiocarbamate // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. № 12. P. 2548–2553.
163. Иванов А.В., Соложенкин П.М., Копица Н.И. Сверхтонкая структура от атомов таллия в ЭПР спектрах бис-(диалкилдитиокарбаматов) меди(II) // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287, № 6. С. 1410–1414.
164. Иванов А.В., Соложенкин П.М., Овчинников И.В., Швенглер Ф.А. ЭПР спектроскопическое исследование комплексов меди(II), магнитноразбавленных таллием(I), с диалкилдитиокарбаматными и алкилксантогенатными лигандами // Коорд. химия. 1987. Т. 13, № 7. С. 892–898.
165. Иванов А.В., Соложенкин П.М., Кляшторный В.Б. Состав и строение медно-таллиевых гетерополиядерных комплексов в магнитноразбавленной системе медь(II)-таллий(I)-диэтилдитиокарбамат-ион по данным ЭПР // Коорд. химия. 1990. Т. 16, В. 9. С. 1240–1246.
166. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. ЭПР в растворах диэтилдитиофосфата двухвалентной меди // Журн. структ. химии. 1965. Т. 6, № 5. С. 773–775.
167. Gregson A.K., Mitra S. Magnetic susceptibility, Anisotropy and ESR Studies on Some Copper Dialkyldithiocarbamates // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. № 8. P. 3696–3703.
168. Химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л. Кнунянц/ М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. 623 с.
169. Glossary of terms used in Physical Organic Chemistry (IUPAC Recommendation 1994). <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/gtpoc/H.html>
170. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М: Мир, 1971. 592 с.
171. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф. Влияние обмена лигандов на спектры ЭПР

- комплекса диэтилдитиокарбамата Cu(II) // Журн. структ. химии. 1971. Т. 12, № 4. С. 601–608.
172. Соложенкин П.М., Ануфриенко В.Ф., Копиця Н.И., Полубояров В.А., Швенглер Ф.А., Иванов А.В. Об образовании аддуктов *бис*-(диэтилдитиокарбамата) меди (II) // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274, № 6. С. 1420–1422.
173. Соложенкин П.М., Иванов А.В., Копиця Н.И., Швенглер Ф.А. Взаимодействие *бис*-хелатных комплексов меди (II) с некоторыми донорными основаниями // Докл. АН Тадж. ССР. 1983. Т. 26, № 10. С. 633–636.
174. Маров И.Н., Жуков В.В., Калиниченко Н.Б., Петрухин О.М., Ермаков А.Н. Исследование методом ЭПР смешанных комплексов меди(II) и их аддуктов с основаниями // Коорд. химия. 1975. Т. 1, № 1. С. 50–58.
175. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Огородников В.Д. Изучение аддуктов плоских комплексов меди методом ЭПР // Журн. структ. химии. 1973. Т. 14, № 6. С. 994–1002.
176. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф. Исследование взаимодействий *бис*-хелатов меди (II) с электродонорными основаниями методами ЭПР и ЯМР // Журн. структ. химии. 1975. Т. 16, № 6. С. 1082–1096.
177. Петрухин О.М., Маров И.Н., Жуков В.В., Дубров Ю.Н., Ермаков А.Н. Исследование взаимодействия хелатов меди(II) с основаниями методом электронного парамагнитного резонанса // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17, № 7. С. 1876–1885.
178. Corden B.J., Rieger Ph.H. Electron Spin Resonance Study of the Kinetics and Equilibrium of Adduct Formation by Copper(II) Dibutyldithiocarbamate with Nitrogen Bases // Inorg. Chem. 1971. V. 10, № 2. P. 263–272.
179. Yordanov N.D., Shopov D. EPR Studies of Dithiophosphate and Dithiocarbamate Complexes. III. Influence of Axial Ligands on the Structure of Copper(II) Complexes // Inorg. Chim. Acta. 1971. V. 5, №. 4. P. 679–682.
180. Yordanov N.D., Shopov D. Effect of Adduct Formation and Self-association on Electron Spin Resonance Spectra and Electronic Structure of Copper(II) Diethyldithiocarbamate and Di-isopropyl Dithiophosphate // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. №. 10. P. 883–886.

181. Мазалов Л.Н., Бауск Н.В., Эренбург С.Б., Ларионов С.В. Рентгеноспектральное изучение строения хелатных дитиокарбаматных комплексов металлов в растворах // Журн. структ. химии. 2001. Т. 42, № 5. С. 936–947.
182. Берус Е.И., Ануфриенко В.Ф., Молин Ю.Н., Шкляев А.А. Исследование методом я.м.р. аддуктов комплексов меди с пиридином // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200, № 5. С. 1129–1131.
183. Ларин Г.М., Мусаев З.М., Ходжаев О.Ф. Исследование методом ЭПР взаимодействия некоторых плоско-квадратных соединений меди (II) с электронодонорными основаниями // Коорд. химия. 1985. Т. 11, № 7. С. 884–888.
184. Ларин Г.М., Колосов В.А., Панова Г.В., Викулова Н.К. Влияние искажений плоскости металлоцикла в хелатных комплексных соединениях меди(II) на параметры спектров ЭПР // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18, № 10. С. 2868–2869.
185. Mootz D., Wussow H.-G. Crystal structures of pyridine trihydrate // J. Chem. Phys. 1981. V. 75, № 3. P. 1517–1522.
186. Иванов В.А., Соложенкин П.М., Кляшторный В.Б. ЭПР тетраэдрических аддуктов *бис*-(диметилдитиокарбамато)меди(II) // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319, № 2. С. 403–407.
187. Иванов А.В. ЭПР спектроскопическое исследование тетраэдрических аддуктов магниторастворенных диметил- и диэтилдитиокарбаматных комплексов меди(II) // Коорд. химия. 1992. Т. 18, № 6. С. 627–635.
188. Иванов В.А., Кляшторный В.Б. ЭПР и строение тетраэдрических и тригонально-бипирамидальных аддуктов *бис*-(диметил- и диэтилдитиокарбамато)меди(II) // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37, № 7. С. 1597–1604.
189. Соложенкин П.М., Иванов А.В., Копица Н.И., Кляшторный В.Б. ЭПР тетраэдрических аддуктов *бис*-(диэтилдитиокарбамата) меди(II) с азотсодержащими донорными основаниями // Коорд. химия. 1987. Т. 13, № 6. С. 743–747.
190. Иванов А.В., Заева А.С., Герасименко А.В., Форшлинг В. Синтез, структурное и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование аддуктов диэтилдитиокарбаматного комплекса цинка с диалкиламинами: проявление конформационной изомерии // Докл. Акад. наук. 2005. Т. 404, № 4. С. 505–509.
191. Иванов А.В., Заева А.С., Новикова Е.В., Герасименко А.В., Форшлинг В.

- Аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с дибутил- и ди-*изо*-бутиламинол: синтез, строение, ЭПР и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральные свойства // Коорд. химия. 2007. Т. 33, Т. 4. С. 243–253.
192. Иванов А.В., Луценко И.А., Форшлинг В. Сравнительное исследование строения *бис*-(диметилдитиокарбамато)пиридинцинка и -меди(II) и их форм, сольватированных бензолом, по данным ЭПР и ЯМР (^{13}C , ^{15}N)-спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 1. С. 60–66.
193. Иванов А.В., Соложенкин П.М., Митрофанова В.И. Аддуктообразование в твердой фазе медно-цинковых гетеробиядерных комплексов состава $\text{CuZn}(\text{Dtc})_4$ на основе циклических дитиокарбаматных лигандов с пиридином по данным спектроскопии ЭПР и стехиометрических исследований // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42, № 2. С. 256–259.
194. Ivanov A.V., Mitrofanova V.I., Kritikos M., Antzutkin O.N. Rotation isomers of bis(diethyldithiocarbamato)zinc(II) adduct with pyridine, $\text{Zn}(\text{EDtc})_2 \cdot \text{Py}$: ESR, ^{13}C and ^{15}N CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // Polyhedron. 1999. V. 18, № 15. P. 2069–2078.
195. Ivanov A.V., Antzutkin O.N. Isomorphism of bis(diethyldithiocarbamato) zinc(II) adduct with pyridine, $[\text{Zn}(\text{Py})(\text{EDtc})_2]$: hysteresis in the reaction of the adduct formation // Polyhedron. 2002. V. 21, № 27–28. P. 2727–2731.
196. Malik M.A., Motevalli M., O'Brien P.O., Walsh J.R. An Unusual Coordination Mode in a Bis(dialkyldithiocarbamato)zinc(II) Adduct with *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine: X-ray Crystal Structures of $2[\text{Me}^i\text{PrNCS}_2]_2\text{Zn} \cdot \text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ and $[\text{Me}^i\text{PrNCS}_2]_2\text{Zn} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 1263–1264.
197. Fraser K.A., Harding M.M. The Structure of Bis-(*N,N*-dimethyldithiocarbamato) pyridinezinc // Acta Cryst. 1967. V. 22, № 1. P. 75–81.
198. Иванов А.В., Форшлинг В., Критикос М., Анцуткин О.Н., Новикова Е.В. Аддуктообразование диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с морфолином: кристаллические и молекулярные структуры, ЭПР и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // Докл. Акад. наук. 1999. Т. 369, № 1. С. 64–69.

199. Ivanov A.V., Kritikos M., Antzutkin O.N., Forsling W. The structural reorganization of bis(diethyldithiocarbamate)morpholine-zinc(II) and -copper(II) in the course of solid-state solvation with morpholine and benzene molecules studied by ESR, solid-state ^{13}C and ^{15}N CP/MAS NMR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction // *Inorg. Chim. Acta*. 2001. V. 321, № 1–2. P. 63–74.
200. Иванов А.В., Новикова Е.В., Лескова С.А., Форшлинг В. Аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с гексаметиленимином: получение, ЭПР, ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // *Журн. неорган. химии*. 2004. Т. 49, № 1. С. 100–106.
201. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Земскова С.М., Ларионов С.В. Кристаллическая и молекулярная структура разнолигандного комплекса $\text{Zn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Phen}$ // *Журн. структ. химии*. 1999. Т.40, № 1. С. 77–84.
202. Земскова С.М., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Громилов С.А., Дурасов В.Б., Надолинный В.А., Ларионов С.В. Летучие комплексы $\text{ZnPhen}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$, $\text{MnPhen}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ и фаза $\text{MnZn}_2\text{Phen}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_6$: термические свойства, кристаллическая и молекулярная структура двух модификаций $\text{ZnPhen}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ // *Журн. структ. химии*. 1995. Т. 36, №3. С. 528–540.
203. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Земскова С.М., Ларионов С.В. Кристаллическая и молекулярная структура летучего разнолигандного комплекса $\text{Zn}(\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2)_2\text{Phen}$ // *Журн. структ. химии*. 1999. Т.40, № 1. С. 70–76.
204. Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Берус Е.И., Земскова С.М., Ларионов С.В. Кристаллические и молекулярные структуры комплексов ди-*n*-пропилдитиокарбамата цинка(II) с 2,2'-бипиридилем и 1,10-фенантролином // *Журн. структ. химии*. 1998. Т. 39, № 4. С. 688–697.
205. Берус Е.И., Земскова С.М., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д., Мажара А.П., Ларионов С.В. Разнолигандные комплексные соединения дипропилдитиокарбамата цинка(II) с 1,10-фенантролином, 2,2'- и 4,4'-бипиридилем // *Журн. неорган. химии*. 1998. Т. 43, № 11. С. 1847–1851.
206. Thirumaran S., Ramalingam K., Vocelli G., Cantoni A. Electron density distribution studies on ZnS_4N_2 chromophore in solution and solid phases: XPS and cyclic voltammetric studies on 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine adducts of

- bis(piperidinecarbodithioato-S,S')zinc(II). Single crystal X-ray structure of (2,2'-bipyridine)bis(piperidinecarbodithioato-S,S')zinc(II) // Polyhedron. 1999. V. 18, № 7. P. 925–930.
207. Земскова С.М., Оглезнева И.М., Федотов М.А., Глухих Л.К., Ларионов С.В. Изучение разнолигандных комплексов диэтилдитиокарбаматов цинка(II), кадмия(II) и ртути(II) с азотсодержащими гетероциклами методами ИК- и ЯМР-спектроскопии // Изв. Сиб. отд. АН СССР. 1990. № 5. С. 89–93.
208. Земскова С.М., Прашад Г., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Дурасов В.Б., Ткачев С.В., Громилов С.А., Ларионов С.В. Летучие разнолигандные комплексы бис(диизобутилдитиокарбамато)кадмия с 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридиллом и 4,4'-бипиридиллом. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса $\text{Cd}[(\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43, № 10. С. 1644–1650.
209. Земскова С.М., Глинская Л.А., Дурасов В.Б., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. Разнолигандные комплексы диэтилдитиокарбаматов цинка(II) и кадмия(II) с 2,2'-бипиридиллом и 4,4'-бипиридиллом: синтез, структура, термические свойства // Журн. структ. химии. 1993. Т. 34, № 5. С. 157–166.
210. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Берус Е.И., Ларионов С.В. Монодентатная и бидентатно-мостиковая функции 4,4'-бипиридина в кристаллических структурах комплексов $[\text{Zn}(4,4'\text{-Bipy})\{(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NCS}_2\}_2]$ и $[\text{Zn}_2(4,4'\text{-Bipy})\{(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NCS}_2\}_4]$ // Журн. структ. химии. 2001. Т. 42, № 4. С. 766–775.
211. Земскова С.М., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура и термические свойства диэтилдитиокарбаматов цинка и кадмия с имидазолом, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_2\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)$ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_2\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)$ // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38, № 3. С. 433–437.
212. Глинская Л.А., Земскова С.М., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. Клатрат бис(диэтилдитиокарбамато)(имидазол)цинка с бензолом. Кристаллическая и молекулярная структура соединения $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2]_2\text{Zn}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4) \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ // Журн. структ. химии. 1996. Т. 37, № 1. С. 176–181.
213. Ларионов С.В., Клевцова Р.Ф., Щукин В.Г., Глинская Л.А., Земскова С.М. Разнолигандные комплексы диизопропилдитиокарбамата Zn(II) с 1,10-

- фенантролином и 4,4'-бипиридином. Кристаллическая и молекулярная структура клатратного соединения $Zn_2(4,4'\text{-Bipy})(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NCS}_2)_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ // Коорд. химия. 1999. Т. 25, № 10. С. 743–749.
214. Иванов А.В., Критикос М., Анцуткин О.Н., Форшлинг В., Лунд А., Луценко И.А. Клатраты *бис*-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинка(II) и -меди(II) состава $M(\text{Edtc})_2\text{Py} \cdot nL$ ($L = \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3; n = 1, 0.5$): молекулярные и кристаллические структуры, ЭПР- и ЯМР- ($^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$) спектры высокого разрешения в твердой фазе // Коорд. химия. 1999. Т. 25, № 8. С. 583–596.
215. Иванов А.В., Критикос М., Анцуткин О.Н., Лунд А. Строение, ЭПР и $^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$ ЯМР клатратов *бис*-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинка(II) и -меди(II) с 1,2-дихлорэтаном // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44, № 10. С. 1689–1698.
216. Иванов А.В., Критикос М., Анцуткин О.Н., Лунд А., Митрофанова В.И. Клатратообразование *бис*-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинка(II) и -меди(II) с пиридином: молекулярная структура, ЭПР, ЯМР-спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе на ядрах ^{13}C и ^{15}N // Коорд. химия. 1998. Т. 24, № 9. С. 689–699.
217. Иванов А.В., Форшлинг В., Анцуткин О.Н., Новикова Е.В. Аддукты диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиперидином $[\text{M}(\text{Pip})(\text{Edtc})_2]$ и их сольватированные формы состава $[\text{M}(\text{Pip})(\text{Edtc})_2] \cdot L$ ($L = \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$): получение, ЭПР- и ЯМР ($^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$)- спектры высокого разрешения в твердой фазе // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 3. С. 174–183.
218. Иванов А.В., Новикова Е.В., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Сольватные изомеры сольватированных форм аддуктов диэтилдитиокарбаматных комплексов меди и цинка в системах типа $M(\text{II})\text{-EDtc-Py-Mf}$: получение, ЭПР и ЯМР ($^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46, № 12. С. 2006–2013.
219. Хаган М. Клатраты // Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 403.
220. Arriortua M.A., Mesa J.L., Rojo T. *et al.* $\text{Cu}(\text{terpy})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{NCS}^-$): Complexes with an Unusual Five Coordination. Structural and Spectroscopic Investigation // Inorg. Chem. 1988. V. 27, № 17. P. 2976–2981.

221. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., Rijn J., Verschoor G.C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. P. 1349–1356.
222. Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S. Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. A Method for High Resolution NMR of Dilute Spins in Solids // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56, № 4. P. 1776–1777.
223. Earl W.L., VanderHart D.L. Measurement of ^{13}C Chemical Shifts in Solids // *J. Magn. Reson.* 1982. V. 48, № 1. P. 35–54.
224. Karaghiosoff K., Phosphorus-31 NMR // in: D.M. Grant, R.K. Harris (Eds.), *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*. Wiley, New York. 1996. V. 6. P. 3612–3618.
225. Ackerman J.J.H., Orr T.V., Bartuska V.J., Maciel G.E. Effect of Halide Complexation of Cadmium (II) on Cadmium-113 Chemical Shifts. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. №2. P. 341–347.
226. Киракосян Г.А. // *Коорд. химия*. 1993. Т. 19. № 7. С. 507.
227. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. *Numerical Recipes in C*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994. 697 p.
228. Hodgkinson P., Emsley L. The reliability of the determination of tensor parameters by solid-state nuclear magnetic resonance // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 13. P. 4808–4817.
229. Wolfram S. *The Mathematica Book*. Cambridge: Wolfram Media/Cambridge Univ. Press, 1999. 1470 p.
230. Neue G., Dybowski C. Determining temperature in a magic-angle spinning probe using the temperature dependence of the isotropic chemical shift of lead nitrate // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 1997. V. 7. № 4. P. 333–336.
231. Bennett A.E., Rienstra Ch.M., Auger M., Lakshmi K.V., Griffin R.G.J. Heteronuclear decoupling in rotating solids // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. № 16. P. 6951–6958.
232. Иванов А.В., Палажченко В.И., Стриха В.Е., Анцуткин О.Н., Форшлинг В.

- Структурные особенности и ЯМР ^{195}Pt спектроскопия монокристаллического куперита (природный PtS) // Докл. РАН. 2006. Т. 410, № 4. С. 512–515.
233. Рождествина В.И., Иванов А.В., Заремба М.А., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Монокристаллический куперит (PtS): кристаллохимические особенности, ЭПР и ЯМР ^{195}Pt спектроскопия // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 3. С. 423–430.
234. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Vers. 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (Wis.): Bruker AXS, 1998.
235. Bruker (2010). APEX2. Madison (Wis., USA): Bruker AXS, 2010.
236. Bruker (2010). SAINT. Madison (Wis., USA): Bruker AXS, 2010.
237. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Vers. 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (Wis.): Bruker AXS, 1998.
238. STOE X-RED Data Reduction Program. Version 1.07/Windows. STOE and Cie. Darmstadt. Germany. 1996.
239. STOE X-SHAPE Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction. Version 1.07/Windows. STOE and Cie. Darmstadt. Germany. 1996.
240. Sheldric G.M. SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures. University of Gottingen. Germany. 1986.
241. Sheldric G.M. SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Gottingen. Germany. 1993.
242. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 867 с.
243. Михеев В.И., Сальдау Э.П. Рентгенометрический определитель минералов. Л.: Недра, 1965. 362 с.
244. Wiese J., Harris P., Bradshaw D. Investigation of the role and interactions of a dithiophosphate collector in the flotation of sulphides from the Merensky reef // Miner. Eng. 2005. V. 18. P. 791–800.
245. Bulatovic S. Evaluation of alternative reagent schemes for the flotation of platinum group minerals from various ores // Miner. Eng. 2003. V. 16. P. 931–939.
246. Barnes A.M., Bartle K.D., Thibon V.R.A. A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil // Tribol. Int. 2001.

- V. 34. P. 389–395.
247. Spikes H.A. The history and mechanisms of ZDDP // Tribol. Lett. 2004. V. 17. P. 469–489.
248. Shah F.U., Glavatskih S., Antzutkin O.N. Synthesis, physicochemical, and tribological characterization of *S*-di-*n*-octoxyboron-*O,O'*-di-*n*-octyldithiophosphate // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. P. 2835–2842.
249. Shah F.U., Glavatskih S., Höglund E., Lindberg M., Antzutkin O.N. Interfacial antiwear and physicochemical properties of alkylborate-dithiophosphates // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. dx.doi.org/10.1021/am101203t.
250. Kim B.H., Mourhatch R., Aswath P.B. Properties of tribofilms formed with ashless dithiophosphate and zinc dialkyl dithiophosphate under extreme pressure conditions // Wear. 2010. V. 268. P. 579–591.
251. Al-Malaika S., Coker M., Scott G. Mechanism of antioxidant action: Nature of transformation products of dithiophosphates – Part 1. Their role as antioxidants in polyolefins // Polymer Degrad. Stabil. 1988. V. 22. P. 147–159.
252. 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 мультіядерная (^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) MAS ЯМР спектроскопия // Докл. РАН. 2009. Т. 423, № 3. С. 355–360.
253. Родина Т.А., Луценко И.А., Герасименко А.В., Иванов А.В. Получение, строение, термические свойства и мультіядерный (^{13}C , ^{31}P , ^{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.
254. 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.
255. Родина Т.А. MAS ЯМР ^{31}P спектральные свойства дитиофосфатных комплексов платины(II) // X Международная конференция «Спектроскопия ко-

- ординационных соединений». Туапсе: 22-28 сентября 2013. С. 170–171.
256. Larsson A.-C., Ivanov A.V., Forsling W., Antzutkin O.N., Abraham A.E., de Dios A.C. Correlations between ^{31}P chemical shift anisotropy and molecular structure in polycrystalline *O,O'*-dialkyldithiophosphate zinc(II) and nickel(II) complexes: ^{31}P CP/MAS NMR and ab-initio quantum mechanical calculation studies // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127, № 7. P. 2218–2230.
257. Larsson A.-C., Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Gerasimenko A.V., Forsling W. Complexation of lead(II) with *O,O'*-dialkyldithiophosphate ligands: ^{31}P and ^{13}C CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357, № 9. P. 2510–2518.
258. Larsson A.-C., Ivanov A.V., Pike K.J., Forsling W., Antzutkin O.N. Solid State ^{31}P and ^{207}Pb MAS NMR Studies on Polycrystalline *O,O'*-Dialkyldithiophosphate Lead(II) Complexes // J. Magn. Reson. 2005. V. 177, № 1. P. 56–66.
259. Larsson A.-C., Ivanov A.V., Antzutkin O.N., Forsling W. A ^{31}P CP/MAS NMR study of PbS surface *O,O'*-dialkyldithiophosphate lead(II) complexes // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 327, № 2. P. 370–376.
260. Иванов А.В., Зинкин С.А., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Структурная организация *O,O'*-диалкилдитиофосфатных комплексов серебра(I) по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии и РСА // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 1. С. 22–33.
261. 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 полядерного *O,O'*-ди-цикло-гексилдитиофосфатного комплекса таллия(I), $[\text{Tl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-цикло-C}_6\text{H}_{11})_2\}]_n$ // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 11. С. 1858–1867.
262. Ivanov M.A., Antzutkin O.N., Sharutin V.V., Ivanov A.V., Pakusina A.P., Pushilin M.A., Forsling W. Preparation and structural organisation of heteroleptic tetraphenylantimony(V) complexes comprising unidentately and bidentately coordinated *O,O'*-dialkyldithiophosphate groups: multinuclear (^{13}C , ^{31}P) CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360, № 9. P. 2897–2904.

263. Иванов М.А., Шарутин В.В., Иванов А.В., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н. Синтез, структура и MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) *O,O'*-диалкилдитиофос-фатных комплексов тетрафенилсурьмы(V), $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]$ ($\text{R} = s\text{-C}_4\text{H}_9, c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) // Коорд. химия. 2008. Т. 34, № 7. С. 533–542.
264. Иванов А.В., Палажченко В.И., Стриха В.Е., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Структурные особенности и ЯМР ^{195}Pt спектроскопия монокристаллического куперита (природный PtS) // Докл. РАН. 2006. Т. 410, № 4. С. 512–515.
265. Рождествина В.И., Иванов А.В., Заремба М.А., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Монокристаллический куперит (PtS): кристаллохимические особенности, ЭПР и ЯМР ^{195}Pt спектроскопия // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 3. С. 423–430.
266. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
267. Wystrach V.P., Hook E.O., Christopher G.L.M. Basic Zinc Double Salts of *O,O*-Diakyl Phosphorodithioic Acids // J. Organ. Chem. 1956. V. 21, № 6. P. 705–707.
268. Menzer S., Phillips J.R., Slawin A.M.Z. et al. Structural Characterisation of Basic Zinc *O,O*-dialkyl Dithiophosphate and Two Isomeric Examples of Zinc Monothiophosphates // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. № 19. P. 3269–3273.
269. 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 PCA и MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопии // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53, № 7. С. 1182–1193.
270. Лаврентьева С.И., Родина Т.А., Иванов А.В. Тетраядерный дитиофосфатный комплекс цинка $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$: синтез, строение и MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Одесса. 2007. С. 486.
271. Корнеева Е.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В., Ларссон А.-К. Полимерный ди-*изо*-бутилдитиофосфат золота(I), $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$: получение, супрамолекулярная самоорганизация (роль аурофильного взаимодействия), MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) и термическое поведение // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 10. С. 631–640.

272. Rodina T.A., Korneeva E.V., Ivanov A.V., Antzutkin O.N. Supramolecular self-organisation and conformational isomerism of a binuclear O,O'-dipropyl dithiophosphate gold(I) complex, $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]$: Synthesis, ^{13}C and ^{31}P CP/MAS NMR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction study and thermal behavior // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. № 149. P. 881–888.
273. Родина Т.А., Иванов А.В. Структурная организация полиядерных комплексов таллия(I) с бидентатными дитиолигандами по данным РСА и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{31}P) спектроскопии // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург: СПбГУ. 15-19 июня 2009. С. 354.
274. Родина Т.А., Лескова С.А. Полиядерный O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфат таллия(I): строение и MAS ЯМР (^{13}C , ^{31}P) спектроскопия // *Вестник АмГУ*. 2009. № 45. С. 62–67.
275. Родина Т.А., Корнеева Е.В. MAS ЯМР ^{31}P спектральные свойства кристаллических полимерных диалкилдитиофосфатных комплексов золота(I) // XI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». Туапсе: 21-27 сентября 2014. С. 206–207.
276. Корнеева Е.В., Родина Т.А., Иванов А.В. Структурная организация полимерных диалкилдитиофосфатных комплексов золота(I) общего состава $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_2]_n$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_4\text{H}_9$) // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Казань: СПбГУ. 6-10 октября 2014. С. 376.
277. Lee Y.-A., McGarrah J.E., Lachicotte R.J., Eisenberg R. Multiple Emissions and Brilliant White Luminescence from Gold(I) O,O'-Di(alkyl)dithiophosphate Dimers // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124, № 36. P. 10662–10663.
278. Schmidbaur H. The aurophilicity phenomenon: A decade of experimental findings, theoretical concepts and emerging applications // *Gold Bull.* 2000. V. 33, № 1. P. 3–10.
279. Cao L., Jennings M.C., Puddephatt R.J. Amine–Amide Equilibrium in Gold(III) Complexes and a Gold(III)–Gold(I) Aurophilic Bond // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46, № 4. P. 1361–1368.

280. Evans D.G., Boeyens J.C.A. Mapping the conformation of eight-membered rings // *Acta Crystallogr. B*. 1988. V. 44. № 6. P. 663–671.
281. Иванов А.В., Митрофанова В.И., Родина Т.А. Состав и строение координационных соединений в магнитноразбавленных системах дитиокарбаматов меди (II) типа Cu/M(Dtc)_2 ($\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$) // *Журн. неорган. химии*. М. 1997. Т.42, № 4. С. 644–648.
282. Иванов А.В., Родина Т.А., Митрофанова В.И. Структурная организация (локального, молекулярного и надмолекулярного уровней) дитиокарбаматных комплексов в структурно-неоднородных системах // Тез. докл. XVIII Чугаевского международного совещания по химии координационных соединений. М. ИОНХ. 1996. С. 53.
283. Ivanov A.V., Rodina T.A. The Structural Organization of Dithiocarbamate Copper(II) Complexes in Structurally Heterogeneous Systems // *Abstr. I Asia-Pacific EPR-ESR Symposium*. Hong Kong. 1997. P. 31.
284. Ивахненко Е.В., Родина Т.А., Иванов А.В. Биядерные диэтилдитиокарбаматные комплексы меди(II), цинка, кадмия и ртути(II): ЭПР и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // Тез. докл. II Международного симпозиума «Химия и химическое образование» Владивосток: ДВГУ. 2000. С. 63–64.
285. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Родина Т.А., Форшлинг В. Структурная организация диалкилдитиокарбаматных комплексов никеля и меди(II) по данным ЭПР и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // Тез. докл. XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Ростов-на-Дону: РГУ. 2001. С. 235–237.
286. Родина Т.А., Митрофанова В.И. Биядерные комплексы меди(II), цинка, кадмия и ртути с дитиокарбаматными лигандами: ЭПР и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // *Вестник АмГУ*. 2001. № 15. С. 64–67.
287. Агре В.М., Шугам Е.А., Рухадзе Е.Г. Строение внутрикомплексных соединений со связями металл-сера. I. Кристаллографические данные для некоторых алкилдитиокарбаматов двухвалентных металлов // *Журн. структ. химии*.

1966. Т. 7, № 6. С. 897–898.
288. 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.
289. Johnson L.-R.F., Jankowski W.C. // *Carbon-13 NMR-Spectra. A Collection of Assigned, Coded and Indexed Spectra*. N.-Y.: «John Wiley & Sons». 1972.
290. Hexem J.G., Frey M.H., Opella S.J. Molecular and Structural Information from ^{14}N - ^{13}C Dipolar Coupling Manifested in High Resolution ^{13}C NMR Spectra of Solids // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77, № 7. P. 3847–3856.
291. Harris R.K., Jonsen P., Packer K.J. Residual (^{13}C , ^{14}N) dipolar coupling in ^{13}C NMR of solid nitrogen-containing aromatic compounds // *Magn. Reson. Chem.* 1985. V. 23. P. 565–577.
292. Wahlberg A. The Crystal Structure of Rubidium and Potassium Dibutyldithiocarbamates // *Acta Chem. Scand.* 1976. V. A30, № 8. P. 614–618.
293. Wahlberg A. Structure of Diethylammonium Diethyldithiocarbamate // *Acta Crystallogr.* 1978. V. B34, Pt. 12. P. 3822–3825.
294. Mereiter K., Preysinger A., Mikenda W., Steidl H. Hydrogen Bonds in Sodium Dialkyldithiocarbamate Hydrates. X-Ray Diffraction and Vibrational Spectroscopy Study // *Inorg. Chim. Acta*. 1985. V. 98. P. 71–78.
295. Higgins G.M.C., Saville B. Complexes of Amines with Zinc Dialkyldithiocarbamates // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 2812–2817.
296. 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.
297. Vocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L. Conformations of Cycloheptane // *J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97, № 4. P. 687–695.
298. Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A. Identification of the conformational type of seven-membered rings // *J. Cryst. Mol. Struct.* 1980. V. 10, № 1/2. P. 11–18.
299. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Форшлинг В., Герасименко А.В. Структурное и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование кристаллического N,N-ди-

- изо*-бутилдитиокарбаматного комплекса цинка: пример необычной структурной организации // ДАН. 2003. Т. 390, № 6. С. 777–782.
300. Ivanov A.V., Antzutkin O.N. Natural Abundance ^{15}N and ^{13}C CP/MAS NMR of Dialkyldithiocarbamate Compounds with Ni(II) and Zn(II) // Topics in Current Chem. 2005. V. 246. P. 271–337.
301. Скачков Б.К., Олейник С.П., Матына Л.И., Пекарев А.И., Чистяков Ю.Д., Варламов И.В., Степченков Н.Г. Пиролиз бис-(диэтилдитиокарбаматов) цинка и кадмия // ДАН СССР. 1988. Т. 302, № 5. С. 1149–1154.
302. Олейник С.П., Матына Л.И., Чистяков Ю.Д., Пекарев А.И., Варламов И.В. Термические превращения и механизм термораспада диэтилдитиокарбамата цинка // ДАН СССР. 1989. Т. 307, № 6. С. 1411–1415.
303. Rodina T.A., Loseva O.V., Ivanov A.V., Bredyuk O.A. Fixation modes of copper(II) in the course of sorption an zinc, cadmium and thallium(I) dialkyldithiocarbamates. The role of heteropolynuclear complexation // Материалы международного симпозиума по сорбции и экстракции. Владивосток. 29 сентября-4 октября 2008. С. 233–237.
304. Родина Т.А., Иванов А.В., Лосева О.В., Бредюк О.А. Хемосорбционные свойства полимерного N,N -цикло-гексаметилендитиокарбамата таллия(I) $[\text{TL}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$ и формы закрепления меди(II) // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 12. С. 2046–2050.
305. Ovchinnikov I.V., Konstantinov V.N. Extra absorption peaks in EPR spectra of systems with anisotropic g-tensor and hyperfine structure in powders and glasses // J. Magn. Reson. 1978. V. 32. P. 179–190.
306. Rieger Ph. H. Simulation and Analysis of ESR Powder Patterns // Electron Spin Resonance (Senior Reporter Symons M.C.R.). Newcastle upon Tyne: «Athenaeum Press Ltd.» 1993. V. B13. P. 178–213.
307. Иванов А.В., Соложенкин П.М. Исследование зависимости параметров ЭПР магнитноразбавленных дитиокарбаматных комплексов меди(II) от температуры // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35, В. 6. С. 1537–1541.
308. Morton J.R., Preston K.F. Atomic Parameters for Paramagnetic Resonance Data // J. Magn. Reson. 1978. V. 30. P. 577–582.

309. Родина Т.А., Иванов А.В. Структурная организация полиядерных комплексов таллия(I) с бидентатными дитиолигандами по данным РСА и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N , ^{31}P) спектроскопии // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург: СПбГУ. 15-19 июня 2009. С. 354.
310. Родина Т.А., Иванов А.В., Бредюк О.А., Герасименко А.В. Синтез, строение и термические свойства $\text{N,N-цикло-пентаметилендитиокарбамата таллия(I)}$, $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$ по данным РСА, MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектроскопии и термического анализа (пример сложной структурной организации) // Коорд. химия. 2009. Т. 35, № 3. С. 172–180.
311. 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.
312. Иванов А.В., Митрофанова В.И., Родина Т.А., Мельникова М.А. Аддуктообразование 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.
313. Ivanov A.V., Kriticos M., Antzutkin O.N., Mitrofanova V.I., Rodina T.A. Structure of Bis(Dietyldithiocarbamato)Zinc(II) Adduct with Pyridine: ESR, ^{13}C and ^{15}N CP/NMR and Single Crystal X-Ray Diffraction Study // Abstr. 39th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference. 1998. California. P. 182.
314. Родина Т.А., Митрофанова В.И., Ванина Е.А., Сербиенко Р. Сравнительное исследование дитиокарбаматных комплексов меди(II) и цинка(II) с пиридином методами ЭПР и ИК-спектроскопии // Вестник АмГУ. 2005. № 29. С. 19–22.
315. 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 // Inorganica Chimica Acta. 2011. V. 368. P. 263–270.
316. Родина Т.А., Лескова С.А. Сравнительное исследование аддуктов диалкил-

- дитиокарбаматов меди (II) и –цинка с пиридином по данным ЭПР, ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе и РСА // Вестник АмГУ. 2009. № 45. С. 73–79.
317. 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. неорганической химии. 1998. Т. 43, № 9. С. 1488–1496.
318. 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 // Докл. РАН. 1999. Т. 366, № 5. С. 643–648.
319. Луценко И.А., Родина Т.А. Супрамолекулярные комплексы диэтилдитиокарбамата цинка и морфолина: синтез, структурная организация и термические свойства // Вестник АмГУ. 2007. № 39. С. 92–95.
320. 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. неорганической химии. 2003. Т.48, № 3. С. 485–491.
321. 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.
322. Заева А.С., Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В. Сольватированный толуолом аддукт диметилдитиокарбамата цинка с пиперидином $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5$: получение, структура и термические свойства // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56, № 8. С. 1388–1393.
323. Родина Т.А. Структурная организация сольватированного толуолом аддукта диметилдитиокарбамата цинка с пиперидином // Вестник АмГУ. 2011. № 55. С. 74–78.

324. Murakami T., Takeiy T., Ishikawa Y. Spectroscopic properties and electronic states of five-coordinate copper(II) complexes with linear pentadentate ligands containing two amide groups // *Polyhedron*. 1997. V. 16, № 1. P. 89–93.
325. Химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. // М.: Большая российская энциклопедия. Т. 3. 1992. 639 с.
326. Mason J. Solid State ^{15}N CP/MAS NMR Spectroscopy // In: *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* (Editor-in-Chief Grant D.M. and Harris R.K.). N. Y.: «John Wiley and Sons Ltd.» 1996. V. 5. P. 3222.
327. Levy G.C., Lichter R.L., Nelson G.L. // *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. N.Y.: «John Wiley & Sons». 1980. Chapter 2. 135 P.
328. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Форшлинг В., Герасименко А.В., Буквецкий Б.В. Сравнительное исследование структурной организации комплексов никеля(II) и меди(II) с диалкилзамещенными и циклическими дитиокарбаматными лигандами по данным РСА, ЭПР и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // *Журн. неорганической химии*. 2002. Т. 47, № 3. С. 468–480.
329. Eliel E.L., Pietrusiewicz K.M. // In: *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy* (Ed. Levy G.C.). N.-Y.: John Wiley & Sons. 1980. V. 3. P. 218.
330. Dickson, R.M., McKinnon, M.S., Britten, J.F., Wasylshen, R.E. A ^{13}C and ^{15}N nuclear magnetic resonance study of solid ammonium thiocyanate // *Canad. J. Chem.* 1987. V. 65. P. 941–946.
331. Иванов А.В., Лосева О.В., Герасименко А.В. Формы закрепления меди(II) при хемосорбции на диалкилдитиокарбаматах цинка и кадмия по данным ЭПР и РСА // *Коорд. химия*. 2008. Т. 34, № 6. С. 421–429.
332. 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, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_{2n}[\text{CdCl}_4]_n$ // *Коорд. химия*. 2010. Т. 36, № 1. С. 30–36.
333. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Заева А.С., Герасименко А.В. Условия формирования, супрамолекулярная структура и термическое поведение полиядерных комплексов золота(III) состава $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{AuCl}_4])_n$

- (R = C₄H₉, R₂ = (CH₂)₅) // Материалы II Международного конгресса «Цветные металлы Сибири – 2010». Красноярск. 2–4 сентября 2010. С. 31–37.
334. Родина Т.А., Лосева О.В., Иванов А.В., Заева А.С., Герасименко А.В. Концентрирование золота(III) диалкилдитиокарбаматами кадмия: строение и термические свойства полиядерных комплексов золота(III)-кадмия // Материалы II Международного конгресса «Цветные металлы Сибири – 2010». Красноярск. 2–4 сентября 2010. С. 63–68.
335. Родина Т.А., Лосева О.В., Заева А.С., Филиппова Т.С., Иванов А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Концентрирование золота диалкилдитиокарбаматами кадмия: супрамолекулярная структура и термические свойства полиядерных комплексов золота(III) и золота(III)-кадмия // Материалы III международного симпозиума по сорбции и экстракции. Владивосток. 20–24 сентября 2010. С. 84–88.
336. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Форма связывания золота(III) при хемосорбционном взаимодействии с циклогексаметилендитиокарбаматом 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.
337. Родина Т.А., Лосева О.В., Заева А.С., Герасименко А.В., Иванов А.В. Полиядерные дитиокарбаматные комплексы кадмия-золота(III) и золота(III): условия формирования, супрамолекулярная структура и термическое поведение // Материалы XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Суздаль. 6–11 июня 2011. С. 423.
338. Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Loseva O.V., Antzutkin O.N., Sergienko V.I. Fixation modes of gold(III) from solutions using cadmium(II) dithiocarbamates. Preparation, supramolecular structure and thermal behaviour of polynuclear and heteropolynuclear gold(III) complexes: bis(N,N-dialkyldithiocarbamate-S,S')gold(III) polychlorometallates, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_n\text{X}$ (n = 1: X = $[\text{AuCl}_4]^-$; n = 2: X = $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$) // Polyhedron. 2012. V. 40, № 1. P. 53–64.
339. Родина Т.А., Иванов А.В., Заева А.С., Анцуткин О.Н., Филиппова Т.С., Лосева О.В. CP/MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N, ¹¹³Cd), термическое поведение и сорбцион-

- ные свойства ди-изо-бутилдитиокарбамата кадмия: форма связывания золота(III) из растворов // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57, № 11. С. 1582–1588.
340. Родина Т.А. Супрамолекулярная структура полиядерных циклопентаметилендитиокарбаматных комплексов золота(III) // Материалы VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер – 2012». Новосибирск. 17–22 июня 2012. С. 299–300.
341. Родина Т.А., Иванов А.В., Лосева О.В. Гетерополиядерные диалкилдитиокарбаматные комплексы золота(III)-кадмия: условия формирования и супрамолекулярная структура // Материалы VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер – 2012». Новосибирск. 17–22 июня 2012. С. 295–296.
342. Лосева О.В., Иванов А.В., Родина Т.А., Герасименко А.В. Полиядерные комплексы золота(III)-кадмия с дитиокарбаматными лигандами циклического строения: получение и структурная организация (по данным РСА и MAS ЯМР ^{113}Cd спектроскопии) // Материалы VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер – 2012». Новосибирск. 17–22 июня 2012. С. 297–298.
343. Родина Т.А., Иванов А.В., Лосева О.В., Заева А.С., Герасименко А.В. Хемосорбционное взаимодействие циклопентаметилендитиокарбамата 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. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 3. С. 390–402.
344. Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Индивидуальные формы связывания золота(III) из растворов диметилдитиокарбаматом цинка: структурная организация и термическое поведение гетерополиядерного, $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4][\text{ZnCl}_4]$ и гетеровалентного, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{AuCl}_2])_n$ комплексов // Докл. РАН. 2013. Т. 452, № 4. С. 401–407.
345. 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. 470–478.
346. 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.
347. 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.
348. 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 $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]_n$ // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 2. С. 99–107.
349. Родина Т.А., Лосева О.В., Иванов А.В. MAS ЯМР ^{113}Cd спектроскопия дитиокарбаматных гетерополиядерных комплексов золота(III)–кадмия // Материалы III Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва: 21-25 апреля 2014. Ч. 2. С. 147.
350. Родина Т.А., Лосева О.В. Метод синтеза и структурная организация новых полиядерных и гетерополиядерных дитиокарбаматов золота(III) // Вестник АмГУ, № 65, 2014. С. 120–125.
351. 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.

352. Родина Т.А., Лосева О.В., Иванов А.В. Синтез полиядерных и гетерополиядерных диалкилдитиокарбаматных комплексов золота(III) // Материалы XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Казань: 6-10 октября 2014. С. 423.
353. Иванов А.В., Корнеева Е.В., Герасименко А.В., Форшлинг В. Структурная организация ди-изо-бутилдитиокарбаматных комплексов никеля(II), цинка и меди(II) по данным ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа // Коорд. химия. 2005. Т. 31, № 10. С. 733–745.
354. Иванов А.В., Зинкин С.А., Конзелко А.А., Форшлинг В. Исследование полиядерных N,N-диалкилдитиокарбаматных ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7$) комплексов серебра(I) методом ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 4. С. 652–657.
355. Hannachi N., Guidara K., Bulou A., Hlel F. Structural characterization and AC conductivity of bis tetrapropylammonium hexachloro-dicadmate, $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2\text{Cd}_2\text{Cl}_6$ // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45, № 11. P. 1754–1761.
356. Alcock N.W. Secondary bonding to nonmetallic elements. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. P. 1–58.
357. Haiduc I. Secondary bonding // In: Encyclopedia of Supramolecular Chemistry. N.-Y.: Marcel Dekker, Inc. 2004. P. 1215–1224.
358. Гринева О.В., Зоркий П.М. Анализ межмолекулярных Cl...Cl-взаимодействий в кристаллах пентахлорбензола и гексахлорбензола. // Кристаллография. 2000. Т.45, № 4. С. 692–698.
359. Химический энциклопедический словарь / гл. ред. И.Л. Кнунянц / М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.
360. Разуваев Г.А., Алмазов Г.В., Домрачев Г.А. и др. Термодинамическая оценка направления реакций термического разложения координационных соединений металлов // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294, № 1. С. 141–143.
361. Buffat Ph., Borel J.-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. 1976. V. A13, № 6. P. 2287–2298.
362. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. 319 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

(справочное)

Таблица 36 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур *Ib*, [Pt{S₂P(O-*sec*-C₄H₉)₂}₂] и *II*, [Pt{S₂P(O-*iso*-C₄H₉)₂}₂]

Параметр	<i>Ib</i>	<i>II</i>
	Значение	Значение
Брутто-формула	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ P ₂ S ₄ Pt	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ P ₂ S ₄ Pt
Молекулярная масса	677.72	677.72
Температура, К	173(2)	298(2)
Длина волны, (MoK _α), Å	0.71073	
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	7.2213(7)	9.075(2)
<i>b</i> , Å	8.7625(8)	9.385(2)
<i>c</i> , Å	11.9319(1)	9.954(2)
α, град.	106.2410(1)	69.911(3)
β, град.	90.863(2)	65.968(4)
γ, град.	111.483(2)	65.877(3)
<i>V</i> , Å ³	668.66(1)	690.5(2)
<i>Z</i>	1	1
ρ _{выч.} , г/см ³	1.683	1.630
μ, мм ⁻¹	5.696	5.515
<i>F</i> (000)	336	336
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.21 × 0.17 × 0.15)	Призма (0.17 × 0.15 × 0.09)
Область сбора данных по θ, град.	2.62–28.31	2.80–26.02
Интервалы индексов от- ражений	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Измерено отражений	4546	5252
Независимых отражений	3228 (<i>R</i> _{int} = 0.0129)	2650 (<i>R</i> _{int} = 0.0347)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3202	2629
Переменных уточнения	224	149
GOOF	1.087	1.022
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0206, <i>wR</i> ₂ = 0.0486	<i>R</i> ₁ = 0.0348, <i>wR</i> ₂ = 0.0877
<i>R</i> -факторы по всем отра- жениям	<i>R</i> ₁ = 0.0211, <i>wR</i> ₂ = 0.0491	<i>R</i> ₁ = 0.0351, <i>wR</i> ₂ = 0.0881
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.463/0.897	-0.572/1.805

Таблица 37 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур III, $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$ и IVb, $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]_n$

Параметр	III	IVb
	Значение	Значение
Формула	$\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{O}_{13}\text{P}_6\text{S}_{12}\text{Zn}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{PS}_2\text{Tl}$
Молекулярная масса	1557.05	497.76
Температура, К	173(2)	298(2)
Длина волны, (MoK α), Å	0.71073	
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	Pn
a , Å	13.397(2)	10.543(1)
b , Å	22.362(2)	12.119(1)
c , Å	22.968(3)	26.031(3)
β , град.	97.614(2)	96.148(2)
V , Å ³	6820(1)	3306.9(7)
Z	4	8
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.516	2.000
μ , мм ⁻¹	1.946	10.110
$F(000)$	3224	1904
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.32 × 0.14 × 0.07 мм)	Призма (0.304 × 0.062 × 0.035)
Область сбора данных по θ , град.	2.94–31.53	2.57–27.01
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15,$ $-26 \leq k \leq 24,$ $-23 \leq l \leq 27$	$-11 \leq h \leq 13,$ $-14 \leq k \leq 15,$ $-33 \leq l \leq 33$
Измерено отражений	36180	20479
Независимых отражений	12000 ($R_{\text{int}} = 0.0891$)	11112 ($R_{\text{int}} = 0.0554$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	7068	7990
Переменных уточнения	1021	649
GOOF	1.033	0.962
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0601,$ $wR_2 = 0.1384$	$R1 = 0.0446,$ $wR2 = 0.1000$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.1181,$ $wR_2 = 0.1666$	$R1 = 0.0746,$ $wR2 = 0.1144$
Коэффициент экстинкции	0.00072(6)	Не уточнялся
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-1.618/1.282	-0.950/2.761

Таблица 38 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур V, $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ и VI, $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$

Параметр	V	VI
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Au}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Au}_2$
Молекулярная масса	876.56	820.50
Температура, К	200(2)	150(2)
Длина волны, (MoK α), Å	0.71073	
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P-1$
a , Å	9.3114(2)	12.1932(9)
b , Å	24.6745(4)	12.6639(10)
c , Å	12.0263(2)	16.1411(13)
α , град		70.149(2)
β , град	92.5455(8)	89.869(2)
γ , град		80.227(2)
V , Å ³	2760.37(9)	2306.2(3)
Z	4	4
ρ (выч.), г/см ³	2.109	2.363
μ , мм ⁻¹	11.054	13.223
$F(000)$	1664	1536
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.43 × 0.30 × 0.11)	Игла (0.70 × 0.05 × 0.04)
Область сбора данных по θ , град	1.89–34.98	1.34–27.59
Интервалы индексов от- ражений	$-14 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 39$, $0 \leq l \leq 19$	$-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-21 \leq l \leq 20$
Измерено отражений	128561	15757
Независимых отражений	11882	10523 ($R_{\text{int}} = 0.0239$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	9183	6623
Переменных уточнения	262	441
GOOF	1.098	0.978
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0429$, $wR_2 = 0.1072$	$R_1 = 0.0371$, $wR_2 = 0.0662$
R -факторы по всем отра- жениям	$R_1 = 0.0662$, $wR_2 = 0.1198$	$R_1 = 0.0722$, $wR_2 = 0.0730$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-3.022/4.340	-1.490/1.838

Таблица 39 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XVI, $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4] \cdot 2[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ и XVIII, $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$

Параметр	XVI	XVIII
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{56}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{S}_{16}\text{Cu}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4\text{Tl}_2$
Молекулярная масса	1648.53	729.28
Температура, К	203(2)	173(1)
Длина волны, (MoK α), Å	0.71073	
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a , Å	18.093(3)	9.951(1)
b , Å	16.820(3)	11.897(2)
c , Å	11.828(2)	30.758(4)
β , град	96.548(4)	90.166(3)
V , Å ³	3576(1)	3641.4(8)
Z	2	8
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.531	2.661
μ , мм ⁻¹	1.683	18.129
$F(000)$	1720	2656
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.455 × 0.220 × 0.062)	Призма (0.27 × 0.05 × 0.02)
Область сбора данных по θ , град	1.66–25.04	2.05–25.02
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 21$, $-17 \leq k \leq 19$, $-14 \leq l \leq 13$	$-10 \leq h \leq 11$, $-14 \leq k \leq 13$, $-23 \leq l \leq 36$
Измерено отражений	17216	16709
Независимых отражений	6232 ($R_{\text{int}} = 0.0521$)	6410 ($R_{\text{int}} = 0.0577$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4332	4763
Переменных уточнения	417	362
GOOF	1.030	1.011
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.0944$	$R_1 = 0.0440$, $wR_2 = 0.0857$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0809$, $wR_2 = 0.1076$	$R_1 = 0.0700$, $wR_2 = 0.0940$
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся	0.00006(2)
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-0.644/0.499	-1.438/1.786

Таблица 40 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XXXI, $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4$ и XXXII, $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Параметр	XXXI	XXXII
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_8\text{Zn}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{S}_2\text{Zn}$
Молекулярная масса	684.53	455.00
Температура, К	100(1)	200(1)
Длина волны, (MoK_α), Å	0.71073	0.71073
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1 2_1 2_1$	$P2_1$
a , Å	9.138(1)	11.416(3)
b , Å	11.545(1)	8.168(4)
c , Å	14.734(1)	13.957(7)
α , град.	90	
β , град.	90	101.55(6)
γ , град.	90	
V , Å ³	1554.5(2)	1274.4(10)
Z	2	2
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.599	1.535
μ , мм ⁻¹	1.76	1.305
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.32 × 0.25 × 0.20)	
Область сбора данных по θ , град.	4.4–51.6	2.80–34.2
Измерено отражений	12268	3813
Независимых отражений	3036	3057
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1633	3118
Переменных уточнения	154	
GOOF	0.913	1.102
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0464$, $wR_2 = 0.0827$	$R_1 = 0.0299$, $wR_2 = 0.0647$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-1.104/0.457	-0.291/0.294

Таблица 41 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XXXIII, $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ и XLVIII, $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$

Параметр	XXXIII	XLVIII
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{S}_4\text{Cd}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{S}_4\text{Zn}$
Молекулярная масса	600.23	575.20
Температура, К	173(1)	173(1)
Длина волны, (MoK α), Å	0.71073	
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$\text{P}2_1/\text{c}$	$\text{C}2/\text{c}$
a , Å	14.8187(16)	15.049(1)
b , Å	11.4503(12)	18.905 (2)
c , Å	17.1459(18)	12.667(1)
β , град.	92.577(2)	125.530(2)
V , Å ³	2906.3(5)	2932.7(5)
Z	4	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.372	1.303
μ , мм ⁻¹	1.054	1.140
$F(000)$	1248	1216
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.27 × 0.22 × 0.17)	Призма (0.22 × 0.20 × 0.15)
Область сбора данных по θ , град.	2.14–31.49	3.33–31.49
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21$, $-16 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 15$	$-21 \leq h \leq 15$, $-27 \leq k \leq 27$, $-11 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	33831	11845
Независимых отражений	9427 ($R_{\text{int}} = 0.0391$)	4767 ($R_{\text{int}} = 0.0290$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	7574	3769
Переменных уточнения	378	180
GOOF	1.020	1.024
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0378$, $wR_2 = 0.0840$	$R_1 = 0.0353$, $wR_2 = 0.0942$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0523$, $wR_2 = 0.0916$	$R_1 = 0.0488$, $wR_2 = 0.1026$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-0.548/0.768	-0.229/0.502

Таблица 42 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XLVb, $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ и XLIV, $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$

Параметр	XLVb	XLIV
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}_4\text{Zn}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{S}_4\text{Zn}$
Молекулярная масса	390.93	447.04
Длина волны (MoK α), Å	0.71073	
Сингония	Моноклинная	
Пр. гр.	Cc	$P2_1/n$
a , Å	19.163(1)	13.347(2)
b , Å	7.7963(5)	10.520(1)
c , Å	11.8152(7)	16.264(2)
β , град.	106.903(2)	107.987(3)
V , Å ³	1689.0(2)	2172.0(5)
Z	4	4
$\rho_{\text{выч.}}$, Г/см ³	1.537	1.367
μ , мм ⁻¹	1.939	1.517
F(000)	816	944
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.40 × 0.38 × 0.31)	Призма (0.30 × 0.20 × 0.15)
Область сбора данных по θ , град.	2.84 – 40.02	2.84 – 40.02
Интервалы индексов отражений	$-34 \leq h \leq 34$, $-13 \leq k \leq 11$, $-21 \leq l \leq 21$	$-16 \leq h \leq 18$, $-14 \leq k \leq 14$, $-22 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	15874	23344
Независимых отражений	7840 ($R_{\text{int}} = 0.0338$)	6317 ($R_{\text{int}} = 0.0352$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	7300	5095
Переменных уточнения	177	212
GOOF	1.101	1.034
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0339$, $wR_2 = 0.0770$	$R_1 = 0.0302$, $wR_2 = 0.0720$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0377$, $wR_2 = 0.0795$	$R_1 = 0.0436$, $wR_2 = 0.0785$
Коэффициент экстинкции	0.0232(2)	Не уточнялся
Параметр Флэка	0.026(6)	Не уточнялся
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.415/0.140	-0.378 /0.617

Таблица 43 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур XLIX, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4]$ и L, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$

Параметр	XLIX	L
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{CdAu}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_6\text{Cd}_2\text{Au}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Молекулярная масса	1128.96	1482.55
Температура, К	170(1)	170(1)
Длина волны, (МоК $_{\alpha}$), Å	0.71073	
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$C2/c$	$P\bar{1}$
a , Å	15.6663(8)	9.3716(4)
b , Å	10.2786(5)	10.3644(5)
c , Å	18.5760(9)	12.5407(6)
α , град.		72.568(2)
β , град.	107.853(2)	72.466(2)
γ , град.		81.681(2)
V , Å ³	2847.2(2)	1106.17(9)
Z	4	1
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.634	2.226
μ , мм ⁻¹	11.995	8.325
$F(000)$	2104	704
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.19 × 0.19 × 0.10)	Призма (0.38 × 0.35 × 0.28)
Область сбора данных по θ , град.	2.30–30.08	2.28–33.66
Интервалы индексов отражений	$-22 \leq h \leq 22,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-25 \leq l \leq 26$	$-40 \leq h \leq 40,$ $-17 \leq k \leq 16,$ $-19 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	33454	53298
Независимых отражений	4175 ($R_{\text{int}} = 0.0216$)	14362 ($R_{\text{int}} = 0.0834$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4032	8114
Переменных уточнения	145	478
GOOF	1.111	1.016
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R1 = 0.0135,$ $wR2 = 0.0310$	$R1 = 0.0442,$ $wR2 = 0.0783$
R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0.0144,$ $wR2 = 0.0312$	$R1 = 0.1175,$ $wR2 = 0.1047$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.720/1.100	-2.446/2.546

Таблица 44 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры LI, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6])_n$ и LII, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$

Параметр	LI	LII
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_6\text{Cd}_2\text{Au}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{CdAu}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Молекулярная масса	1536.68	1382.42
Температура, К	170(1)	203(2)
Длина волны, (MoK α), Å	0.71073	
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2/c$
a , Å	10.1210(1)	28.743(2)
b , Å	10.2382(1)	12.1227(8)
c , Å	12.7783(2)	14.1501(10)
α , град.	79.939(1)	
β , град.	68.819(1)	90.2010(10)
γ , град.	89.562(1)	
V , Å ³	1213.44(3)	4930.5(6)
Z	1	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.103	1.862
μ , мм ⁻¹	7.592	6.946
$F(000)$	736	2680
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.48 × 0.12 × 0.05)	Призма (0.27 × 0.11 × 0.03)
Область сбора данных по θ , град.	2.21–30.42	1.82–30.04
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-19 \leq l \leq 19$	$-40 \leq h \leq 40$, $-17 \leq k \leq 16$, $-19 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	46477	53298
Независимых отражений	9227 ($R_{\text{int}} = 0.0195$)	14362 ($R_{\text{int}} = 0.0834$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	8600	8114
Переменных уточнения	263	478
GOOF	1.015	1.016
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R1 = 0.0123$, $wR2 = 0.0289$	$R1 = 0.0442$, $wR2 = 0.0783$
R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0.0143$, $wR2 = 0.294$	$R1 = 0.1175$, $wR2 = 0.1047$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.703/0.683	-2.446/2.546

Таблица 45 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры LIII, $([\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2][\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4])_n$ и LIV, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{CdCl}_4])_n$

Параметр	LIII	LIV
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}_4\text{CdAu}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{CdAu}_2$
Молекулярная масса	990.14	1465.59
Температура, К	203(2)	298(2)
Длина волны, (MoK $_{\alpha}$), Å	0.71073	
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a , Å	16.217(2)	14.341(2)
b , Å	16.619(2)	15.656(2)
c , Å	16.798(2)	15.761(2)
α , град.	89.442(2)	64.608(2)
β , град.	87.491(2)	63.576(2)
γ , град.	61.661(2)	82.692(2)
V , Å ³	3980.6(7)	2854.0(6)
Z	4	2
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.652	1.705
μ , мм ⁻¹	4.714	6.004
$F(000)$	1968	1436
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.42 × 0.22 × 0.18)	Призма (0.46 × 0.43 × 0.25)
Область сбора данных по θ , град.	1.83–28.25	2.39–28.04
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21$, $-22 \leq k \leq 22$, $-22 \leq l \leq 22$	$-18 \leq h \leq 18$, $-20 \leq k \leq 20$, $-20 \leq l \leq 20$
Измерено отражений	37011	26926
Независимых отражений	18862 ($R_{\text{int}} = 0.0834$)	13619 ($R_{\text{int}} = 0.0222$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	11306	10508
Переменных уточнения	715	573
GOOF	1.070	1.017
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0872$, $wR_2 = 0.2404$	$R_1 = 0.0272$, $wR_2 = 0.0634$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.1401$, $wR_2 = 0.2705$	$R_1 = 0.0434$, $wR_2 = 0.0689$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-3.486/4.987	-0.598/1.126

Таблица 46 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры LV, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$ и LVI, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O})_n$

Параметр	LV	LVI
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{CdAu}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{CdAu}_2 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$
Молекулярная масса	1289.21	1356.83
Температура, К	203(2)	203(2)
Длина волны, (MoK α), Å	0.71073	
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$C2/c$	$P\bar{1}$
a , Å	16.0636(14)	10.0873(9)
b , Å	16.5883(14)	12.7414(11)
c , Å	14.8656(12)	17.4627(15)
α , град.		94.301(2)
β , град.	106.982(2)	100.717(2)
γ , град.		99.221(2)
V , Å ³	3788.5(6)	2164.0(3)
Z	4	2
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.260	2.085
μ , мм ⁻¹	9.030	7.912
$F(000)$	2456	1307.0
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.25 × 0.19 × 0.16)	Призма (0.22 × 0.03 × 0.014)
Область сбора данных по θ , град.	1.81–30.02	1.91–25.01
Интервалы индексов отражений	$-22 \leq h \leq 22$, $-23 \leq k \leq 20$, $-20 \leq l \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11$ $-9 \leq k \leq 15$ $-20 \leq l \leq 20$
Измерено отражений	13906	11483
Независимых отражений	5425 ($R_{\text{int}} = 0.0292$)	7564 ($R_{\text{int}} = 0.0555$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4416	4329
Переменных уточнения	195	465
GOOF	1.034	0.943
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0308$, $wR_2 = 0.0675$	$R_1 = 0.0539$, $wR_2 = 0.0964$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.0727$	$R_1 = 0.1224$, $wR_2 = 0.1205$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-1.011/4.146	-1.210/1.446

Таблица 47 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры LVII, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{CdCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ и LVIII, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{AuCl}_2])_n$

Параметр	LVII	LVIII
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{CdAu}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cl}_2\text{Au}_2$
Молекулярная масса	1315.13	705.25
Температура, К	170(2)	170(1)
Длина волны, (MoK α), Å	0.71073	
Сингония	Триклинная	моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$C2/c$
a , Å	8.5055(2)	18.7276(4)
b , Å	10.9264(2)	6.00410(10)
c , Å	20.6655(4)	15.1911(3)
α , град.	78.8761(10)	
β , град.	89.3206(9)	120.1980(10)
γ , град.	83.3539(9)	
V , Å ³	1871.68(7)	1476.32(5)
Z	2	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.334	3.173
μ , мм ⁻¹	9.151	20.754
$F(000)$	1248	1272
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.53 × 0.17 × 0.14)	Призма (0.20×0.15×0.10)
Область сбора данных по θ , град.	2.622–30.748	2.52 – 32.62
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $0 \leq l \leq 29$	$-28 \leq h \leq 24,$ $0 \leq k \leq 9,$ $0 \leq l \leq 23$
Измерено отражений	12008	34654
Независимых отражений	11944	2702
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	9774	2604
Переменных уточнения	404	79
GOOF	1.210	2702
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0632,$ $wR_2 = 0.2125$	$R_1 = 0.0168,$ $wR_2 = 0.0410$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0781,$ $wR_2 = 0.2194$	$R_1 = 0.0178,$ $wR_2 = 0.0414$
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся	0.00022(2)
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-2.143/3.330	-1.227/0.955

Таблица 48 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры LIX, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ и LX, $([\text{AuCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}])_n$

Параметр	LIX	LX
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cl}_4\text{Au}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Cl}_2\text{Au}$
Молекулярная масса	832.25	416.13
Температура, К	170(2)	170(2)
Длина волны, (MoK_α) , Å	0.71073	
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a , Å	7.85410(10)	17.2247(2)
b , Å	12.3999(2)	7.05300(10)
c , Å	10.9665(2)	17.2298(2)
β , град.	99.7470(10)	97.6270(10)
V , Å ³	1052.61(3)	2074.66(5)
Z	2	8
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.626	2.665
μ , мм ⁻¹	14.822	15.040
$F(000)$	768	1536
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.42 × 0.29 × 0.24)	Тонкие иглы (0.40 × 0.07 × 0.05)
Область сбора данных по θ , град.	2.50–30.65	1.19–32.32
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 17$ $-15 \leq l \leq 15$	$-25 \leq h \leq 25$ $-10 \leq k \leq 10$ $-25 \leq l \leq 25$
Измерено отражений	26993	67860
Независимых отражений	3251 ($R_{\text{int}}=0.0194$)	7090 ($R_{\text{int}}=0.0254$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2939	6815
Переменных уточнения	106	204
GOOF	1.094	1.062
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0107$ $wR_2 = 0.0266$	$R_1 = 0.0140$ $wR_2 = 0.0335$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0127$ $wR_2 = 0.0275$	$R_1 = 0.0158$ $wR_2 = 0.0327$
Коэффициент экстинкции	0.00434(6)	Не уточнялся
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-0.550/0.591	-1.302/2.012

Таблица 49 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры LXI, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ и LXII, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$

Параметр	LXI	LXII
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cl}_4\text{Au}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cl}_4\text{Au}_2$
Молекулярная масса	888.36	944.46
Температура, К	203(2)	203(2)
Длина волны, (MoK_α) , Å	0.71073	
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a , Å	8.1654(8)	14.2599(16)
b , Å	10.5816(10)	15.4715(18)
c , Å	15.3048(15)	15.8513(18)
α , град.	73.948(2)	71.007(2)
β , град.	85.448(2)	73.213(2)
γ , град.	89.329(2)	68.880(2)
V , Å ³	1266.7(2)	3025.7(6)
Z	2	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.329	2.073
μ , мм ⁻¹	12.324	10.326
$F(000)$	832	1792
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.21 × 0.14 × 0.05)	Призма (0.32 × 0.17 × 0.03)
Область сбора данных по θ , град.	2.00–30.49	1.74–28.30
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 10$ $-21 \leq l \leq 17$	$-14 \leq h \leq 18$ $-16 \leq k \leq 20$ $-20 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	9361	20387
Независимых отражений	6888 ($R_{\text{int}} = 0.0168$)	14595 ($R_{\text{int}} = 0.0545$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5550	8632
Переменных уточнения	246	565
GOOF	1.008	0.969
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0305$, $wR_2 = 0.0666$	$R_1 = 0.0566$, $wR_2 = 0.1192$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.0722$	$R_1 = 0.1134$, $wR_2 = 0.1474$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-1.416/2.253	-2.156/3.461

Таблица 50 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры LXIII, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ и LXVI, $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_6][\text{Au}_2\text{Cl}_8][\text{AuCl}_4]$

Параметр	LXIII	LXVI
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cl}_4\text{Au}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_{12}\text{Cl}_{12}\text{Au}_6$
Молекулярная масса	944.46	2580.66
Температура, К	203(2)	170(2)
Длина волны, (MoK α), Å	0.71073	
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$C2/c$
a , Å	9.9748(14)	24.8729(10)
b , Å	11.2432(15)	9.5087(4)
c , Å	26.553(4)	27.4353(11)
β , град.	91.538(3)	105.082(2)
V , Å ³	2976.8(7)	6265.2(4)
Z	4	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.107	2.736
μ , мм ⁻¹	10.496	14.953
$F(000)$	1792	4752
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.44 × 0.38 × 0.32)	Призма (0.39 × 0.32 × 0.16)
Область сбора данных по θ , град.	1.97–30.51	2.30–40.89
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 15$ $-34 \leq l \leq 36$	$-45 \leq h \leq 45$, $-17 \leq k \leq 17$, $-50 \leq l \leq 50$
Измерено отражений	21894	73800
Независимых отражений	8550 ($R_{\text{int}} = 0.0350$)	20392 ($R_{\text{int}} = 0.0288$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6313	15452
Переменных уточнения	336	374
GOOF	1.053	1.022
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0328$, $wR_2 = 0.0625$	$R1 = 0.0291$, $wR2 = 0.0595$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0555$, $wR_2 = 0.0685$	$R1 = 0.0483$, $wR2 = 0.0651$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-2.136/0.785	-2.191/2.745

Таблица 51 – Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры LXIV, $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ и LXV, $([\text{AuCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}])_n$

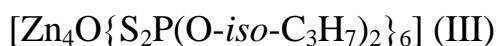
Параметр	LXIV	LXV
	Значение	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cl}_4\text{Au}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Cl}_2\text{Au}$
Молекулярная масса	856.27	428.14
Температура, К	203(2)	203(2)
Длина волны, (MoK α), Å	0.71073	
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
a , Å	11.6424(10)	6.9777(5)
b , Å	15.1232(12)	12.3920(9)
c , Å	111.508(2)	12.9569(9)
β , град.	111.508(2)	90.00
V , Å ³	2183.0(3)	1120.35(14)
Z	4	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.605	2.538
μ , мм ⁻¹	14.298	13.929
$F(000)$	1584	792
Форма кристалла (размер, мм)	Призма (0.22 × 0.21 × 0.07)	Призма (0.30 × 0.05 × 0.02)
Область сбора данных по θ , град.	1.99–30.69	2.27–28.32
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$ $-21 \leq k \leq 11$ $-18 \leq l \leq 17$	$-9 \leq h \leq 8$, $-16 \leq k \leq 12$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	15802	7600
Независимых отражений	6264 ($R_{\text{int}} = 0.0306$)	2802 ($R_{\text{int}} = 0.0265$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4581	2591
Переменных уточнения	220	110
GOOF	1.023	1.019
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0570$	$R1 = 0.0233$, $wR2 = 0.0470$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0536$, $wR_2 = 0.0638$	$R1 = 0.0285$, $wR2 = 0.0495$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-1.372/2.347	-0.639/0.896

Таблица 52 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в молекулах $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]^*$ (Ib) и $[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{so-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]**$ (II)

$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{sec-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$		$[\text{Pt}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-}i\text{so-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Pt–S(1)	2.3210(7)	Pt–S(1)	2.329(1)
Pt–S(2)	2.3244(7)	Pt–S(1) ^a	2.329(1)
P–S(1)	1.9900(1)	Pt–S(2)	2.315(1)
P–S(2)	1.9984(1)	Pt–S(2) ^a	2.315(1)
P–O(1A)	1.582(3)	P–S(1)	1.997(2)
P–O(1B)	1.578(3)	P–S(2)	1.986(2)
P–O(2A)	1.606(3)	P–O(1)	1.564(4)
P–O(2B)	1.575(3)	P–O(2)	1.566(4)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S(1)–Pt–S(1) ^a	180.0(1)	S(1)–Pt–S(1) ^a	180.0
S(2)–Pt–S(2) ^a	180.0(1)	S(1)–Pt–S(2)	83.89(5)
S(1)–Pt–S(2)	83.32(3)	S(1)–Pt–S(2) ^a	96.11(5)
S(1)–Pt–S(2) ^a	96.68(3)	S(2)–Pt–S(1) ^a	96.11(5)
P–S(1)–Pt	87.23(3)	S(2)–Pt–S(2) ^a	180.0
P–S(2)–Pt	86.94(3)	S(2) ^a –Pt–S(1) ^a	83.89(5)
S(1)–P–S(2)	101.47(4)	P–S(1)–Pt	86.13(5)
O(1A)–P–S(1)	121.18(2)	P–S(2)–Pt	86.75(5)
O(1A)–P–S(2)	107.91(1)	S(1)–P–S(2)	102.39(7)
O(1B)–P–S(1)	108.02(2)	O(1)–P–S(1)	114.8(2)
O(1B)–P–S(2)	122.69(1)	O(1)–P–S(2)	114.5(2)
O(2A)–P–S(1)	124.12(9)	O(1)–P–O(2)	95.3(2)
O(2B)–P–S(1)	106.34(1)	O(2)–P–S(1)	114.7(2)
O(2A)–P–S(2)	105.82(1)	O(2)–P–S(2)	115.8(2)
O(2B)–P–S(2)	124.40(1)	P–O(1)–C(1)	121.6(3)
O(1A)–P–O(2A)	95.15(2)	P–O(2)–C(5)	122.4(4)
O(1B)–P–O(2A)	96.64(2)		
O(1A)–P–O(2B)	97.29(2)		
O(1B)–P–O(2B)	92.73(2)		
O(1A)–P–O(1B)	16.46(2)		
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
PtS(1)S(2)P	168.79(5)	PtS(1)S(2)P	–169.82(3)
S(1)PtPS(2)	–169.44(4)	S(1)PtPS(2)	170.53(2)

*Симметрическое преобразование: ^a $-x, -y, -z + 2$. Заселенность: (A) = 0.50, (B) = 0.50.

**Симметрическое преобразование: ^a $-x + 2, -y + 2, -z$. Заселенность: (A) = 0.60, (B) = 0.40.

Таблица 53 – Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле

СВЯЗЬ	d , Å	СВЯЗЬ	d , Å
Zn(1)–O(1)	1.968(3)	P(2)–S(4)	1.988(2)
Zn(1)–S(1)	2.361(2)	P(2)–O(4)	1.583(4)
Zn(1)–S(6A)	2.513(3)	P(2)–O(5)	1.570(4)
Zn(1)–S(6B)	2.206(3)	P(3)–S(5)	2.000(2)
Zn(1)–S(10)	2.357(2)	P(3)–S(6A)	1.805(3)
Zn(2)–O(1)	1.973(3)	P(3)–S(6B)	2.129(3)
Zn(2)–S(2)	2.365(2)	P(3)–O(6A)	1.606(5)
Zn(2)–S(3)	2.359(2)	P(3)–O(6B)	1.521(5)
Zn(2)–S(12)	2.351(2)	P(3)–O(7A)	1.599(7)
Zn(3)–O(1)	1.980(3)	P(3)–O(7B)	1.705(7)
Zn(3)–S(4)	2.349(2)	P(4)–S(7A)	1.826(3)
Zn(3)–S(5)	2.347(2)	P(4)–S(7B)	2.158(3)
Zn(3)–S(7A)	2.446(3)	P(4)–S(8A)	2.159(3)
Zn(3)–S(7B)	2.281(3)	P(4)–S(8B)	1.830(3)
Zn(4)–O(1)	1.964(3)	P(4)–O(8A)	1.574(6)
Zn(4)–S(8A)	2.316(3)	P(4)–O(8B)	1.586(6)
Zn(4)–S(8B)	2.428(3)	P(4)–O(9A)	1.573(6)
Zn(4)–S(9)	2.357(1)	P(4)–O(9B)	1.603(6)
Zn(4)–S(11)	2.342(2)	P(5)–S(9)	1.988(2)
P(1A)–S(1)	2.225(3)	P(5)–S(10)	2.004(2)
P(1B)–S(1)	1.748(3)	P(5)–O(10)	1.572(4)
P(1A)–S(2)	1.738(3)	P(5)–O(11)	1.571(4)
P(1B)–S(2)	2.229(3)	P(6)–S(11)	1.928(2)
P(1A)–O(2A)	1.579(6)	P(6)–S(12)	2.002(2)
P(1B)–O(2B)	1.571(6)	P(6)–O(12A)	1.561(5)
P(1A)–O(3A)	1.585(6)	P(6)–O(12B)	1.673(5)
P(1B)–O(3B)	1.588(6)	P(6)–O(13A)	1.666(5)
P(2)–S(3)	1.998(2)	P(6)–O(13B)	1.605(5)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
Zn(1)–O(1)–Zn(2)	109.6(1)	Zn(2)–O(1)–Zn(3)	109.7(1)
Zn(1)–O(1)–Zn(3)	110.2(2)	Zn(2)–O(1)–Zn(4)	110.1(2)
Zn(1)–O(1)–Zn(4)	108.8(1)	Zn(3)–O(1)–Zn(4)	108.5(1)
O(1)–Zn(1)–S(1)	113.51(10)	O(1)–Zn(3)–S(4)	109.12(10)
O(1)–Zn(1)–S(6A)	105.35(11)	O(1)–Zn(3)–S(5)	112.78(10)

O(1)–Zn(1)–S(6B)	117.5(1)	O(1)–Zn(3)–S(7A)	104.83(1)
O(1)–Zn(1)–S(10)	111.65(10)	O(1)–Zn(3)–S(7B)	117.96(11)
S(1)–Zn(1)–S(6A)	108.39(8)	S(4)–Zn(3)–S(5)	108.64(5)
S(1)–Zn(1)–S(6B)	102.80(10)	S(4)–Zn(3)–S(7A)	108.41(7)
S(1)–Zn(1)–S(10)	106.49(6)	S(4)–Zn(3)–S(7B)	104.81(8)
S(6A)–Zn(1)–S(10)	111.50(7)	S(5)–Zn(3)–S(7A)	112.92(7)
S(6B)–Zn(1)–S(10)	103.78(9)	S(5)–Zn(3)–S(7B)	102.91(8)
O(1)–Zn(2)–S(2)	110.62(10)	O(1)–Zn(4)–S(8A)	123.24(11)
O(1)–Zn(2)–S(3)	113.80(10)	O(1)–Zn(4)–S(8B)	104.97(11)
O(1)–Zn(2)–S(12)	113.51(10)	O(1)–Zn(4)–S(9)	108.19(10)
S(2)–Zn(2)–S(3)	105.59(6)	O(1)–Zn(4)–S(11)	112.59(10)
S(2)–Zn(2)–S(12)	104.82(6)	S(8A)–Zn(4)–S(9)	104.23(7)
S(3)–Zn(2)–S(12)	107.81(5)	S(8B)–Zn(4)–S(9)	112.81(7)
S(1)–P(1A)–S(2)	117.0(1)	S(8A)–Zn(4)–S(11)	98.28(8)
S(1)–P(1B)–S(2)	116.4(2)	S(8B)–Zn(4)–S(11)	108.88(8)
O(2A)–P(1A)–O(3A)	101.5(3)	S(9)–Zn(4)–S(11)	109.40(6)
O(2B)–P(1B)–O(3B)	100.6(3)	S(7A)–P(4)–S(8A)	116.8(1)
O(2A)–P(1A)–S(1)	108.6(3)	S(7B)–P(4)–S(8B)	116.2(1)
O(2B)–P(1B)–S(1)	111.0(3)	O(8A)–P(4)–O(9A)	99.9(3)
O(2A)–P(1A)–S(2)	107.0(2)	O(8B)–P(4)–O(9B)	98.5(3)
O(2B)–P(1B)–S(2)	112.2(3)	O(8A)–P(4)–S(7A)	115.4(3)
O(3A)–P(1A)–S(1)	111.3(2)	O(8B)–P(4)–S(7B)	105.0(3)
O(3B)–P(1B)–S(1)	107.0(3)	O(8A)–P(4)–S(8A)	101.8(3)
O(3A)–P(1A)–S(2)	110.2(3)	O(8B)–P(4)–S(8B)	116.2(3)
O(3B)–P(1B)–S(2)	108.4(3)	O(9A)–P(4)–S(7A)	117.4(3)
S(3)–P(2)–S(4)	116.49(9)	O(9B)–P(4)–S(7B)	96.4(3)
O(4)–P(2)–O(5)	101.4(2)	O(9A)–P(4)–S(8A)	103.1(3)
O(4)–P(2)–S(3)	110.6(2)	O(9B)–P(4)–S(8B)	121.3(3)
O(4)–P(2)–S(4)	109.0(2)	S(9)–P(5)–S(10)	116.25(8)
O(5)–P(2)–S(3)	110.7(2)	O(10)–P(5)–O(11)	101.3(2)
O(5)–P(2)–S(4)	107.5(2)	O(10)–P(5)–S(9)	109.7(2)
S(5)–P(3)–S(6A)	118.3(1)	O(10)–P(5)–S(10)	110.8(2)
S(5)–P(3)–S(6B)	118.00(12)	O(11)–P(5)–S(9)	107.5(2)
O(6A)–P(3)–O(7A)	93.1(3)	O(11)–P(5)–S(10)	110.2(2)
O(6B)–P(3)–O(7B)	103.7(3)	S(11)–P(6)–S(12)	119.29(11)
O(6A)–P(3)–S(5)	103.2(2)	O(12A)–P(6)–O(13A)	100.9(3)
O(6B)–P(3)–S(5)	115.4(3)	O(12B)–P(6)–O(13B)	91.5(3)

O(6A)–P(3)–S(6A)	110.1(2)	O(12A)–P(6)–S(11)	128.8(3)
O(6B)–P(3)–S(6B)	111.1(3)	O(12B)–P(6)–S(11)	95.0(2)
O(7A)–P(3)–S(5)	109.1(2)	O(12A)–P(6)–S(12)	105.5(2)
O(7B)–P(3)–S(5)	110.8(2)	O(12B)–P(6)–S(12)	110.5(2)
O(7A)–P(3)–S(6A)	118.9(3)	O(13A)–P(6)–S(11)	94.7(2)
O(7B)–P(3)–S(6B)	94.9(2)	O(13B)–P(6)–S(11)	116.4(2)
P(1A)–S(1)–Zn(1)	102.73(9)	O(13A)–P(6)–S(12)	100.1(2)
P(1B)–S(1)–Zn(1)	106.63(11)	O(13B)–P(6)–S(12)	116.9(2)
P(1A)–S(2)–Zn(2)	105.43(11)	P(4)–S(7A)–Zn(3)	105.80(12)
P(1B)–S(2)–Zn(2)	104.80(10)	P(4)–S(7B)–Zn(3)	101.07(12)
P(2)–S(3)–Zn(2)	106.55(7)	P(4)–S(8A)–Zn(4)	99.07(11)
P(2)–S(4)–Zn(3)	101.27(7)	P(4)–S(8B)–Zn(4)	105.4(1)
P(3)–S(5)–Zn(3)	103.35(8)	P(5)–S(9)–Zn(4)	100.56(7)
P(3)–S(6A)–Zn(1)	105.79(12)	P(5)–S(10)–Zn(1)	104.61(7)
P(3)–S(6B)–Zn(1)	106.4(1)	P(6)–S(11)–Zn(4)	106.25(9)
		P(6)–S(12)–Zn(2)	105.45(8)

Таблица 54 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в молекуле $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]_n$ * (IVb)

Димер «А»		Димер «В»	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Tl(1)–S(1)	3.011(3)	Tl(3)–S(5)	2.983(3)
Tl(1)–S(2)	3.195(2)	Tl(3)–S(6)	3.193(2)
Tl(1)–S(3)	3.052(3)	Tl(3)–S(7)	3.003(3)
Tl(1)–S(6) ^a	3.255(2)	Tl(3)–S(2)	3.237(2)
Tl(2)–S(3)	3.192(3)	Tl(4)–S(7)	3.173(3)
Tl(2)–S(4)	2.965(3)	Tl(4)–S(8)	3.013(3)
Tl(2)–S(2)	3.042(2)	Tl(4)–S(6)	3.033(2)
Tl(2)–S(7)	3.266(3)	Tl(4)–S(3) ^b	3.244(3)
Tl(1)⋯O(5) ^a	3.302(6)	Tl(3)⋯O(2)	3.236(6)
Tl(1)⋯O(6) ^a	3.406(6)	Tl(3)⋯O(7)	3.394(6)
Tl(2)⋯O(7)	3.285(6)	Tl(4)⋯O(3) ^b	3.207(6)
Tl(2)⋯O(8)	3.405(6)	Tl(4)⋯O(5)	3.326(5)
S(1)–P(1)	1.958(4)	S(5)–P(3)	1.960(3)
S(2)–P(1)	1.990(3)	S(6)–P(3)	1.987(3)
S(3)–P(2)	1.985(4)	S(7)–P(4)	1.988(3)

S(4)–P(2)	1.942(4)	S(8)–P(4)	1.942(3)
P(1)–O(2)	1.574(6)	P(3)–O(5)	1.599(6)
P(1)–O(1)	1.598(6)	P(3)–O(6)	1.605(6)
P(2)–O(3)	1.595(6)	P(4)–O(7)	1.595(6)
P(2)–O(4)	1.630(7)	P(4)–O(8)	1.596(6)
O(1)–C(11)	1.478(9)	O(5)–C(51)	1.461(8)
O(2)–C(21)	1.470(8)	O(6)–C(61)	1.455(8)
O(3)–C(31)	1.450(8)	O(7)–C(71)	1.473(8)
O(4)–C(41)	1.451(9)	O(8)–C(81)	1.427(9)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Tl(1)–S(2)	65.74(7)	S(5)–Tl(3)–S(6)	66.29(6)
S(1)–Tl(1)–S(3)	94.15(8)	S(5)–Tl(3)–S(7)	91.96(7)
S(2)–Tl(1)–S(3)	92.81(7)	S(6)–Tl(3)–S(7)	85.19(6)
S(1)–Tl(1)–S(6) ^a	80.09(7)	S(5)–Tl(3)–S(2)	82.06(6)
S(2)–Tl(1)–S(6) ^a	141.91(6)	S(6)–Tl(3)–S(2)	141.76(6)
S(3)–Tl(1)–S(6) ^a	72.62(6)	S(7)–Tl(3)–S(2)	74.58(7)
S(2)–Tl(2)–S(3)	93.07(7)	S(6)–Tl(4)–S(7)	85.05(6)
S(2)–Tl(2)–S(4)	94.76(9)	S(6)–Tl(4)–S(8)	92.85(7)
S(3)–Tl(2)–S(4)	65.75(7)	S(7)–Tl(4)–S(8)	66.00(6)
S(2)–Tl(2)–S(7)	73.64(6)	S(6)–Tl(4)–S(3) ^b	73.01(6)
S(3)–Tl(2)–S(7)	142.71(6)	S(7)–Tl(4)–S(3) ^b	141.07(6)
S(4)–Tl(2)–S(7)	80.50(7)	S(8)–Tl(4)–S(3) ^b	83.05(7)
P(1)–S(1)–Tl(1)	91.1(1)	P(3)–S(5)–Tl(3)	91.1(1)
P(1)–S(2)–Tl(2)	97.9(1)	P(3)–S(6)–Tl(4)	95.8(1)
P(1)–S(2)–Tl(1)	85.3(1)	P(3)–S(6)–Tl(3)	84.7(1)
P(1)–S(2)–Tl(3)	88.8(1)	P(3)–S(6)–Tl(1) ^b	84.1(1)
P(2)–S(3)–Tl(1)	97.4(1)	P(4)–S(7)–Tl(2)	84.4(1)
P(2)–S(3)–Tl(2)	84.8(1)	P(4)–S(7)–Tl(3)	98.1(1)
P(2)–S(3)–Tl(4) ^a	88.1(1)	P(4)–S(7)–Tl(4)	85.2(1)
P(2)–S(4)–Tl(2)	92.1(1)	P(4)–S(8)–Tl(4)	90.5(1)
Tl(1)–S(2)–Tl(2)	87.11(6)	Tl(3)–S(6)–Tl(1) ^b	168.78(8)
Tl(1)–S(2)–Tl(3)	170.37(8)	Tl(3)–S(7)–Tl(2)	86.31(6)
Tl(2)–S(2)–Tl(3)	86.19(6)	Tl(4)–S(6)–Tl(1) ^b	87.22(6)
Tl(1)–S(3)–Tl(2)	87.01(7)	Tl(3)–S(7)–Tl(4)	95.37(7)
Tl(1)–S(3)–Tl(4) ^a	87.09(6)	Tl(4)–S(7)–Tl(2)	169.54(8)
Tl(2)–S(3)–Tl(4) ^a	170.14(9)	Tl(4)–S(6)–Tl(3)	94.38(6)

S(1)–P(1)–S(2)	117.3(2)	S(5)–P(3)–S(6)	117.9(2)
O(1)–P(1)–S(1)	111.7(3)	O(5)–P(3)–S(5)	113.3(3)
O(1)–P(1)–S(2)	109.5(3)	O(5)–P(3)–S(6)	104.5(2)
O(2)–P(1)–S(1)	113.2(3)	O(6)–P(3)–S(5)	111.5(3)
O(2)–P(1)–S(2)	104.2(2)	O(6)–P(3)–S(6)	109.1(3)
O(2)–P(1)–O(1)	99.2(3)	O(5)–P(3)–O(6)	98.6(3)
S(4)–P(2)–S(3)	116.9(2)	S(7)–P(4)–S(8)	118.2(2)
O(3)–P(2)–S(3)	105.8(2)	O(7)–P(4)–S(7)	104.0(2)
O(3)–P(2)–S(4)	115.0(3)	O(7)–P(4)–S(8)	112.7(3)
O(4)–P(2)–S(3)	107.4(3)	O(8)–P(4)–S(7)	108.1(3)
O(4)–P(2)–S(4)	113.6(3)	O(8)–P(4)–S(8)	113.6(3)
O(3)–P(2)–O(4)	95.7(3)	O(7)–P(4)–O(8)	98.0(3)
C(11)–O(1)–P(1)	127.1(6)	C(51)–O(5)–P(3)	120.7(5)
C(21)–O(2)–P(1)	121.2(5)	C(61)–O(6)–P(3)	124.3(5)
C(31)–O(3)–P(2)	121.0(5)	C(71)–O(7)–P(4)	120.3(5)
C(41)–O(4)–P(2)	120.5(6)	C(81)–O(8)–P(4)	127.1(6)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Tl(1)S(1)S(2)P(1)	–171.1(2)	Tl(3)S(5)S(6)P(3)	177.8(2)
S(1)Tl(1)P(1)S(2)	–172.3(2)	S(5)Tl(3)P(3)S(6)	178.1(2)
Tl(2)S(3)S(4)P(2)	–171.9(2)	Tl(4)S(7)S(8)P(4)	175.4(2)
S(3)Tl(2)P(2)S(4)	–172.9(2)	S(7)Tl(4)P(4)S(8)	176.0(2)

*Симметрические преобразования: ^a $x, y - 1, z$; ^b $x, y + 1, z$.

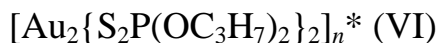
Таблица 55 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структуре $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n^*$ (V)

СВЯЗЬ	$d, \text{Å}$	СВЯЗЬ	$d, \text{Å}$
Au(1)–Au(2)	2.9875(3)	P(1)–S(2)	2.013(2)
Au(1)–Au(2) ^a	3.0553(3)	P(2)–S(3)	2.014(2)
Au(1)–S(1)	2.3004(15)	P(2)–S(4)	2.004(2)
Au(2)–S(2)	2.2913(17)	P(1)–O(1)	1.568(4)
Au(1)–S(3)	2.3025(14)	P(1)–O(2)	1.566(4)
Au(2)–S(4)	2.3025(16)	P(2)–O(3)	1.566(4)
P(1)–S(1)	2.011(2)	P(2)–O(4)	1.578(4)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Au(1)–Au(2)–Au(1) ^b	170.561(11)	S(4)–Au(2)–Au(1)	97.03(4)
Au(2)–Au(1)–Au(2) ^a	169.492(11)	S(4)–Au(2)–Au(1) ^b	85.29(4)
Au(1)–S(1)–P(1)	102.04(7)	S(1)–P(1)–S(2)	118.88(10)

Au(1)–S(3)–P(2)	98.07(7)	S(1)–P(1)–O(1)	112.2(2)
Au(2)–S(2)–P(1)	110.43(8)	S(1)–P(1)–O(2)	107.8(2)
Au(2)–S(4)–P(2)	102.59(7)	S(2)–P(1)–O(1)	109.9(2)
S(1)–Au(1)–Au(2)	92.06(4)	S(2)–P(1)–O(2)	108.3(2)
S(1)–Au(1)–Au(2) ^a	94.31(4)	O(1)–P(1)–O(2)	97.5(2)
S(1)–Au(1)–S(3)	176.73(6)	S(3)–P(2)–S(4)	118.20(10)
S(2)–Au(2)–Au(1)	92.02(4)	S(3)–P(2)–O(3)	112.7(2)
S(2)–Au(2)–Au(1) ^b	86.30(4)	S(3)–P(2)–O(4)	107.0(2)
S(2)–Au(2)–S(4)	170.35(5)	S(4)–P(2)–O(3)	106.7(2)
S(3)–Au(1)–Au(2)	89.10(3)	S(4)–P(2)–O(4)	108.1(2)
S(3)–Au(1)–Au(2) ^a	85.00(3)	O(3)–P(2)–O(4)	103.1(3)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
S(1)Au(1)Au(2)S(2)	–36.65(6)	S(3)Au(1)Au(2)S(4)	–30.24(6)
S(1)Au(1)Au(2)S(4)	146.70(6)	S(3)Au(1)Au(2)S(2)	146.41(6)
Au(1)S(1)P(1)S(2)	–46.04(12)	Au(2)S(4)P(2)S(3)	39.64(12)
Au(2)S(2)P(1)S(1)	14.43(14)	Au(1)S(3)P(2)S(4)	–66.66(10)

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

Таблица 56 – Основные длины связей (d) и валентные (ω) углы в структуре



Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Au(1)–S(11)	2.312(2)	S(21)–P(1)	2.009(3)
Au(1)–S(12)	2.306(2)	S(22)–P(2)	2.007(2)
Au(2)–S(21)	2.307(2)	S(31)–P(3)	2.015(3)
Au(2)–S(22)	2.309(2)	S(32)–P(4)	2.014(2)
Au(3)–S(31)	2.309(2)	S(41)–P(3)	2.007(3)
Au(3)–S(32)	2.311(2)	S(42)–P(4)	2.010(3)
Au(4)–S(41)	2.305(2)	P(1)–O(11)	1.580(5)
Au(4)–S(42)	2.302(2)	P(1)–O(12)	1.575(5)
Au(1)···Au(2)	3.0524(5)	P(2)–O(21)	1.577(5)
Au(2)···Au(3)	3.0528(5)	P(2)–O(22)	1.571(5)
Au(3)···Au(4)	3.0267(5)	P(3)–O(31)	1.577(5)
Au(4)···Au(1)	3.0715(5)	P(3)–O(32)	1.571(5)
S(11)–P(1)	2.016(2)	P(4)–O(41)	1.565(5)
S(12)–P(2)	2.011(2)	P(4)–O(42)	1.570(5)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
Au(1)···Au(2)···Au(3)	177.260(16)	S(11)–P(1)–S(21)	118.52(12)

Au(2)···Au(3)···Au(4)	176.212(15)	S(12)–P(2)–S(22)	118.48(12)
Au(3)···Au(4)···Au(1) ^a	176.999(16)	S(31)–P(3)–S(41)	118.75(12)
Au(4) ^b ···Au(1)···Au(2)	176.355(15)	S(32)–P(4)–S(42)	118.47(12)
S(11)–Au(1)–S(12)	177.30(6)	S(11)–P(1)–O(11)	107.1(2)
S(21)–Au(2)–S(22)	169.73(6)	S(11)–P(1)–O(12)	113.3(2)
S(31)–Au(3)–S(32)	178.66(6)	S(12)–P(2)–O(21)	113.0(2)
S(41)–Au(4)–S(42)	170.57(6)	S(12)–P(2)–O(22)	106.7(2)
Au(1)–Au(2)–S(21)	95.27(4)	S(21)–P(1)–O(11)	107.9(2)
Au(1)–Au(2)–S(22)	94.97(4)	S(21)–P(1)–O(12)	106.6(2)
Au(2)–Au(1)–S(11)	91.39(4)	S(22)–P(2)–O(21)	107.1(2)
Au(2)–Au(1)–S(12)	90.91(4)	S(22)–P(2)–O(22)	107.8(2)
Au(3)–Au(4)–S(41)	94.48(5)	S(31)–P(3)–O(31)	107.1(2)
Au(3)–Au(4)–S(42)	94.94(4)	S(31)–P(3)–O(32)	112.2(2)
Au(4)–Au(3)–S(31)	90.75(5)	S(32)–P(4)–O(41)	112.3(2)
Au(4)–Au(3)–S(32)	90.51(4)	S(32)–P(4)–O(42)	106.8(2)
Au(1)–S(11)–P(1)	97.86(9)	S(41)–P(3)–O(31)	107.4(2)
Au(1)–S(12)–P(2)	99.73(9)	S(41)–P(3)–O(32)	107.1(2)
Au(2)–S(21)–P(1)	103.98(9)	S(42)–P(4)–O(41)	106.9(2)
Au(2)–S(22)–P(2)	105.60(9)	S(42)–P(4)–O(42)	107.9(2)
Au(3)–S(31)–P(3)	98.14(9)	O(11)–P(1)–O(12)	102.0(3)
Au(3)–S(32)–P(4)	97.48(9)	O(21)–P(2)–O(22)	102.4(3)
Au(4)–S(41)–P(3)	105.73(9)	O(31)–P(3)–O(32)	103.1(3)
Au(4)–S(42)–P(4)	104.79(9)	O(41)–P(4)–O(42)	103.4(3)

* Симметрические преобразования: ^a 1 + x, y, z; ^b – 1 + x, y, z.

Таблица 57 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структуре [Cu₂{S₂CN(CH₂)₆]₄]•2[Cu{S₂CN(CH₂)₆]₂ (XVI)

Биядерная молекула			
Мостиковые лиганды		Терминальные лиганды	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cu(1)–S(1)	2.3276(8)	Cu(1)–S(3)	2.3024(8)
Cu(1)–S(2)	2.3107(8)	Cu(1)–S(4)	2.3275(8)
Cu(1)–S(1 ^a)	2.8421(9)	S(3)–C(8)	1.726(3)
S(1)–C(1)	1.729(3)	S(4)–C(8)	1.730(3)
S(2)–C(1)	1.722(3)	N(2)–C(8)	1.309(3)
N(1)–C(1)	1.321(3)	N(2)–C(9)	1.472(3)
N(1)–C(2)	1.473(4)	N(2)–C(14)	1.476(3)

N(1)–C(7)	1.469(3)		
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(1)–Cu(1)–S(2)	76.97(3)	S(1)–Cu(1)–S(4)	164.58(3)
S(2)–Cu(1)–S(1 ^a)	97.16(3)	S(2)–Cu(1)–S(3)	162.27(3)
S(1)–Cu(1)–S(1 ^a)	93.63(3)	S(2)–Cu(1)–S(4)	101.28(3)
Cu(1)–S(1)–Cu(1 ^a)	86.37(3)	S(3)–Cu(1)–S(1 ^a)	100.48(3)
C(1)–S(1)–Cu(1)	84.02(9)	S(4)–Cu(1)–S(1 ^a)	101.78(3)
C(1)–S(1)–Cu(1 ^a)	101.67(9)	S(3)–Cu(1)–S(4)	76.94(3)
C(1)–S(2)–Cu(1)	84.70(9)	C(8)–S(3)–Cu(1)	85.46(9)
S(2)–C(1)–S(1)	113.5(2)	C(8)–S(4)–Cu(1)	84.57(9)
N(1)–C(1)–S(1)	123.9(2)	S(3)–C(8)–S(4)	112.9(2)
N(1)–C(1)–S(2)	122.6(2)	N(2)–C(8)–S(3)	123.5(2)
C(1)–N(1)–C(2)	120.8(2)	N(2)–C(8)–S(4)	123.6(2)
C(1)–N(1)–C(7)	121.3(2)	C(8)–N(2)–C(9)	121.1(2)
C(7)–N(1)–C(2)	117.8(2)	C(8)–N(2)–C(14)	120.9(2)
S(1)–Cu(1)–S(3)	99.97(3)	C(9)–N(2)–C(14)	117.9(2)
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
Cu(1)S(1)S(2)C(1)	–169.7(2)	Cu(1)S(3)S(4)C(8)	176.1(2)
S(1)C(1)Cu(1)S(2)	171.2(1)	S(3)C(8)Cu(1)S(4)	–176.6(1)
C(2)N(1)C(1)S(1)	–179.2(2)	C(9)N(2)C(8)S(3)	171.3(2)
C(2)N(1)C(1)S(2)	1.4(4)	C(9)N(2)C(8)S(4)	–8.0(3)
C(7)N(1)C(1)S(1)	4.6(4)	C(14)N(2)C(8)S(3)	–6.7(3)
C(7)N(1)C(1)S(2)	–174.8(2)	C(14)N(2)C(8)S(4)	174.1(2)
Моноядерная молекула			
СВЯЗЬ	d , Å	СВЯЗЬ	d , Å
Cu(2)–S(5)	2.3035(9)	S(8)–C(22)	1.726(3)
Cu(2)–S(6)	2.2815(9)	N(3)–C(15)	1.303(4)
Cu(2)–S(7)	2.2907(9)	N(3)–C(16)	1.492(4)
Cu(2)–S(8)	2.2990(9)	N(3)–C(21)	1.472(4)
S(5)–C(15)	1.727(3)	N(4)–C(22)	1.307(4)
S(6)–C(15)	1.731(3)	N(4)–C(23)	1.464(4)
S(7)–C(22)	1.726(3)	N(4)–C(28)	1.484(4)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(5)–Cu(2)–S(6)	77.70(3)	S(7)–C(22)–S(8)	113.4(2)
S(5)–Cu(2)–S(7)	103.59(3)	N(3)–C(15)–S(5)	124.2(2)
S(5)–Cu(2)–S(8)	173.27(3)	N(3)–C(15)–S(6)	123.2(2)

S(6)–Cu(2)–S(7)	175.75(3)	C(15)–N(3)–C(16)	120.6(2)
S(6)–Cu(2)–S(8)	100.36(3)	C(15)–N(3)–C(21)	121.6(2)
S(7)–Cu(2)–S(8)	77.88(3)	C(16)–N(3)–C(21)	117.8(2)
C(15)–S(5)–Cu(2)	84.0(1)	N(4)–C(22)–S(7)	123.1(2)
C(15)–S(6)–Cu(2)	84.5(1)	N(4)–C(22)–S(8)	123.6(2)
C(22)–S(7)–Cu(2)	84.4(1)	C(22)–N(4)–C(23)	121.9(3)
C(22)–S(8)–Cu(2)	84.2(1)	C(22)–N(4)–C(28)	120.9(3)
S(5)–C(15)–S(6)	112.6(2)	C(23)–N(4)–C(28)	117.2(2)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Cu(2)S(5)S(6)C(15)	–167.2(2)	Cu(2)S(7)S(8)C(22)	176.1(2)
S(5)C(15)Cu(2)S(6)	169.0(2)	S(7)C(22)Cu(2)S(8)	–176.7(2)
C(16)N(3)C(15)S(5)	177.4(2)	C(23)N(4)C(22)S(7)	–178.4(2)
C(16)N(3)C(15)S(6)	–0.8(4)	C(23)N(4)C(22)S(8)	2.0(4)
C(21)N(3)C(15)S(5)	–2.7(4)	C(28)N(4)C(22)S(7)	–0.0(4)
C(21)N(3)C(15)S(6)	179.2(2)	C(28)N(4)C(22)S(8)	–179.7(2)

*Симметрическое преобразование: ^a –x, –y + 2, –z.

Таблица 58 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структуре $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n^*$ (XVIII)

Биядерная молекула «А»			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Tl(1)–S(1)	2.962(3)	S(1)–C(1)	1.737(11)
Tl(1)–S(2)	3.152(3)	S(2)–C(1)	1.718(11)
Tl(1)–S(3)	3.032(3)	S(3)–C(7)	1.739(10)
Tl(1)–S(4)	3.278(3)	S(4)–C(7)	1.715(12)
Tl(1)–S(5)	3.447(3)	N(1)–C(1)	1.331(13)
Tl(1)–S(7) ^a	3.427(3)	N(1)–C(2)	1.447(13)
Tl(2)–S(1)	3.128(3)	N(1)–C(6)	1.499(13)
Tl(2)–S(2)	3.047(3)	N(2)–C(7)	1.327(13)
Tl(2)–S(3)	3.026(3)	N(2)–C(8)	1.46(1)
Tl(2)–S(4)	2.979(3)	N(2)–C(12)	1.468(13)
Tl(2)–S(2) ^c	4.125(3)		
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(1)–Tl(1)–S(2)	57.88(8)	Tl(1)–S(1)–Tl(2)	72.55(7)
S(1)–Tl(1)–S(3)	83.99(8)	C(1)–S(1)–Tl(4) ^b	97.6(4)
S(1)–Tl(1)–S(4)	106.82(9)	Tl(1)–S(1)–Tl(4) ^b	79.74(8)
S(2)–Tl(1)–S(4)	77.06(7)	Tl(2)–S(1)–Tl(4) ^b	152.28(10)

S(3)–Tl(1)–S(2)	106.44(8)	C(1)–S(2)–Tl(2)	84.8(4)
S(3)–Tl(1)–S(4)	55.77(8)	C(1)–S(2)–Tl(1)	84.4(4)
S(1)–Tl(1)–S(7) ^a	97.03(8)	Tl(2)–S(2)–Tl(1)	71.09(6)
S(3)–Tl(1)–S(7) ^a	148.32(8)	C(7)–S(3)–Tl(2)	85.84
S(2)–Tl(1)–S(7) ^a	100.63(7)	C(7)–S(3)–Tl(1)	88.3(4)
S(4)–Tl(1)–S(7) ^a	149.27(7)	Tl(2)–S(3)–Tl(1)	73.05(7)
S(1)–Tl(1)–S(5)	67.35(8)	C(7)–S(3)–Tl(3)	172.9(4)
S(2)–Tl(1)–S(5)	124.06(7)	Tl(1)–S(3)–Tl(3)	95.27(7)
S(3)–Tl(1)–S(5)	76.83(8)	Tl(2)–S(3)–Tl(3)	101.16(7)
S(4)–Tl(1)–S(5)	132.50(7)	C(7)–S(4)–Tl(1)	80.8(4)
S(5)–Tl(1)–S(7) ^a	74.49(7)	C(7)–S(4)–Tl(2)	87.7(4)
S(2)–Tl(2)–S(1)	57.34(8)	Tl(2)–S(4)–Tl(1)	70.18(6)
S(3)–Tl(2)–S(1)	81.32(8)	C(1)–N(1)–C(2)	124.2(9)
S(3)–Tl(2)–S(2)	109.30(8)	C(1)–N(1)–C(6)	123.2(9)
S(4)–Tl(2)–S(1)	110.36(8)	C(2)–N(1)–C(6)	112.5(8)
S(4)–Tl(2)–S(2)	83.35(8)	C(7)–N(2)–C(8)	124.1(9)
S(4)–Tl(2)–S(3)	59.04(8)	C(7)–N(2)–C(12)	123.9(9)
S(1)–Tl(2)–S(2) ^c	132.89(7)	C(8)–N(2)–C(12)	112.0(8)
S(2)–Tl(2)–S(2) ^c	134.59(4)	N(1)–C(1)–S(2)	121.0(8)
S(3)–Tl(2)–S(2) ^c	115.89(7)	N(1)–C(1)–S(1)	120.9(8)
S(4)–Tl(2)–S(2) ^c	116.05(7)	N(2)–C(7)–S(4)	121.6(8)
C(1)–S(1)–Tl(1)	90.2(4)	N(2)–C(7)–S(3)	120.5(9)
C(1)–S(1)–Tl(2)	82.0(4)	S(4)–C(7)–S(3)	117.9(6)
S(2)–C(1)–S(1)	118.1(6)		
Угол	φ, град	Угол	φ, град
S(1)C(1)N(1)C(2)	–179.4(9)	S(1)C(1)N(1)C(6)	5(2)
S(2)C(1)N(1)C(6)	–175.8(9)	S(2)C(1)N(1)C(2)	0(2)
S(1)Tl(1)C(1)S(2)	–150.0(6)	C(1)S(1)S(2)Tl(1)	144.9(7)
S(3)C(7)N(2)C(12)	178.2(9)	S(4)C(7)N(2)C(12)	–5(2)
S(3)C(7)N(2)C(8)	–2(2)	S(4)C(7)N(2)C(8)	175.6(9)
S(3)Tl(2)C(7)S(4)	–149.7(6)	C(7)S(3)S(4)Tl(2)	144.4(8)
Биядерная молекула «В»		Биядерная молекула «С»	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Tl(3)–S(5)	3.024(3)	Tl(4)–S(7)	3.150(3)
Tl(3)–S(5) ^b	3.052(3)	Tl(4)–S(7) ^d	2.915(3)
Tl(3)–S(6)	2.980(3)	Tl(4)–S(8)	3.086(3)
Tl(3)–S(6) ^b	3.173(3)	Tl(4)–S(8) ^d	3.259(3)

Tl(3)–S(3)	4.180(3)	Tl(4)–S(1) ^b	3.920(3)
Tl(3)–S(8)	3.653(3)	Tl(4)–S(5) ^b	3.350(3)
S(5)–C(13)	1.749(11)	S(7)–C(19)	1.727(12)
S(6)–C(13)	1.730(11)	S(8)–C(19)	1.696(11)
N(3)–C(13)	1.305(13)	N(4)–C(19)	1.36(1)
N(3)–C(18)	1.45(1)	N(4)–C(20)	1.481(13)
N(3)–C(14)	1.48(1)	N(4)–C(24)	1.48(1)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
S(5)–Tl(3)–S(5) ^b	104.33(7)	S(7)–Tl(4)–S(7) ^d	104.08(7)
S(5)–Tl(3)–S(6) ^b	56.97(8)	S(7)–Tl(4)–S(8)	56.67(7)
S(5) ^b –Tl(3)–S(6) ^b	76.21(8)	S(7)–Tl(4)–S(8) ^d	76.79(8)
S(6)–Tl(3)–S(5)	79.57(8)	S(7) ^d –Tl(4)–S(8)	83.07(8)
S(6)–Tl(3)–S(5) ^b	58.73(8)	S(7) ^d –Tl(4)–S(8) ^d	56.97(7)
S(6)–Tl(3)–S(6) ^b	105.52(7)	S(8)–Tl(4)–S(8) ^d	107.94(7)
S(5)–Tl(3)–S(8)	170.74(7)	S(7)–Tl(4)–S(5) ^b	131.08(7)
S(5) ^b –Tl(3)–S(8)	72.80(7)	S(7) ^d –Tl(4)–S(5) ^b	82.91(8)
S(6)–Tl(3)–S(8)	91.56(7)	S(8)–Tl(4)–S(5) ^b	76.91(7)
S(6) ^b –Tl(3)–S(8)	129.09(7)	S(8) ^d –Tl(4)–S(5) ^b	137.64(7)
S(5)–Tl(3)–S(3)	65.94(7)	S(7)–Tl(4)–S(1) ^b	165.13(7)
S(5) ^b –Tl(3)–S(3)	169.31(7)	S(7) ^d –Tl(4)–S(1) ^b	87.84(7)
S(6)–Tl(3)–S(3)	113.38(7)	S(8)–Tl(4)–S(1) ^b	135.10(7)
S(6) ^b –Tl(3)–S(3)	100.60(7)	S(8) ^d –Tl(4)–S(1) ^b	103.28(7)
S(8)–Tl(3)–S(3)	116.07(6)	S(5) ^b –Tl(4)–S(1) ^b	58.32(7)
C(13)–S(5)–Tl(3)	87.3(4)	C(19)–S(7)–Tl(4) ^d	90.2(4)
C(13)–S(5)–Tl(3) ^b	84.3(4)	C(19)–S(7)–Tl(4)	83.6(4)
Tl(3)–S(5)–Tl(3) ^b	75.67(7)	Tl(4) ^d –S(7)–Tl(4)	75.92(7)
C(13)–S(5)–Tl(4) ^b	129.0(4)	C(19)–S(7)–Tl(1) ^e	104.1(4)
Tl(3)–S(5)–Tl(4) ^b	128.07(9)	Tl(4) ^d –S(7)–Tl(1) ^e	89.31(8)
Tl(3) ^b –S(5)–Tl(4) ^b	73.38(6)	Tl(4)–S(7)–Tl(1) ^e	163.48(10)
Tl(3)–S(5)–Tl(1)	112.46(9)	C(19)–S(8)–Tl(4)	86.1(4)
Tl(3) ^b –S(5)–Tl(1)	153.07(10)	C(19)–S(8)–Tl(4) ^d	79.6(4)
Tl(4) ^b –S(5)–Tl(1)	82.28(6)	Tl(4)–S(8)–Tl(4) ^d	72.06(7)
C(13) ^b –S(6)–Tl(3)	86.9(4)	C(19)–S(8)–Tl(3)	90.7(4)
C(13) ^b –S(6)–Tl(3) ^b	82.9(4)	Tl(4)–S(8)–Tl(3)	68.71(6)
Tl(3)–S(6)–Tl(3) ^b	74.48(7)	Tl(4) ^d –S(8)–Tl(3)	140.11(10)
C(13)–N(3)–C(18)	126.0(9)	C(19)–N(4)–C(20)	123.9(9)
C(13)–N(3)–C(14)	123.1(10)	C(19)–N(4)–C(24)	122.9(9)

C(18)–N(3)–C(14)	110.6(9)	C(20)–N(4)–C(24)	112.5(9)
N(3)–C(13)–S(6) ^b	121.4(8)	N(4)–C(19)–S(8)	121.6(8)
N(3)–C(13)–S(5)	122.1(8)	N(4)–C(19)–S(7)	118.6(8)
S(6) ^b –C(13)–S(5)	116.5(6)	S(8)–C(19)–S(7)	119.8(7)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
S(5)C(13)N(3)C(18)	177.7(9)	S(7)C(19)N(4)C(24)	173.6(8)
S(6) ^b C(13)N(3)C(18)	–3(2)	S(8)C(19)N(4)C(20)	–177.5(8)
S(5)Tl(3) ^b C(13)S(6) ^b	–144.2(6)	S(7)Tl(4)C(19)S(8)	144.6(6)
S(5)C(13)N(3)C(14)	4(2)	S(7)C(19)N(4)C(20)	4(2)
S(6) ^b C(13)N(3)C(14)	–176.3(9)	S(8)C(19)N(4)C(24)	–8(2)
C(13)S(5)S(6) ^b Tl(3) ^b	138.0(7)	C(19)S(7)S(8)Tl(4)	–136.7(7)

*Симметрические преобразования: ^a $x, y + 1, z$; ^b $-x, -y, -z + 2$; ^c $-x, y - 1/2, -z + 3/2$; ^d $-x, -y - 1, -z + 2$; ^e $x, y - 1, z$.

Таблица 59 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в комплексе состава $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot 2\text{CCl}_4^*$, (XXXI)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Zn–N(1)	2.071(8)	Молекула пиридина	
Zn–S(1),(1) ⁱ	2.581(2)	N(1)–C(6),(6) ⁱ	1.330(8)
Zn–S(2),(2) ⁱ	2.359(2)	C(6)–C(7)	1.417(9)
S(1)–C(1)	1.708(8)	C(8)–C(7),(7) ⁱ	1.387(10)
S(2)–C(1)	1.735(7)	Молекула CCl ₄	
N(2)–C(1)	1.349(9)	C(9)–Cl(1)	1.787(8)
N(2)–C(2)	1.486(9)	C(9)–Cl(2)	1.748(7)
N(2)–C(4)	1.475(8)	C(9)–Cl(3)	1.770(7)
		C(9)–Cl(4)	1.778(8)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Zn–S(1) ⁱ	169.69(8)	Zn–N(1)–C(6)	120.9(4)
S(1)–Zn–S(2)	73.41(6)	Молекула пиридина	
S(1)–Zn–S(2) ⁱ	102.48(6)	N(1)–C(6)–C(7)	123.3(7)
S(1)–Zn–N(1)	95.16(4)	C(6)–N(1)–C(6) ⁱ	118.2(8)
S(2)–Zn–S(2) ⁱ	134.5(1)	C(7)–C(8)–C(7) ⁱ	119.6(9)
S(2)–Zn–N(1)	112.74(5)	C(8)–C(7)–C(6)	117.8(8)
Zn–S(1)–C(1)	80.8(2)	Молекула CCl ₄	
Zn–S(2)–C(1)	87.2(2)	Cl(2)–C(9)–Cl(1)	109.2(4)
C(1)–N(2)–C(4)	122.5(6)	Cl(2)–C(9)–Cl(3)	111.3(4)
C(1)–N(2)–C(2)	122.0(6)	Cl(2)–C(9)–Cl(4)	110.4(4)

C(2)–N(2)–C(4)	115.5(6)	Cl(3)–C(9)–Cl(1)	108.8(4)
S(1)–C(1)–S(2)	118.4(4)	Cl(3)–C(9)–Cl(4)	108.5(4)
N(2)–C(1)–S(1)	121.2(5)	Cl(4)–C(9)–Cl(1)	108.6(4)
N(2)–C(1)–S(2)	120.3(5)		
Угол	φ, град	Угол	φ, град
ZnS(1)C(1)S(2)	3.9(3)	S(1)C(1)N(2)C(4)	1.0(9)
S(2)ZnS(1)C(1)	–4.2(4)	S(2)C(1)N(2)C(2)	0.2(8)
S(1)C(1)N(2)C(2)	–178.2(4)	S(2)C(1)N(2)C(4)	179.4(5)

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

Таблица 60 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в комплексе состава $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (XXXII)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Zn–N(1)	2.081(3)	Молекула пиридина	
Zn–S(1)	2.5959(13)	N(1)–C(11)	1.329(5)
Zn–S(2)	2.5511(13)	N(1)–C(15)	1.323(6)
Zn–S(3)	2.335(2)	C(11)–C(12)	1.375(6)
Zn–S(4)	2.367(2)	C(12)–C(13)	1.364(7)
S(1)–C(1)	1.711(4)	C(13)–C(14)	1.359(8)
S(2)–C(2)	1.714(4)	C(14)–C(15)	1.373(6)
S(3)–C(1)	1.742(3)		
S(4)–C(2)	1.732(4)	Молекула бензола	
N(2)–C(1)	1.327(4)	C(16)–C(19)	1.362(8)
N(2)–C(3)	1.467(5)	C(16)–C(20)	1.347(8)
N(2)–C(4)	1.476(4)	C(17)–C(19)	1.365(8)
N(3)–C(2)	1.331(5)	C(17)–C(21)	1.363(8)
N(3)–C(5)	1.474(6)	C(18)–C(20)	1.327(9)
N(3)–C(6)	1.471(5)	C(18)–C(21)	1.363(9)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
N(1)–Zn–S(1)	91.72(10)	N(2)–C(1)–S(3)	120.1(3)
N(1)–Zn–S(2)	97.91(10)	S(1)–C(1)–S(3)	117.3(2)
N(1)–Zn–S(3)	119.17(11)	N(3)–C(2)–S(2)	122.1(3)
N(1)–Zn–S(4)	117.76(11)	N(3)–C(2)–S(4)	120.7(3)
S(1)–Zn–S(2)	170.03(4)	S(2)–C(2)–S(4)	117.2(2)
S(1)–Zn–S(3)	73.26(6)	Молекула пиридина	
S(1)–Zn–S(4)	99.90(4)	C(15)–N(1)–C(11)	117.3(4)
S(2)–Zn–S(3)	103.91(6)	C(15)–N(1)–Zn	122.1(3)

S(2)–Zn–S(4)	73.35(4)	C(11)–N(1)–Zn	120.0(3)
S(3)–Zn–S(4)	122.77(4)	N(1)–C(11)–C(12)	122.9(5)
C(1)–S(1)–Zn	80.84(12)	C(13)–C(12)–C(11)	119.1(5)
C(2)–S(2)–Zn	81.68(13)	C(14)–C(13)–C(12)	118.3(5)
C(1)–S(3)–Zn	88.34(13)	C(13)–C(14)–C(15)	119.7(5)
C(2)–S(4)–Zn	87.05(15)	N(1)–C(15)–C(14)	122.7(5)
C(1)–N(2)–C(3)	122.9(3)	Молекула бензола	
C(1)–N(2)–C(4)	122.0(3)	C(20)–C(16)–C(19)	120.2(5)
C(3)–N(2)–C(4)	115.1(3)	C(21)–C(17)–C(19)	119.2(5)
C(2)–N(3)–C(5)	123.3(3)	C(20)–C(18)–C(21)	119.4(6)
C(2)–N(3)–C(6)	122.6(4)	C(16)–C(19)–C(17)	119.3(5)
C(5)–N(3)–C(6)	114.0(3)	C(18)–C(20)–C(16)	121.3(6)
N(2)–C(1)–S(1)	122.6(3)	C(17)–C(21)–C(18)	120.6(5)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
ZnS(1)S(3)C(1)	–4.27(18)	ZnS(2)S(4)C(2)	–7.8(2)
S(1)ZnC(1)S(3)	–2.87(14)	S(2)ZnC(2)S(4)	–5.19(15)
S(1)C(1)N(2)C(3)	–179.6(3)	S(2)C(2)N(3)C(5)	–177.4(3)
S(1)C(1)N(2)C(4)	–0.3(5)	S(2)C(2)N(3)C(6)	–1.9(5)
S(3)C(1)N(2)C(3)	–1.0(5)	S(4)C(2)N(3)C(5)	2.8(5)
S(3)C(1)N(2)C(4)	178.4(3)	S(4)C(2)N(3)C(6)	178.3(3)

Таблица 61 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в комплексе состава $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ (XXXIII)

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Cd–N(3)	2.3000(7)	S(4)–C(10)	1.7282(9)
Cd–S(3)	2.5709(4)	N(1)–C(1)	1.333(1)
Cd–S(1)	2.5841(3)	N(1)–C(6)	1.471(1)
Cd–S(2)	2.6280(3)	N(1)–C(2)	1.477(1)
Cd–S(4)	2.6654(3)	N(2)–C(10)	1.333(1)
S(1)–C(1)	1.7290(9)	N(2)–C(15)	1.462(1)
S(2)–C(1)	1.7269(9)	N(2)–C(11)	1.468(1)
S(3)–C(10)	1.7257(9)		
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
N(3)–Cd–S(1)	106.99(2)	S(1)–C(1)–S(2)	118.71(5)
N(3)–Cd–S(2)	101.27(2)	S(1)–C(1)–N(1)	120.05(6)
N(3)–Cd–S(3)	101.11(2)	S(2)–C(1)–N(1)	121.24(6)

N(3)–Cd–S(4)	106.84(2)	C(1)–N(1)–C(2)	121.21(7)
S(1)–Cd–S(2)	69.559(8)	C(1)–N(1)–C(6)	122.30(8)
S(1)–Cd–S(3)	151.888(9)	C(6)–N(1)–C(2)	116.48(7)
S(1)–Cd–S(4)	101.420(9)	S(3)–C(10)–S(4)	118.61(5)
S(2)–Cd–S(3)	105.88(1)	S(3)–C(10)–N(2)	119.77(7)
S(2)–Cd–S(4)	151.890(8)	S(4)–C(10)–N(2)	121.62(7)
S(3)–Cd–S(4)	69.081(9)	C(10)–N(2)–C(11)	120.23(8)
Cd–S(1)–C(1)	86.32(3)	C(10)–N(2)–C(15)	122.31(8)
Cd–S(2)–C(1)	84.97(3)	C(11)–N(2)–C(15)	117.41(7)
Cd–S(3)–C(10)	87.50(3)	Cd–N(3)–C(19)	119.84(6)
Cd–S(4)–C(10)	84.45(3)	Cd–N(3)–C(23)	122.02(6)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
S(3)C(10)N(2)C(11)	–2.36(11)	S(4)C(10)N(2)C(11)	178.07(7)
S(3)C(10)N(2)C(15)	175.11(6)	S(4)C(10)N(2)C(15)	–4.48(11)

Таблица 62 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы

в соединениях $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (XLVb) и

$[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (XLIV)

$[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$		$[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Zn–N(3)	2.0743(6)	Zn–N(3)	2.0793(8)
Zn–S(1)	2.4666(2)	Zn–S(1)	2.4812(3)
Zn–S(2)	2.4576(2)	Zn–S(2)	2.3608(3)
Zn–S(3)	2.4315(2)	Zn–S(3)	2.3323(3)
Zn–S(4)	2.5553(2)	Zn–S(4)	2.7065(3)
N(1)–C(1)	1.3332(9)	N(1)–C(1)	1.330(1)
N(2)–C(4)	1.3402(9)	N(2)–C(6)	1.336(1)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S(1)–Zn–S(2)	73.435(7)	S(1)–Zn–S(2)	75.241(9)
S(3)–Zn–S(4)	72.186(7)	S(3)–Zn–S(4)	71.71(1)
S(1)–Zn–S(3)	100.499(7)	S(1)–Zn–S(3)	105.75(1)
S(1)–Zn–S(4)	147.299(8)	S(2)–Zn–S(4)	99.621(9)
S(2)–Zn–S(3)	144.776(8)	S(2)–Zn–S(3)	129.229(9)
S(2)–Zn–S(4)	94.067(7)	S(1)–Zn–S(4)	171.170(8)
S(1)–C(1)–S(2)	117.89(4)	S(1)–C(1)–S(2)	117.54(4)
S(3)–C(4)–S(4)	117.91(4)	S(4)–C(6)–S(3)	118.94(4)
C(1)–N(1)–C(2)	121.72(6)	C(1)–N(1)–C(2)	123.38(7)

C(1)–N(1)–C(3)	120.85(5)	C(1)–N(1)–C(4)	121.38(6)
C(4)–N(2)–C(5)	121.52(6)	C(2)–N(1)–C(4)	114.83(6)
C(4)–N(2)–C(6)	121.00(6)	C(6)–N(2)–C(7)	122.10(7)
N(1)–C(1)–S(1)	121.48(4)	C(6)–N(2)–C(9)	122.51(7)
N(1)–C(1)–S(2)	120.63(5)	C(7)–N(2)–C(9)	115.34(6)
N(2)–C(4)–S(3)	120.81(5)	N(1)–C(1)–S(1)	121.62(6)
N(2)–C(4)–S(4)	121.27(4)	N(1)–C(1)–S(2)	120.83(5)
C(7)–N(3)–Zn	116.72(5)	N(2)–C(6)–S(3)	119.15(6)
C(11)–N(3)–Zn	116.18(4)	N(2)–C(6)–S(4)	121.91(6)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
S(1)C(1)N(1)C(2)	2.68(11)	S(1)C(1)N(1)C(2)	–173.81(6)
S(1)C(1)N(1)C(3)	–179.96(6)	S(1)C(1)N(1)C(4)	–1.52(10)
S(2)C(1)N(1)C(2)	–176.59(7)	S(2)C(1)N(1)C(2)	5.06(11)
S(2)C(1)N(1)C(3)	0.77(10)	S(2)C(1)N(1)C(4)	177.34(6)
S(3)C(4)N(2)C(5)	–1.15(11)	S(3)C(6)N(2)C(7)	–177.17
S(3)C(4)N(2)C(6)	–176.43(6)	S(3)C(6)N(2)C(9)	5.52(10)
S(4)C(4)N(2)C(5)	178.73(7)	S(4)C(6)N(2)C(7)	2.77(10)
S(4)C(4)N(2)C(6)	3.45(10)	S(4)C(6)N(2)C(9)	–174.54(6)

Таблица 63 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в комплексе состава $[\text{Zn}(\text{NH}(\text{CH}_2)_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5^*$, (XLVIII)

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Zn–N(2)	2.070(1)	Zn–S(2)	2.5914(3)
Zn–N(2) ^a	2.070(1)	S(1)–C(1)	1.7364(7)
Zn–S(1) ^a	2.3405(3)	S(2)–C(1)	1.713(1)
Zn–S(1)	2.3405(3)	C(1)–N(1)	1.325(1)
Zn–S(2) ^a	2.5914(3)	N(1)–C(2)	1.464(2)
N(1)–C(3)	1.463(1)	Молекула толуола	
Молекула пиперидина		C(9)–C(10)	1.384(2)
N(2)–C(4)	1.468(3)	C(9)–C(14)	1.387(2)
N(2)–C(8)	1.479(3)	C(9)–C(15)	1.484(2)
C(4)–C(5)	1.534(4)	C(10)–C(11)	1.375(2)
C(5)–C(6)	1.506(5)	C(11)–C(12)	1.365(2)
C(6)–C(7)	1.493(6)	C(12)–C(13)	1.371(2)
C(7)–C(8)	1.508(4)	C(13)–C(14)	1.385(2)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.

N(2)ZnN(2) ^a	17.02(6)	N(2)ZnS(2)	89.74(3)
N(2)ZnS(1)	108.31(4)	N(2) ^a ZnS(2)	103.48(3)
N(2) ^a ZnS(1)	121.54(4)	N(2)ZnS(2) ^a	103.48(3)
N(2)ZnS(1) ^a	121.54(4)	N(2) ^a ZnS(2) ^a	89.74(3)
S(1)ZnS(1) ^a	129.92(2)	S(1) ^a ZnS(2)	100.72(1)
S(1)ZnS(2)	73.51(1)	S(1) ^a ZnS(2) ^a	73.51(1)
S(1)ZnS(2) ^a	100.72(1)	S(2)ZnS(2) ^a	166.74(1)
ZnS(1)C(1)	87.88(3)	ZnS(2)C(1)	80.55(2)
S(1)C(1)S(2)	118.07(5)	C(1)N(1)C(2)	123.03(7)
S(1)C(1)N(1)	120.15(7)	C(1)N(1)C(3)	121.70(9)
S(2)C(1)N(1)	121.79(6)	C(2)N(1)C(3)	115.27(7)
Молекула пиперидина		Молекула толуола	
ZnN(2)C(4)	108.8(1)	C(9)C(10)C(11)	121.8(1)
ZnN(2)C(8)	117.3(1)	C(10)C(11)C(12)	120.2(1)
C(4)N(2)C(8)	111.1(2)	C(11)C(12)C(13)	119.2(1)
N(2)C(4)C(5)	112.5(2)	C(12)C(13)C(14)	120.9(1)
C(4)C(5)C(6)	111.2(2)	C(13)C(14)C(9)	120.4(1)
C(5)C(6)C(7)	110.3(2)	C(10)C(9)C(14)	117.5(1)
C(6)C(7)C(8)	111.2(3)	C(10)C(9)C(15)	121.9(1)
C(7)C(8)N(2)	112.3(2)	C(14)C(9)C(15)	120.6(1)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
ZnS(1)S(2)C(1)	179.99(6)	S(1)C(1)N(1)C(3)	179.72(7)
S(1)ZnC(1)S(2)	179.99(5)	S(2)C(1)N(1)C(2)	179.51(8)
S(1)C(1)N(1)C(2)	-0.87(13)	S(2)C(1)N(1)C(3)	0.11(13)

*Симметрическое преобразование: ^a -x + 1, y, -z + 3/2.

Таблица 64 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структуре [Au{S₂CN(CH₃)₂}₂]₂[CdCl₄]* (XLIX)

Катион			
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å
Au(1)–S(1)	2.3282(5)	S(4)–C(4)	1.736(2)
Au(1)–S(2)	2.3497(5)	C(1)–N(3)	1.302(3)
Au(1)⋯S(2) ^a	3.4022(5)	C(4)–N(4)	1.303(3)
Au(1)–S(3)	2.3372(5)	N(3)–C(2)	1.464(3)
Au(1)–S(4)	2.3447(5)	N(3)–C(3)	1.464(3)
S(1)–C(1)	1.727(2)	N(4)–C(5)	1.467(3)
S(2)–C(1)	1.737(2)	N(4)–C(6)	1.464(3)

S(3)–C(4)	1.730(2)		
Угол	φ, град	Угол	φ, град
S(1)–Au(1)–S(2)	75.496(17)	C(1)–S(2)–Au(1)	86.03(7)
S(3)–Au(1)–S(4)	75.683(17)	C(1)–S(2)–Au(1) ^a	91.53(6)
S(1)–Au(1)–S(3)	102.947(17)	C(4)–S(3)–Au(1)	86.31(7)
S(2)–Au(1)–S(4)	105.718(17)	C(4)–S(4)–Au(1)	85.94(7)
S(1)–Au(1)–S(4)	177.386(18)	N(3)–C(1)–S(1)	123.95(16)
S(2)–Au(1)–S(3)	175.889(18)	N(3)–C(1)–S(2)	124.51(16)
S(1)–Au(1)–S(2) ^a	89.731(16)	N(4)–C(4)–S(3)	124.01(15)
S(2)–Au(1)–S(2) ^a	86.811(16)	N(4)–C(4)–S(4)	124.03(16)
S(3)–Au(1)–S(2) ^a	97.019(16)	C(1)–N(3)–C(2)	120.91(18)
S(4)–Au(1)–S(2) ^a	92.643(16)	C(1)–N(3)–C(3)	121.28(18)
Au(1)–S(2)–Au(1) ^a	93.189(16)	C(2)–N(3)–C(3)	117.81(18)
S(1)–C(1)–S(2)	111.53(11)	C(4)–N(4)–C(5)	121.30(17)
S(3)–C(4)–S(4)	111.96(11)	C(4)–N(4)–C(6)	120.89(18)
C(1)–S(1)–Au(1)	86.93(7)	C(5)–N(4)–C(6)	117.70(17)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)–S(1)–S(2)–C(1)	178.64(12)	Au(1)–S(3)–S(4)–C(4)	–176.16(12)
S(1)–Au(1)–C(1)–S(2)	178.79(10)	S(3)–Au(1)–C(4)–S(4)	–176.60(10)
S(1)–C(1)–N(3)–C(2)	–0.2(3)	S(3)–C(4)–N(4)–C(5)	0.9(3)
S(1)–C(1)–N(3)–C(3)	–179.6(2)	S(3)–C(4)–N(4)–C(6)	–175.3(2)
S(2)–C(1)–N(3)–C(2)	–170.0(2)	S(4)–C(4)–N(4)–C(5)	–179.9(2)
S(2)–C(1)–N(3)–C(3)	1.6(3)	S(4)–C(4)–N(4)–C(6)	3.9(3)
Анион [CdCl ₄] ^{2–}			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cd(1)–Cl(1)	2.4514(5)	Cd(1)–Cl(2)	2.5013(5)
Cd(1)–Cl(1) ^b	2.4514(5)	Cd(1)–Cl(2) ^b	2.5013(5)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Cl(1)–Cd(1)–Cl(1) ^b	117.42(3)	Cl(1)–Cd(1)–Cl(2) ^b	109.058(19)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(2)	105.910(19)	Cl(1) ^b –Cd(1)–Cl(2)	109.058(19)
Cl(1) ^b –Cd(1)–Cl(2) ^b	105.910(19)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(2) ^b	109.35(2)

*Симметрические преобразования: ^a –*x* + 1/2, –*y* + 1/2, –*z*; ^b –*x* + 2, *y*, –*z* + 1/2.

Таблица 65 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n^* (\text{L})$

Катион «А»		Катион «В»	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Au(1)–S(1)	2.3340(5)	Au(2)–S(3)	2.3245(5)
Au(1)–S(2)	2.3390(5)	Au(2)–S(4)	2.3408(5)
Au(1)⋯S(3) ^b	3.8760(5)	Au(2)⋯S(2)	3.5511(5)
S(1)–C(1)	1.7294(19)	S(3)–C(2)	1.7262(18)
S(2)–C(1)	1.7284(18)	S(4)–C(2)	1.7295(18)
N(1)–C(1)	1.306(2)	N(2)–C(2)	1.304(2)
N(1)–C(3)	1.481(3)	N(2)–C(7)	1.472(2)
N(1)–C(5)	1.478(3)	N(2)–C(9)	1.473(2)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S(1)–Au(1)–S(1) ^a	180.0	S(3)–Au(2)–S(3) ^b	180.0
S(1)–Au(1)–S(2)	75.283(16)	S(3)–Au(2)–S(4)	75.219(16)
S(1) ^a –Au(1)–S(2)	104.717(16)	S(3) ^b –Au(2)–S(4)	104.781(16)
S(1)–C(1)–S(2)	111.25(10)	S(3)–C(2)–S(4)	110.96(10)
S(1)–C(1)–N(1)	124.40(15)	S(3)–C(2)–N(2)	124.13(14)
S(2)–C(1)–N(1)	124.35(15)	S(4)–C(2)–N(2)	124.91(14)
C(1)–S(1)–Au(1)	86.80(6)	C(2)–S(3)–Au(2)	87.21(6)
C(1)–S(2)–Au(1)	86.66(6)	C(2)–S(4)–Au(2)	86.61(6)
C(1)–N(1)–C(3)	120.47(18)	C(2)–N(2)–C(7)	121.69(15)
C(1)–N(1)–C(5)	121.08(18)	C(2)–N(2)–C(9)	120.87(16)
C(3)–N(1)–C(5)	118.45(17)	C(7)–N(2)–C(9)	117.41(15)
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–178.66(11)	Au(2)S(3)S(4)C(2)	–179.65(10)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–178.80(10)	S(3)Au(2)C(2)S(4)	–179.68(9)
S(1)C(1)N(1)C(3)	1.5(3)	S(3)C(2)N(2)C(7)	178.35(13)
S(1)C(1)N(1)C(5)	–178.6(2)	S(3)C(2)N(2)C(9)	0.7(2)
S(2)C(1)N(1)C(3)	–177.5(2)	S(4)C(2)N(2)C(7)	–1.8(2)
S(2)C(1)N(1)C(5)	2.4(3)	S(4)C(2)N(2)C(9)	–179.47(13)
Анион $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cd(1)–Cl(1)	2.5819(5)	Cd(1)–Cl(3)	2.4092(5)
Cd(1)–Cl(2)	2.4123(5)	Cd(1)–Cl(1) ^d	2.5384(5)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
Cl(1)–Cd(1)–Cl(2)	107.58(2)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(1) ^d	111.064(19)

Cl(1)–Cd(1)–Cl(3)	111.715(18)	Cl(3)–Cd(1)–Cl(1) ^d	115.564(18)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(1) ^d	89.508(16)	Cd(1) ^d –Cl(1)–Cd(1)	90.492(16)
Cl(2)–Cd(1)–Cl(3)	117.658(19)		
Сольватная молекула C ₃ H ₆ O			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
C(11)–O(1)	1.221(8)	O(1)–C(11)–C(12)	122.5(10)
C(11)–C(12)	1.488(10)	O(1)–C(11)–C(13)	119.2(8)
C(11)–C(13)	1.514(9)	C(12)–C(11)–C(13)	118.3(9)

*Симметрические преобразования: ^a $-x + 2, -y + 1, -z$; ^b $-x + 1, -y + 1, -z$; ^d $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Таблица 66 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре ([Au{S₂CN(C₃H₇)₂}]₂][Cd₂Cl₆]_n* (LI)

Катион «А»**		Катион «В»	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Au(1)–S(1)	2.33255(19)	Au(2)–S(3)	2.3337(2)
Au(1)–S(2)	2.34188(19)	Au(2)–S(4)	2.3314(2)
Au(1)···S(3) ^b	4.0696(2)	Au(2)···S(2)	3.7491(2)
S(1)–C(1)	1.7339(7)	S(3)–C(8)	1.7305(9)
S(2)–C(1)	1.7324(8)	S(4)–C(8)	1.7313(9)
N(1)–C(1)	1.3062(10)	N(2)–C(8)	1.3082(10)
N(1)–C(2A)	1.4839(16)	N(2)–C(9)	1.4813(11)
N(1)–C(2B)	1.477(4)	N(2)–C(12)	1.4745(12)
N(1)–C(5)	1.4813(11)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Au(1)–S(1) ^a	180.0	S(3)–Au(2)–S(3) ^b	180.0
S(1)–Au(1)–S(2)	75.330(7)	S(3)–Au(2)–S(4)	75.233(8)
S(1)–Au(1)–S(2) ^a	104.670(7)	S(3)–Au(2)–S(4) ^b	104.767(8)
S(1)–C(1)–S(2)	110.98(4)	S(3)–C(8)–S(4)	110.68(4)
S(1)–C(1)–N(1)	124.34(6)	S(3)–C(8)–N(2)	125.33(7)
S(2)–C(1)–N(1)	124.68(6)	S(4)–C(8)–N(2)	123.95(7)
C(1)–S(1)–Au(1)	86.92(3)	C(8)–S(3)–Au(2)	86.96(3)
C(1)–S(2)–Au(1)	86.66(2)	C(8)–S(4)–Au(2)	87.01(3)
C(1)–N(1)–C(2A)	121.39(8)	C(8)–N(2)–C(9)	120.15(7)
C(1)–N(1)–C(2B)	119.00(15)	C(8)–N(2)–C(12)	122.12(7)
C(1)–N(1)–C(5)	121.42(7)	C(9)–N(2)–C(12)	117.58(6)
C(2A)–N(1)–C(5)	117.18(8)		

Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	176.32(5)	Au(2)S(3)S(4)C(8)	176.16(5)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	176.70(5)	S(3)Au(2)C(8)S(4)	176.53(5)
S(1)C(1)N(1)C(2A)	-1.6(2)	S(3)C(8)N(2)C(9)	-171.26(7)
S(1)C(1)N(1)C(2B)	-11.0(2)	S(3)C(8)N(2)C(12)	4.15(13)
S(1)C(1)N(1)C(5)	177.03(7)	S(4)C(8)N(2)C(9)	6.31(12)
S(2)C(1)N(1)C(2A)	177.76(10)	S(4)C(8)N(2)C(12)	-178.28(7)
S(2)C(1)N(1)C(2B)	168.35(2)		
S(2)C(1)N(1)C(5)	-3.58(13)		
Анион [Cd ₂ Cl ₆] ²⁻			
Связь	d, Å	Связь	d, Å
Cd(1)–Cl(1)	2.5698(3)	Cd(1)–Cl(3)	2.4099(2)
Cd(1)–Cl(2)	2.3997(3)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Cl(1)–Cd(1)–Cl(2)	104.129(10)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(3)	116.798(9)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(3)	115.833(9)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(1) ^d	115.383(9)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(1) ^d	91.035(8)	Cl(3)–Cd(1)–Cl(1) ^d	110.809(8)

*Симметрические преобразования: ^a -x + 2, -y + 1, -z; ^b -x + 1, y + 1, -z; ^d -x + 1, -y + 1, -z + 1.

**Заселенность: (A) = 0.667(2), (B) = 0.333(2).

Таблица 67 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре ([Au{S₂CN(iso-C₃H₇)₂}]₂][CdCl₄] · ½C₃H₆O)_n* (LII)

Катион «А»		Катион «В»	
Связь	d, Å	Связь	d, Å
Au(1)–S(1)	2.331(2)	Au(2)–S(5)	2.328(2)
Au(1)–S(2)	2.328(2)	Au(2)–S(6)	2.323(2)
Au(1)–S(3)	2.334(2)	Au(2)–S(7)	2.320(2)
Au(1)–S(4)	2.328(2)	Au(2)–S(8)	2.333(2)
Au(1)…S(3) ^b	3.840(2)	Au(2)…S(8) ^c	3.951(2)
Au(1) ^b …S(3)	3.840(2)	Au(2)…S(6) ^d	4.060(2)
S(1)–C(1)	1.749(8)	S(5)–C(15)	1.738(8)
S(2)–C(1)	1.735(7)	S(6)–C(15)	1.749(7)
S(3)–C(8)	1.757(7)	S(7)–C(22)	1.739(8)
S(4)–C(8)	1.741(7)	S(8)–C(22)	1.752(8)
N(1)–C(1)	1.291(9)	N(3)–C(15)	1.290(9)
N(1)–C(2)	1.499(9)	N(3)–C(16)	1.509(9)
N(1)–C(5)	1.497(9)	N(3)–C(19)	1.507(9)

Продолжение таблицы 67

N(2)–C(8)	1.286(8)	N(4)–C(22)	1.294(9)
N(2)–C(9)	1.511(9)	N(4)–C(23)	1.490(10)
N(2)–C(12)	1.491(9)	N(4)–C(26)	1.497(10)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S(1)–Au(1)–S(2)	75.05(7)	S(5)–Au(2)–S(6)	75.38(7)
S(1)–Au(1)–S(3)	105.56(7)	S(5)–Au(2)–S(7)	103.43(7)
S(1)–Au(1)–S(4)	174.91(9)	S(5)–Au(2)–S(8)	178.24(8)
S(2)–Au(1)–S(3)	175.88(8)	S(6)–Au(2)–S(7)	176.98(8)
S(2)–Au(1)–S(4)	104.01(7)	S(6)–Au(2)–S(8)	105.83(7)
S(3)–Au(1)–S(4)	75.01(7)	S(7)–Au(2)–S(8)	75.31(7)
C(1)–S(1)–Au(1)	87.6(2)	C(15)–S(5)–Au(2)	87.3(2)
C(1)–S(2)–Au(1)	88.0(3)	C(15)–S(6)–Au(2)	87.2(3)
C(8)–S(3)–Au(1)	87.5(2)	C(22)–S(7)–Au(2)	88.2(3)
C(8)–S(4)–Au(1)	88.0(2)	C(22)–S(8)–Au(2)	87.5(3)
S(1)–C(1)–S(2)	109.1(4)	S(5)–C(15)–S(6)	109.3(4)
S(3)–C(8)–S(4)	108.5(4)	S(7)–C(22)–S(8)	109.0(4)
S(1)–C(1)–N(1)	126.3(6)	S(5)–C(15)–N(3)	124.6(5)
S(2)–C(1)–N(1)	124.6(6)	S(6)–C(15)–N(3)	126.2(6)
S(3)–C(8)–N(2)	124.4(6)	S(7)–C(22)–N(4)	126.6(6)
S(4)–C(8)–N(2)	127.1(6)	S(8)–C(22)–N(4)	124.4(6)
C(1)–N(1)–C(2)	119.1(6)	C(15)–N(3)–C(16)	119.5(6)
C(1)–N(1)–C(5)	124.8(6)	C(15)–N(3)–C(19)	123.8(6)
C(2)–N(1)–C(5)	116.1(6)	C(16)–N(3)–C(19)	116.6(6)
C(8)–N(2)–C(9)	122.4(6)	C(22)–N(4)–C(23)	123.4(7)
C(8)–N(2)–C(12)	121.2(6)	C(22)–N(4)–C(26)	119.5(7)
C(9)–N(2)–C(12)	116.4(5)	C(23)–N(4)–C(26)	117.1(6)
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
C(1)S(1)S(2)Au(1)	–173.6(5)	C(15)S(5)S(6)Au(2)	–169.0(4)
C(8)S(3)S(4)Au(1)	169.0(4)	C(22)S(7)S(8)Au(2)	–178.9(5)
S(1)C(1)Au(1)S(2)	–174.1(4)	S(5)C(15)Au(2)S(6)	–170.0(4)
S(3)C(8)Au(1)S(4)	169.8(4)	S(7)C(22)Au(2)S(8)	–179.0(4)
S(1)C(1)N(1)C(2)	177.3(6)	S(5)C(15)N(3)C(16)	3.0(10)
S(1)C(1)N(1)C(5)	–4.2(12)	S(5)C(15)N(3)C(19)	–173.1(5)
S(2)C(1)N(1)C(2)	–1.6(11)	S(6)C(15)N(3)C(16)	–177.8(6)
S(2)C(1)N(1)C(5)	176.9(7)	S(6)C(15)N(3)C(19)	6.2(11)
S(3)C(8)N(2)C(9)	174.3(5)	S(7)C(22)N(4)C(23)	2.8(12)
S(3)C(8)N(2)C(12)	–3.9(11)	S(7)C(22)N(4)C(26)	–178.9(6)

S(4)C(8)N(2)C(9)	-3.2(11)	S(8)C(22)N(4)C(23)	-176.4(6)
S(4)C(8)N(2)C(12)	178.7(6)	S(8)C(22)N(4)C(26)	1.9(11)
Анион [CdCl ₄] ²⁻			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cd(1)–Cl(1)	2.459(2)	Cd(1)–Cl(3)	2.461(2)
Cd(1)–Cl(2)	2.455(2)	Cd(1)–Cl(4)	2.468(2)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Cl(1)–Cd(1)–Cl(2)	112.92(8)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(3)	103.55(7)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(3)	108.35(7)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(4)	112.68(9)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(4)	105.57(7)	Cl(3)–Cd(1)–Cl(4)	113.89(8)
Сольватная молекула C ₃ H ₆ O			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
O(1)–C(29)	1.19(2)	O(1)–C(29)–C(30)	111(3)
C(29)–C(30)	1.49(2)	O(1)–C(29)–C(31)	117(3)
C(29)–C(31)	1.46(2)	C(30)–C(29)–C(31)	132(4)

*Симметрические преобразования: ^a $x - 1, y, z - 1$; ^b $-x, -y + 1, -z$; ^c $-x + 1, y, -z + 1/2$; ^d $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Таблица 68 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре ([NH₂(C₄H₉)₂][Au{S₂CN(C₄H₉)₂}₂][CdCl₄]_n) (LIII)

Катион «А»		Катион «В»	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Au(1)–S(1)	2.330(2)	Au(2)–S(5)	2.322(3)
Au(1)–S(2)	2.342(3)	Au(2)–S(6)	2.327(3)
Au(1)–S(3)	2.324(3)	Au(2)–S(7)	2.334(3)
Au(1)–S(4)	2.334(3)	Au(2)–S(8)	2.333(3)
S(1)–C(1)	1.731(10)	S(5)–C(19)	1.742(11)
S(2)–C(1)	1.731(10)	S(6)–C(19)	1.742(11)
S(3)–C(10)	1.716(11)	S(7)–C(28)	1.717(11)
S(4)–C(10)	1.740(10)	S(8)–C(28)	1.735(10)
N(1)–C(1)	1.299(12)	N(3)–C(19)	1.30(1)
N(1)–C(2)	1.47(1)	N(3)–C(20)	1.456(11)
N(1)–C(6)	1.48(1)	N(3)–C(24)	1.465(11)
N(2)–C(10)	1.310(11)	N(4)–C(28)	1.325(12)
N(2)–C(11)	1.48(1)	N(4)–C(29)	1.46(1)
N(2)–C(15)	1.47(1)	N(4)–C(33)	1.46(1)
Угол	ω, град	Угол	ω, град

S(1)–Au(1)–S(2)	75.26(9)	S(5)–Au(2)–S(6)	75.51(10)
S(1)–Au(1)–S(3)	179.58(11)	S(5)–Au(2)–S(7)	179.0(1)
S(1)–Au(1)–S(4)	105.07(9)	S(5)–Au(2)–S(8)	104.86(9)
S(2)–Au(1)–S(3)	104.41(10)	S(6)–Au(2)–S(7)	104.21(11)
S(2)–Au(1)–S(4)	177.61(12)	S(6)–Au(2)–S(8)	179.4(1)
S(3)–Au(1)–S(4)	75.26(9)	S(7)–Au(2)–S(8)	75.43(10)
C(1)–S(1)–Au(1)	86.9(3)	C(19)–S(5)–Au(2)	87.4(3)
C(1)–S(2)–Au(1)	86.5(3)	C(19)–S(6)–Au(2)	87.2(3)
C(10)–S(3)–Au(1)	87.4(3)	C(28)–S(7)–Au(2)	86.6(3)
C(10)–S(4)–Au(1)	86.6(3)	C(28)–S(8)–Au(2)	86.3(3)
S(1)–C(1)–S(2)	111.0(5)	S(5)–C(19)–S(6)	109.6(5)
S(3)–C(10)–S(4)	110.8(5)	S(7)–C(28)–S(8)	111.6(5)
S(1)–C(1)–N(1)	124.4(8)	S(5)–C(19)–N(3)	125.7(8)
S(2)–C(1)–N(1)	124.5(8)	S(6)–C(19)–N(3)	124.6(8)
S(3)–C(10)–N(2)	124.1(8)	S(7)–C(28)–N(4)	124.7(8)
S(4)–C(10)–N(2)	125.1(8)	S(8)–C(28)–N(4)	123.7(8)
C(1)–N(1)–C(2)	121.3(9)	C(19)–N(3)–C(20)	121.6(8)
C(1)–N(1)–C(6)	120.4(9)	C(19)–N(3)–C(24)	121.3(8)
C(2)–N(1)–C(6)	118.3(8)	C(20)–N(3)–C(24)	117.0(8)
C(10)–N(2)–C(11)	120.6(9)	C(28)–N(4)–C(29)	121.3(9)
C(10)–N(2)–C(15)	121.4(9)	C(28)–N(4)–C(33)	120.3(9)
C(11)–N(2)–C(15)	118.0(8)	C(29)–N(4)–C(33)	118.4(8)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–173.5(7)	Au(2)S(5)S(6)C(19)	–174.7(8)
Au(1)S(3)S(4)C(10)	–179.8(7)	Au(2)S(7)S(8)C(28)	177.9(7)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–174.1(6)	S(5)Au(2)C(19)S(6)	–175.1(7)
S(3)Au(1)C(10)S(4)	–179.9(6)	S(7)Au(2)C(28)S(8)	178.1(7)
S(1)C(1)N(1)C(2)	4.9(16)	S(5)C(19)N(3)C(20)	–6.5(18)
S(1)C(1)N(1)C(6)	–177.6(8)	S(5)C(19)N(3)C(24)	176.8(9)
S(2)C(1)N(1)C(2)	–179.4(9)	S(6)C(19)N(3)C(20)	176.9(9)
S(2)C(1)N(1)C(6)	–1.9(16)	S(6)C(19)N(3)C(24)	0.3(18)
S(3)C(10)N(2)C(11)	–0.2(15)	S(7)C(28)N(4)C(29)	2.6(17)
S(3)C(10)N(2)C(15)	179.0(8)	S(7)C(28)N(4)C(33)	–177.7(9)
S(4)C(10)N(2)C(11)	177.0(8)	S(8)C(28)N(4)C(29)	–178.8(9)
S(4)C(10)N(2)C(15)	–3.8(16)	S(8)C(28)N(4)C(33)	0.9(16)
Катион N(5)		Катион N(6)	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å

N(5)–C(37)	1.46(1)	N(6)–C(49)	1.492(12)
N(5)–C(41)	1.44(1)	N(6)–C(45)	1.491(11)
C(37)–C(38)	1.496(12)	C(45)–C(46)	1.485(11)
C(38)–C(39)	1.48(1)	C(46)–C(47)	1.499(12)
C(39)–C(40)	1.49(1)	C(47)–C(48)	1.50(1)
C(41)–C(42)	1.48(1)	C(49)–C(50)	1.491(10)
C(42)–C(43)	1.47(2)	C(50)–C(51)	1.483(12)
C(43)–C(44)	1.49(1)	C(51)–C(52)	1.47(1)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
C(37)–N(5)–C(41)	114.6(10)	C(45)–N(6)–C(49)	114.5(8)
N(5)–C(37)–C(38)	109.3(10)	N(6)–C(45)–C(46)	113.4(9)
C(37)–C(38)–C(39)	118.8(12)	C(45)–C(46)–C(47)	117.1(9)
C(38)–C(39)–C(40)	108(2)	C(46)–C(47)–C(48)	114.2(11)
N(5)–C(41)–C(42)	124.3(12)	N(6)–C(49)–C(50)	112.2(9)
C(41)–C(42)–C(43)	116(2)	C(49)–C(50)–C(51)	114.5(10)
C(42)–C(43)–C(44)	118(2)	C(50)–C(51)–C(52)	110.8(11)
Анион Cd(1)		Анион Cd(2)	
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Cd(1)–Cl(1)	2.434(3)	Cd(2)–Cl(5)	2.438(3)
Cd(1)–Cl(2)	2.477(3)	Cd(2)–Cl(6)	2.463(3)
Cd(1)–Cl(3)	2.463(3)	Cd(2)–Cl(7)	2.463(3)
Cd(1)–Cl(4)	2.441(3)	Cd(2)–Cl(8)	2.451(3)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Cl(1)–Cd(1)–Cl(2)	107.37(10)	Cl(5)–Cd(2)–Cl(6)	113.34(11)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(3)	112.54(10)	Cl(5)–Cd(2)–Cl(7)	109.08(11)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(4)	109.98(11)	Cl(5)–Cd(2)–Cl(8)	109.59(10)
Cl(2)–Cd(1)–Cl(3)	106.24(10)	Cl(6)–Cd(2)–Cl(7)	110.92(11)
Cl(2)–Cd(1)–Cl(4)	111.17(10)	Cl(6)–Cd(2)–Cl(8)	105.40(12)
Cl(3)–Cd(1)–Cl(4)	109.49(11)	Cl(7)–Cd(2)–Cl(8)	108.34(10)

Таблица 69 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структуре $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n^*$ (LIV)

Катион «А»			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au(1)–S(1)	2.3321(7)	S(1)–C(1)	1.741(2)
Au(1)–S(2)	2.3265(7)	S(2)–C(1)	1.727(3)
Au(1)–S(3)	2.3509(7)	S(3)–C(10)	1.732(3)

Продолжение таблицы 69

Au(1)–S(4)	2.3319(7)	S(4)–C(10)	1.730(3)
Au(1)···S(5)	3.4570(7)	N(1)–C(1)	1.299(3)
Au(1)···S(8)	3.6142(9)	N(2)–C(10)	1.316(3)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Au(1)–S(2)	75.37(2)	Au(1)–S(1)–C(1)	86.76(8)
S(1)–Au(1)–S(3)	106.17(3)	Au(1)–S(2)–C(1)	87.24(8)
S(1)–Au(1)–S(4)	177.14(3)	Au(1)–S(3)–C(10)	86.30(9)
S(2)–Au(1)–S(3)	172.24(2)	Au(1)–S(4)–C(10)	86.94(9)
S(2)–Au(1)–S(4)	103.53(3)	S(1)–C(1)–S(2)	110.41(13)
S(3)–Au(1)–S(4)	75.27(3)	S(3)–C(10)–S(4)	111.35(14)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–174.79(14)	S(2)C(1)N(1)C(2)	–6.4(4)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–175.29(13)	S(2)C(1)N(1)C(6)	175.2(2)
S(3)Au(1)C(10)S(4)	176.28(14)	S(3)C(10)N(2)C(11)	–11.6(3)
Au(1)S(3)S(4)C(10)	175.8(2)	S(3)C(10)N(2)C(15)	169.6(3)
S(1)C(1)N(1)C(2)	173.1(2)	S(4)C(10)N(2)C(11)	168.4(3)
S(1)C(1)N(1)C(6)	–5.4(4)	S(4)C(10)N(2)C(15)	–10.4(3)
Катион «В»			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Au(2)–S(5)	2.3284(7)	S(6)–C(19)	1.739(2)
Au(2)–S(6)	2.3281(8)	N(3)–C(19)	1.298(3)
Au(2)···S(1)	3.6967(7)	N(3)–C(20)	1.479(3)
S(5)–C(19)	1.727(3)	N(3)–C(24)	1.477(3)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(5)–Au(2)–S(6)	75.34(3)	Au(2)–S(5)–C(19)	87.19(9)
S(5)–Au(2)–S(5) ^a	180.00(5)	Au(2)–S(6)–C(19)	86.94(10)
S(5)–Au(2)–S(6) ^a	104.66(3)	S(5)–C(19)–S(6)	110.4(2)
S(6)–Au(2)–S(6) ^a	180.00(5)		
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(2)S(5)S(6)C(19)	175.72(13)	S(5)C(19)N(3)C(24)	–2.8(3)
S(5)Au(2)C(19)S(6)	176.13(11)	S(6)C(19)N(3)C(20)	2.0(3)
S(5)C(19)N(3)C(20)	–176.6(2)	S(6)C(19)N(3)C(24)	175.8(2)
Катион «С»			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Au(3)–S(7)	2.3312(8)	N(4)–C(28)	1.305(3)
Au(3)–S(8)	2.3252(7)	N(4)–C(29)	1.469(3)

S(7)–C(28)	1.721(2)	N(4)–C(33)	1.474(4)
S(8)–C(28)	1.739(3)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(7)–Au(3)–S(7) ^b	180.00(3)	Au(3)–S(7)–C(28)	87.18(11)
S(7)–Au(3)–S(8) ^b	104.71(3)	Au(3)–S(8)–C(28)	86.96(8)
S(8)–Au(3)–S(8) ^b	180.00(4)	S(7)–C(28)–S(8)	110.6(2)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(3)S(7)S(8)C(28)	–179.1(2)	S(7)C(28)N(4)C(33)	–2.9(4)
S(7)Au(3)C(28)S(8)	–179.2(2)	S(8)C(28)N(4)C(29)	–4.8(4)
S(7)C(28)N(4)C(29)	175.7(2)	S(8)C(28)N(4)C(33)	176.6(2)
Анион [CdCl ₄] ^{2–}			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cd(1)–Cl(1)	2.4428(9)	Cd(1)–Cl(3)	2.4656(8)
Cd(1)–Cl(2)	2.4590(9)	Cd(1)–Cl(4)	2.4612(8)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Cl(1)–Cd(1)–Cl(2)	109.16(4)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(3)	107.32(3)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(3)	110.94(3)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(4)	114.56(3)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(4)	105.12(3)	Cl(3)–Cd(1)–Cl(4)	109.77(3)

*Симметрические преобразования: ^a –*x* + 1, –*y* + 1, –*z*; ^b –*x*, –*y*, *z* + 1.

Таблица 70 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре ([Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂[CdCl₄])_{*n*}* (LV)

Катион			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Au(1)–S(1)	2.3312(13)	S(4)–C(7)	1.734(5)
Au(1)–S(2)	2.3503(12)	N(1)–C(1)	1.303(6)
Au(1)–S(3)	2.3335(12)	N(1)–C(2)	1.479(6)
Au(1)–S(4)	2.3371(12)	N(1)–C(6)	1.474(6)
Au(1)···S(1) ^b	3.7327(14)	N(2)–C(7)	1.295(6)
S(1)–C(1)	1.734(5)	N(2)–C(8)	1.479(6)
S(2)–C(1)	1.739(5)	N(2)–C(12)	1.476(6)
S(3)–C(7)	1.749(5)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Au(1)–S(2)	75.33(4)	Au(1)–S(3)–C(7)	87.05(16)
S(1)–Au(1)–S(3)	102.99(4)	Au(1)–S(4)–C(7)	87.29(17)
S(1)–Au(1)–S(4)	178.08(5)	S(1)–C(1)–S(2)	110.9(3)
S(2)–Au(1)–S(3)	178.26(4)	S(1)–C(1)–N(1)	124.1(4)

S(2)–Au(1)–S(4)	106.35(4)	S(2)–C(1)–N(1)	125.1(4)
S(3)–Au(1)–S(4)	75.33(4)	S(3)–C(7)–S(4)	110.0(3)
Au(1)–S(1)–C(1)	87.25(16)	S(3)–C(7)–N(2)	124.0(4)
Au(1)–S(2)–C(1)	86.54(16)	S(4)–C(7)–N(2)	126.0(4)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–179.2(3)	Au(1)S(3)S(4)C(7)	–173.7(3)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–179.3(2)	S(3)Au(1)C(7)S(4)	–174.3(2)
S(1)C(1)N(1)C(2)	0.09(6)	S(3)C(7)N(2)C(12)	0.8(7)
S(1)C(1)N(1)C(6)	177.0(4)	S(3)C(7)N(2)C(8)	177.8(4)
S(2)C(1)N(1)C(2)	–179.6(3)	S(4)C(7)N(2)C(12)	–177.8(4)
S(2)C(1)N(1)C(6)	–2.8(7)	S(4)C(7)N(2)C(8)	–0.7(7)
Анион [CdCl ₄] ^{2–}			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cd–Cl(1)	2.5077(12)	Cd–Cl(2)	2.4657(13)
Cd–Cl(1) ^a	2.5077(12)	Cd–Cl(2) ^a	2.4657(13)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Cl(1)–Cd–Cl(1) ^a	131.11(6)	Cl(1)–Cd–Cl(2) ^a	101.48(4)
Cl(1)–Cd–Cl(2)	105.14(4)	Cl(2)–Cd–Cl(2) ^a	112.45(7)

* Симметрические преобразования: ^a – *x*, *y*, –*z* + ½; ^b – *x*, –*y* + 1, –*z*;

Таблица 71 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре ([Au{S₂CN(CH₂)₆}₂]₂[CdCl₄] • ¾H₂O)_n* (LVI)

Катион «А»			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Au(1)–S(1)	2.336(3)	S(2)–C(1)	1.739(10)
Au(1)–S(2)	2.346(3)	S(3)–C(8)	1.703(9)
Au(1)–S(3)	2.325(3)	S(4)–C(8)	1.723(9)
Au(1)–S(4)	2.326(2)	N(1)–C(1)	1.302(11)
Au(1)···S(4) ^a	3.501(3)	N(2)–C(8)	1.311(11)
S(1)–C(1)	1.709(10)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Au(1)–S(2)	75.56(9)	Au(1)–S(3)–C(8)	86.4(3)
S(1)–Au(1)–S(3)	103.56(9)	Au(1)–S(4)–C(8)	86.0(3)
S(1)–Au(1)–S(4)	178.79(10)	S(1)–C(1)–S(2)	112.6(5)
S(2)–Au(1)–S(3)	178.91(9)	S(3)–C(8)–S(4)	112.2(5)
S(2)–Au(1)–S(4)	105.52(9)	C(1)–N(1)–C(2)	122.8(9)
S(3)–Au(1)–S(4)	75.37(9)	C(1)–N(1)–C(7)	121.1(9)

Продолжение таблицы 71

Au(1)–S(1)–C(1)	86.4(3)	C(8)–N(2)–C(9)	120.4(8)
Au(1)–S(2)–C(1)	85.4(3)	C(8)–N(2)–C(14)	120.3(7)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	179.4(6)	S(2)C(1)N(1)C(2)	179.5(8)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	179.4(6)	S(2)C(1)N(1)C(7)	–5(1)
S(3)Au(1)C(8)S(4)	179.1(5)	S(3)C(8)N(2)C(9)	–179.4(7)
Au(1)S(3)S(4)C(8)	179.0(6)	S(3)C(8)N(2)C(14)	2(1)
S(1)C(1)N(1)C(2)	3(2)	S(4)C(8)N(2)C(9)	0(1)
S(1)C(1)N(1)C(7)	178.3(8)	S(4)C(8)N(2)C(14)	–178.6(7)
Катион «В»			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Au(2)–S(5)	2.326(2)	S(6)–C(15)	1.734(9)
Au(2)–S(6)	2.332(3)	N(3)–C(15)	1.317(12)
Au(2)···S(1) ^a	3.723(3)	N(3)–C(16)	1.458(10)
S(5)–C(15)	1.728(9)	N(3)–C(21)	1.463(12)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(5)–Au(2)–S(6)	75.71(8)	Au(2)–S(6)–C(15)	86.3(3)
S(5)–Au(2)–S(5) ^b	180.0	S(5)–C(15)–S(6)	111.3(5)
S(5)–Au(2)–S(6) ^b	104.29(8)	C(15)–N(3)–C(16)	120.7(8)
S(6)–Au(2)–S(6) ^b	180.0	C(15)–N(3)–C(21)	121.3(7)
Au(2)–S(5)–C(15)	86.6(3)		
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(2)S(5)S(6)C(15)	178.7(5)	S(5)C(15)N(3)C(21)	–171.0(7)
S(5)Au(2)C(15)S(6)	178.8(5)	S(6)C(15)N(3)C(16)	–173.2(6)
S(5)C(15)N(3)C(16)	6(1)	S(6)C(15)N(3)C(21)	10(1)
Катион «С»			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Au(3)–S(7)	2.337(3)	N(4)–C(22)	1.289(12)
Au(3)–S(8)	2.348(3)	N(4)–C(23)	1.477(14)
S(7)–C(22)	1.747(10)	N(4)–C(28)	1.519(13)
S(8)–C(22)	1.730(10)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(7)–Au(3)–S(8)	75.19(9)	Au(3)–S(8)–C(22)	86.9(3)
S(7)–Au(3)–S(7) ^d	180.0	S(7)–C(22)–S(8)	110.6(6)
S(7)–Au(3)–S(8) ^d	104.81(9)	C(22)–N(4)–C(23)	120.7(9)
S(8)–Au(3)–S(8) ^d	180.0	C(22)–N(4)–C(28)	119.1(8)
Au(3)–S(7)–C(22)	86.9(3)		

Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(3)S(7)S(8)C(22)	-172.3(5)	S(7)C(22)N(4)C(28)	3(1)
S(7)Au(3)C(22)S(8)	-173.0(5)	S(8)C(22)N(4)C(23)	1(1)
S(7)C(22)N(4)C(23)	-179.9(7)	S(8)C(22)N(4)C(28)	-175.9(6)
Анион [CdCl ₄] ²⁻			
Связь	d, Å	Связь	d, Å
Cd(1)–Cl(1)	2.463(3)	Cd(1)–Cl(3)	2.456(3)
Cd(1)–Cl(2)	2.490(3)	Cd(1)–Cl(4)	2.438(3)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Cl(1)–Cd(1)–Cl(2)	111.57(10)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(3)	109.04(10)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(3)	108.37(10)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(4)	106.35(10)
Cl(1)–Cd(1)–Cl(4)	107.30(10)	Cl(3)–Cd(1)–Cl(4)	114.25(10)

*Симметрические преобразования: ^a $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ^b $-x + 2, -y + 1, -z + 1$; ^c $x + 1, y, z$; ^d $x, -y + 2, -z$.

Таблица 72 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структуре ([Au{S₂CN(CH₂)₄O}]₂][CdCl₄] • H₂O)_n* (LVII)

Катион «А»		Катион «С»	
Связь	d, Å	Связь	d, Å
Au(1)–S(1)	2.326(2)	Au(3)–S(5)	2.339(2)
Au(1)–S(2)	2.333(2)	Au(3)–S(6)	2.335(2)
Au(1)⋯S(5) ^b	3.463(2)	Au(3) ^b ⋯S(1)	3.496(2)
S(1)–C(1)	1.722(10)	S(5)–C(11)	1.742(9)
S(2)–C(1)	1.738(9)	S(6)–C(11)	1.691(8)
N(1)–C(1)	1.316(12)	N(3)–C(11)	1.327(12)
N(1)–C(2)	1.458(13)	N(3)–C(12)	1.478(11)
N(1)–C(5)	1.475(13)	N(3)–C(15)	1.497(14)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Au(1)–S(1) ^a	180.0	S(5)–Au(3)–S(5) ⁱ	180.0
S(1)–Au(1)–S(2)	75.86(8)	S(5)–Au(3)–S(6)	75.32(8)
S(1) ^a –Au(1)–S(2)	104.14(8)	S(5) ⁱ –Au(3)–S(6)	104.68(8)
C(1)–S(1)–Au(1)	86.4(3)	C(11)–S(5)–Au(3)	85.4(3)
C(1)–S(2)–Au(1)	85.8(3)	C(11)–S(6)–Au(3)	86.6(3)
S(1)–C(1)–S(2)	111.8(5)	S(5)–C(11)–S(6)	112.6(5)
N(1)–C(1)–S(1)	123.8(7)	N(3)–C(11)–S(5)	121.2(6)
N(1)–C(1)–S(2)	124.4(8)	N(3)–C(11)–S(6)	126.2(7)
C(1)–N(1)–C(2)	121.6(9)	C(11)–N(3)–C(12)	123.2(8)

C(1)–N(1)–C(5)	121.8(8)	C(11)–N(3)–C(15)	121.8(7)
C(2)–N(1)–C(5)	116.2(8)	C(12)–N(3)–C(15)	114.8(8)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	176.4(6)	Au(3)S(5)S(6)C(11)	176.0(5)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	176.8(5)	S(5)Au(3)C(11)S(6)	176.5(4)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–177.6(8)	S(5)C(11)N(3)C(12)	–3(1)
S(1)C(1)N(1)C(5)	–5(1)	S(5)C(11)N(3)C(15)	–177.9(7)
S(2)C(1)N(1)C(2)	–2(1)	S(6)C(11)N(3)C(12)	–179.5(7)
S(2)C(1)N(1)C(5)	170.7(7)	S(6)C(11)N(3)C(15)	5(1)
Катион «В»		Катион «D»	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Au(2)–S(3)	2.321(2)	Au(4)–S(7)	2.327(2)
Au(2)–S(4)	2.327(2)	Au(4)–S(8)	2.332(2)
Au(2)⋯S(7) ^f	3.669(2)	Au(4) ^f ⋯S(4)	3.627(2)
S(3)–C(6)	1.703(8)	S(7)–C(16)	1.774(9)
S(4)–C(6)	1.763(9)	S(8)–C(16)	1.713(8)
N(2)–C(6)	1.299(10)	N(4)–C(16)	1.289(11)
N(2)–C(7)	1.489(11)	N(4)–C(17)	1.473(14)
N(2)–C(10)	1.464(13)	N(4)–C(20)	1.478(13)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(3)–Au(2)–S(3) ^e	180.0	S(7)–Au(4)–S(7) ^b	180.0
S(3)–Au(2)–S(4)	76.47(7)	S(7)–Au(4)–S(8)	75.67(8)
S(3)–Au(2)–S(4) ^e	103.53(7)	S(7)–Au(4)–S(8) ^b	104.33(8)
C(6)–S(3)–Au(2)	86.4(3)	C(16)–S(7)–Au(4)	86.5(2)
C(6)–S(4)–Au(2)	84.9(3)	C(16)–S(8)–Au(4)	87.8(3)
S(3)–C(6)–S(4)	112.2(4)	S(7)–C(16)–S(8)	110.1(4)
N(2)–C(6)–S(3)	125.5(7)	N(4)–C(16)–S(7)	123.8(6)
N(2)–C(6)–S(4)	122.2(6)	N(4)–C(16)–S(8)	126.1(7)
C(6)–N(2)–C(7)	124.5(8)	C(16)–N(4)–C(17)	121.4(8)
C(6)–N(2)–C(10)	121.1(7)	C(16)–N(4)–C(20)	122.4(9)
C(7)–N(2)–C(10)	114.2(7)	C(17)–N(4)–C(20)	115.4(8)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(2)S(3)S(4)C(6)	–178.0(5)	Au(4)S(7)S(8)C(16)	179.3(5)
S(3)Au(2)C(6)S(4)	–178.2(5)	S(7)Au(4)C(16)S(8)	179.4(4)
S(3)C(6)N(2)C(7)	176.3(7)	S(7)C(16)N(4)C(17)	–168.8(8)
S(3)C(6)N(2)C(10)	2(1)	S(7)C(16)N(4)C(20)	0(1)
S(4)C(6)N(2)C(7)	0(1)	S(8)C(16)N(4)C(17)	9(1)

S(4)C(6)N(2)C(10)	-174.6(7)	S(8)C(16)N(4)C(20)	178.5(8)
Анион [CdCl ₄] ²⁻			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Cd(1)–Cl(1)	2.478(3)	Cl(1)–Cd(1)–Cl(2)	113.05(11)
Cd(1)–Cl(2)	2.468(3)	Cl(1)–Cd(1)–Cl(3)	106.81(12)
Cd(1)–Cl(3)	2.440(4)	Cl(1)–Cd(1)–Cl(4)	110.38(13)
Cd(1)–Cl(4)	2.408(4)	Cl(2)–Cd(1)–Cl(3)	113.10(14)
		Cl(2)–Cd(1)–Cl(4)	100.30(14)
		Cl(3)–Cd(1)–Cl(4)	113.3(2)

*Симметрические преобразования: ^a $-x + 1, -y + 2, -z$; ^b $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; ^c $x, y, z - 1$; ^e $-x + 2, -y, -z + 1$; ^f $x, y - 1, z$; ^g $-x + 2, -y + 1, -z + 1$; ⁱ $-x + 2, -y + 2, -z + 2$.

Таблица 73 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре [Au{S₂CN(CH₃)₂}₂][AuCl₂]* (LVIII)

Катион			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Au(2)–S(1)	2.3351(5)	S(1)–Au(2)–S(2)	75.428(17)
Au(2)–S(2)	2.3398(5)	Au(2)–S(1)–C(1)	86.63(7)
S(1)–C(1)	1.728(2)	Au(2)–S(2)–C(1)	86.39(6)
S(2)–C(1)	1.732(2)	S(1)–C(1)–S(2)	111.49(10)
C(1)–N(1)	1.303(2)	S(1)–C(1)–N(1)	123.79(17)
Au(2)–Cl(1) ^a	3.5675(6)	S(2)–C(1)–N(1)	124.72(16)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(2)S(1)S(2)C(1)	177.13(13)	S(1)C(1)N(1)C(3)	-1.0(3)
S(1)Au(2)C(1)S(2)	177.44(11)	S(2)C(1)N(1)C(2)	2.6(3)
S(1)C(1)N(1)C(2)	-178.3(2)	S(2)C(1)N(1)C(3)	179.8(2)
Анион [AuCl ₂] ⁻			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
Au(1)–Cl(1)	2.2765(5)	Cl(1)–Au(1)–Cl(1) ^a	177.83(3)

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

Таблица 74 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре [Au{S₂CN(C₂H₅)₂}₂][AuCl₄]* (LIX)

Катион			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Au(1)–S(1)	2.3306(2)	S(1)–Au(1)–S(1) ^a	180.0
Au(1)–S(1) ^a	2.3306(2)	S(1)–Au(1)–S(2)	75.511(8)
Au(1)–S(2)	2.3310(2)	S(1)–Au(1)–S(2) ^a	104.489(8)
Au(1)–S(2) ^a	2.3310(2)	S(2)–Au(1)–S(2) ^a	180.0

Au(1)···Cl(1)	3.7784(3)	Au(1)–S(1)–C(1)	86.41(3)
S(1)···Cl(1)	3.4993(4)	Au(1)–S(2)–C(1)	86.60(3)
S(1)···Cl(2) ^d	3.4734(4)	S(1)–C(1)–S(2)	111.28(6)
S(1)–C(1)	1.7333(10)	S(1)–C(1)–N(1)	124.34(8)
S(2)–C(1)	1.7242(10)	S(2)–C(1)–N(1)	124.37(8)
N(1)–C(1)	1.2976(13)	C(1)–N(1)–C(2)	120.14(9)
N(1)–C(2)	1.4776(13)	C(1)–N(1)–C(4)	120.84(9)
N(1)–C(4)	1.4787(13)	C(2)–N(1)–C(4)	118.98(8)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	174.90(6)	S(1)C(1)N(1)C(4)	–2.59(14)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	175.44(5)	S(2)C(1)N(1)C(2)	–0.11(14)
S(1)C(1)N(1)C(2)	179.83(8)	S(2)C(1)N(1)C(4)	177.47(8)
Анион [AuCl ₄] [–]			
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Au(2)–Cl(1)	2.2760(3)	Cl(1)–Au(2)–Cl(1) ^b	180.000(14)
Au(2)–Cl(1) ^b	2.2760(3)	Cl(1)–Au(2)–Cl(2)	90.227(11)
Au(2)–Cl(2)	2.2714(3)	Cl(1)–Au(2)–Cl(2) ^b	89.773(11)
Au(2)–Cl(2) ^b	2.2714(3)		

* Симметрические преобразования: ^a $-x, -y + 1, -z$; ^b $-x, -y + 1, -z + 1$;

Таблица 75 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре [AuCl₂{S₂CN(C₂H₅)₂}]^{*} (LX)

Молекула А		Молекула В	
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å
Au(1)–S(1)	2.3057(5)	Au(2)–S(3)	2.2919(6)
Au(1)–S(2)	2.2904(5)	Au(2)–S(4)	2.3042(6)
Au(1)···S(1) ^a	3.4361(5)	Au(2)···S(4) ^c	3.4340(7)
Au(1)···S(1) ^b	3.6329(5)	Au(2)···S(4) ^d	3.6398(7)
Au(1)–Cl(1)	2.3224(5)	Au(2)–Cl(3)	2.3227(6)
Au(1)–Cl(2)	2.3173(6)	Au(2)–Cl(4)	2.3233(6)
S(1)–C(1)	1.735(2)	S(3)–C(6)	1.733(2)
S(2)–C(1)	1.727(2)	S(4)–C(6)	1.729(2)
N(1)–C(1)	1.296(3)	N(2)–C(6)	1.296(3)
N(1)–C(2)	1.481(3)	N(2)–C(7)	1.472(3)
N(1)–C(4)	1.480(3)	N(2)–C(9)	1.485(3)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Au(1)–S(2)	75.725(19)	S(3)–Au(2)–S(4)	75.57(2)

S(1)–Au(1)–Cl(1)	96.742(19)	S(3)–Au(2)–Cl(3)	93.62(2)
S(1)–Au(1)–Cl(2)	169.03(2)	S(3)–Au(2)–Cl(4)	171.93(2)
S(2)–Au(1)–Cl(1)	172.34(2)	S(4)–Au(2)–Cl(3)	169.16(2)
S(2)–Au(1)–Cl(2)	93.30(2)	S(4)–Au(2)–Cl(4)	96.75(2)
Cl(1)–Au(1)–Cl(2)	94.23(2)	Cl(3)–Au(2)–Cl(4)	94.09(2)
Au(1)–S(1)–C(1)	87.17(7)	Au(2)–S(3)–C(6)	87.84(7)
Au(1)–S(2)–C(1)	87.85(7)	Au(2)–S(4)–C(6)	87.55(8)
S(1)–C(1)–S(2)	109.11(11)	S(3)–C(6)–S(4)	108.87(12)
S(1)–C(1)–N(1)	125.45(16)	S(3)–C(6)–N(2)	124.77(17)
S(2)–C(1)–N(1)	125.40(16)	S(4)–C(6)–N(2)	126.32(17)
C(1)–N(1)–C(2)	121.64(17)	C(6)–N(2)–C(7)	121.44(19)
C(1)–N(1)–C(4)	120.44(18)	C(6)–N(2)–C(9)	120.70(19)
C(2)–N(1)–C(4)	117.68(16)	C(7)–N(2)–C(9)	117.55(18)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	175.83(12)	Au(2)S(3)S(4)C(6)	–175.45(12)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	176.18(11)	S(3)Au(2)C(6)S(4)	–175.82(11)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–1.5(3)	S(3)C(6)N(2)C(7)	2.7(3)
S(1)C(1)N(1)C(4)	–175.6(2)	S(3)C(3)N(2)C(9)	179.5(2)
S(2)C(1)N(1)C(2)	176.1(2)	S(4)C(6)N(2)C(7)	–174.9(2)
S(2)C(1)N(1)C(4)	1.9(3)	S(4)C(6)N(2)C(9)	–1.5(3)

* Симметрические преобразования: ^a $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$; ^b $-x + 3/2, y + 1/2, -z + 1/2$; ^c $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$; ^d $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$.

Таблица 76 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структуре $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ * (LXI)

Катион			
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Au(1)–S(1)	2.3326(9)	S(4)–C(8)	1.735(3)
Au(1)–S(2)	2.3329(9)	N(1)–C(1)	1.301(4)
Au(1)–S(3)	2.3300(9)	N(1)–C(2)	1.501(4)
Au(1)–S(4)	2.3342(9)	N(1)–C(5)	1.508(4)
Au(1)⋯Cl(2)	3.5361(10)	N(2)–C(8)	1.309(4)
S(1)–C(1)	1.735(3)	N(2)–C(9)	1.498(4)
S(2)–C(1)	1.740(3)	N(2)–C(12)	1.495(4)
S(3)–C(8)	1.733(4)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Au(1)–S(2)	74.87(3)	S(2)–C(1)–N(1)	126.2(3)
S(1)–Au(1)–S(3)	104.74(3)	S(3)–C(8)–S(4)	109.7(2)

S(1)–Au(1)–S(4)	176.89(3)	S(3)–C(8)–N(2)	126.1(3)
S(2)–Au(1)–S(3)	178.70(3)	S(4)–C(8)–N(2)	124.3(3)
S(2)–Au(1)–S(4)	105.44(3)	C(1)–N(1)–C(2)	119.8(3)
Au(1)–S(1)–C(1)	87.85(12)	C(1)–N(1)–C(5)	123.9(3)
Au(1)–S(2)–C(1)	87.73(11)	C(2)–N(1)–C(5)	116.3(3)
Au(1)–S(3)–C(8)	87.79(11)	C(8)–N(2)–C(9)	119.8(3)
Au(1)–S(4)–C(8)	87.61(12)	C(8)–N(2)–C(12)	123.2(3)
S(1)–C(1)–S(2)	109.4(2)	C(9)–N(2)–C(12)	117.0(3)
S(1)–C(1)–N(1)	124.4(3)		
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–175.6(2)	Au(1)S(3)S(4)C(8)	177.1(2)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–176.0(2)	S(3)Au(1)C(8)S(4)	177.3(2)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–0.6(4)	S(3)C(8)N(2)C(9)	179.8(2)
S(1)C(1)N(1)C(5)	178.5(2)	S(3)C(8)N(2)C(12)	0.1(4)
S(2)C(1)N(1)C(2)	–179.8(2)	S(4)C(8)N(2)C(9)	0.4(4)
S(2)C(1)N(1)C(5)	–0.8(4)	S(4)C(8)N(2)C(12)	–179.3(2)
Анион «А»		Анион «В»	
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å
Au(2)–Cl(1)	2.2743(10)	Au(3)–Cl(3)	2.2755(12)
Au(2)–Cl(1) ^a	2.2743(10)	Au(3)–Cl(3) ^b	2.2755(12)
Au(2)–Cl(2)	2.2776(10)	Au(3)–Cl(4)	2.2671(15)
Au(2)–Cl(2) ^a	2.2776(10)	Au(3)–Cl(4) ^b	2.2671(15)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Cl(1)–Au(2)–Cl(2)	90.43(4)	Cl(3)–Au(3)–Cl(4)	89.65(6)
Cl(1)–Au(2)–Cl(1) ^a	180.0	Cl(3)–Au(3)–Cl(3) ^b	180.0
Cl(1)–Au(2)–Cl(2) ^a	89.57(4)	Cl(3)–Au(3)–Cl(4) ^b	90.35(6)
Cl(2)–Au(2)–Cl(1) ^a	89.57(4)	Cl(4)–Au(3)–Cl(3) ^b	90.35(6)
Cl(2)–Au(2)–Cl(2) ^a	180.0	Cl(4)–Au(3)–Cl(4) ^b	180.0
Cl(2) ^a –Au(2)–Cl(1) ^a	90.43(4)	Cl(4) ^b –Au(3)–Cl(3) ^b	89.65(6)
Cl(2)–Au(3)–Cl(3)	89.64(3)	Cl(4)–Au(3)···S(1) ^c	105.52(3)

*Симметрические преобразования: ^a $-x + 2, -y + 2, -z$; ^b $-x + 1, -y, -z + 1$.

Таблица 77 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ * (LXII)

Катион «А»			
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å
Au(1)–S(1)	2.337(2)	S(1)–C(1)	1.715(7)

Au(1)–S(2)	2.344(2)	S(2)–C(1)	1.745(7)
Au(1)–S(3)	2.313(2)	S(3)–C(10)	1.722(7)
Au(1)–S(4)	2.354(2)	S(4)–C(10)	1.724(7)
Au(1)⋯S(7)	3.530(2)	N(1)–C(1)	1.291(9)
Au(1)⋯S(4) ^a	3.725(2)	N(2)–C(10)	1.303(9)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Au(1)–S(2)	75.47(6)	Au(1)–S(1)–C(1)	86.8(2)
S(1)–Au(1)–S(3)	102.40(7)	Au(1)–S(2)–C(1)	85.9(2)
S(1)–Au(1)–S(4)	177.11(8)	Au(1)–S(3)–C(10)	87.0(2)
S(2)–Au(1)–S(3)	177.23(7)	Au(1)–S(4)–C(10)	85.7(2)
S(2)–Au(1)–S(4)	106.70(6)	S(1)–C(1)–S(2)	111.7(4)
S(3)–Au(1)–S(4)	75.37(6)	S(3)–C(10)–S(4)	111.8(4)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–176.88(3)	S(2)C(1)N(1)C(2)	–178.51(3)
Au(1)S(3)S(4)C(10)	176.58(6)	S(2)C(1)N(1)C(6)	–0.32(4)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–177.23(4)	S(3)C(10)N(2)C(11)	–176.23(4)
S(3)Au(1)C(10)S(4)	176.96(3)	S(3)C(10)N(2)C(15)	–1.41(6)
S(1)C(1)N(1)C(2)	3.46(7)	S(4)C(10)N(2)C(11)	3.88(6)
S(1)C(1)N(1)C(6)	–178.35(5)	S(4)C(10)N(2)C(15)	178.71(4)
Катион «В»			
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å
Au(2)–S(5)	2.346(2)	S(5)–C(19)	1.725(7)
Au(2)–S(6)	2.330(2)	S(6)–C(19)	1.725(7)
Au(2)–S(7)	2.334(2)	S(7)–C(28)	1.728(7)
Au(2)–S(8)	2.340(2)	S(8)–C(28)	1.732(7)
Au(2)⋯S(1)	3.628(2)	N(3)–C(19)	1.326(8)
Au(2)⋯S(5) ^b	3.486(2)	N(4)–C(28)	1.312(8)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(5)–Au(2)–S(6)	75.69(6)	Au(2)–S(5)–C(19)	85.6(2)
S(5)–Au(2)–S(7)	178.71(6)	Au(2)–S(6)–C(19)	86.1(2)
S(5)–Au(2)–S(8)	105.71(6)	Au(2)–S(7)–C(28)	86.6(2)
S(6)–Au(2)–S(7)	103.09(7)	Au(2)–S(8)–C(28)	86.3(2)
S(6)–Au(2)–S(8)	176.47(8)	S(5)–C(19)–S(6)	112.5(4)
S(7)–Au(2)–S(8)	75.48(6)	S(7)–C(28)–S(8)	111.6(4)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(2)S(5)S(6)C(19)	–176.80(8)	S(6)C(19)N(3)C(20)	–4.21(5)

Au(2)S(7)S(8)C(28)	-176.26(2)	S(6)C(19)N(3)C(24)	178.29(6)
S(5)Au(2)C(19)S(6)	-177.19(8)	S(7)C(28)N(4)C(29)	2.39(8)
S(7)Au(2)C(28)S(8)	-176.67(7)	S(7)C(28)N(4)C(33)	-177.42(9)
S(5)C(19)N(3)C(20)	175.84(7)	S(8)C(28)N(4)C(29)	-179.12(6)
S(5)C(19)N(3)C(24)	-1.65(5)	S(8)C(28)N(4)C(33)	1.07(4)
Анион «С»			
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Au(3)–Cl(1)	2.274(3)	Cl(1)–Au(3)–Cl(2)	90.01(11)
Au(3)–Cl(2)	2.283(2)	Cl(1)–Au(3)–Cl(3)	89.99(9)
Au(3)–Cl(3)	2.276(2)	Cl(1)–Au(3)–Cl(4)	179.70(10)
Au(3)–Cl(4)	2.268(3)	Cl(2)–Au(3)–Cl(3)	178.72(8)
Au(3)⋯S(1)	3.722(2)	Cl(3)–Au(3)–S(1)	96.74(6)
Анион «D»			
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Au(4)–Cl(5)	2.282(3)	Cl(5)–Au(4)–Cl(6)	90.20(9)
Au(4)–Cl(6)	2.275(2)	Cl(5)–Au(4)–Cl(7)	177.80(8)
Au(4)–Cl(7)	2.289(3)	Cl(5)–Au(4)–Cl(8)	90.03(10)
Au(4)–Cl(8)	2.272(2)	Cl(6)–Au(4)–Cl(8)	179.49(9)

*Симметрические преобразования: ^a $-x + 1, -y + 1, -z$; ^b $-x, -y, z + 1$.

Таблица 78 – Основные длины связей (*d*), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{AuCl}_4]_n$ * (LXIII)

Катион «А»			
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å
Au(1)–S(1)	2.3331(8)	N(1)–C(1)	1.291(3)
Au(1)–S(2)	2.3323(7)	N(1)–C(2)	1.477(4)
S(1)–C(1)	1.738(3)	N(1)–C(6)	1.481(4)
S(2)–C(1)	1.729(3)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(1)–Au(1)–S(2)	75.32(3)	S(1)–C(1)–N(1)	124.2(2)
S(1)–Au(1)–S(1) ^a	180.0	S(2)–C(1)–N(1)	125.2(2)
S(1)–Au(1)–S(2) ^a	104.68(2)	C(1)–N(1)–C(2)	120.8(2)
Au(1)–S(1)–C(1)	86.92(9)	C(1)–N(1)–C(6)	121.2(2)
Au(1)–S(2)–C(1)	87.14(9)	C(2)–N(1)–C(6)	117.9(2)
S(1)–C(1)–S(2)	110.6(2)		
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	-178.3(2)	S(1)C(1)N(1)C(6)	-4.8(4)

S(1)Au(1)C(1)S(2)	-178.5(2)	S(2)C(1)N(1)C(2)	-7.2(4)
S(1)C(1)N(1)C(2)	172.1(2)	S(2)C(1)N(1)C(6)	175.9(2)
Катион «В»			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au(2)–S(3)	2.3370(7)	S(4)–C(10)	1.742(3)
Au(2)–S(4)	2.3349(8)	N(2)–C(10)	1.296(3)
Au(2)···S(2)	3.6501(8)	N(2)–C(11)	1.483(3)
S(3)–C(10)	1.726(3)	N(2)–C(15)	1.479(4)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S(3)–Au(2)–S(4)	75.23(3)	S(3)–C(10)–N(2)	124.2(2)
S(3)–Au(2)–S(3) ^b	180.0	S(4)–C(10)–N(2)	125.2(2)
S(3)–Au(2)–S(4) ^b	104.77(3)	C(10)–N(2)–C(11)	120.1(2)
Au(2)–S(3)–C(10)	87.22(9)	C(10)–N(2)–C(15)	121.8(2)
Au(2)–S(4)–C(10)	86.92(9)	C(11)–N(2)–C(15)	118.1(2)
S(3)–C(10)–S(4)	110.6(2)		
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
Au(2)S(3)S(4)C(10)	178.5(2)	S(3)C(10)N(2)C(15)	171.0(2)
S(3)Au(2)C(10)S(4)	178.7(1)	S(4)C(10)N(2)C(11)	173.7(2)
S(3)C(10)N(2)C(11)	-7.4(4)	S(4)C(10)N(2)C(15)	-7.9(4)
Анион [AuCl ₄] ⁻			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au(3)–Cl(1)	2.2779(10)	Au(3)–Cl(4)	2.2699(10)
Au(3)–Cl(2)	2.2784(9)	Au(3)···S(1) ^c	3.7261(9)
Au(3)–Cl(3)	2.2767(10)		
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
Cl(1)–Au(3)–Cl(2)	90.97(3)	Cl(3)–Au(3)–Cl(4)	90.47(4)
Cl(1)–Au(3)–Cl(3)	178.51(3)	Cl(1)–Au(3)···S(1) ^c	73.85(3)
Cl(1)–Au(3)–Cl(4)	88.94(4)	Cl(2)–Au(3)···S(1) ^c	75.49(3)
Cl(2)–Au(3)–Cl(4)	178.92(4)	Cl(3)–Au(3)···S(1) ^c	105.01(3)
Cl(2)–Au(3)–Cl(3)	89.64(3)	Cl(4)–Au(3)···S(1) ^c	105.52(3)

*Симметрические преобразования: ^a $-x + 1, -y + 2, -z$; ^b $-x + 1, -y + 1, -z$; ^c $x, y - 1, z$.

Таблица 79 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структуре ([Au{S₂CN(CH₂)₅}₂][AuCl₄]_n)^{*} (LXIV)

Катион «А»			
Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Au(1)–S(1)	2.3356(10)	S(1)–Au(1)–S(2)	75.30(3)

Продолжение таблицы 79

Au(1)–S(2)	2.3400(8)	S(1)–Au(1)–S(1) ^a	180.0
S(1)–C(1)	1.730(3)	S(1)–Au(1)–S(2) ^a	104.70(3)
S(2)–C(1)	1.740(4)	S(2)–Au(1)–S(2) ^a	180.0
N(1)–C(1)	1.298(4)	Au(1)–S(1)–C(1)	87.13(13)
N(1)–C(2)	1.476(4)	Au(1)–S(2)–C(1)	86.76(11)
N(1)–C(6)	1.472(5)	S(1)–C(1)–S(2)	110.8(2)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	178.59(3)	S(1)C(1)N(1)C(6)	–1.75(2)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	178.73(4)	S(2)C(1)N(1)C(2)	2.36(5)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–176.39(3)	S(2)C(1)N(1)C(6)	177.00(3)
Катион «В»			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Au(2)–S(3)	2.3389(10)	S(3)–Au(2)–S(4)	75.15(3)
Au(2)–S(4)	2.3420(9)	S(3)–Au(2)–S(3) ^b	180.0
Au(2)⋯Cl(3) ^c	3.5852(12)	S(3)–Au(2)–S(4) ^b	104.85(3)
Au(2)⋯Cl(3) ^d	3.5852(12)	S(4)–Au(2)–S(4) ^b	180.0
S(3)–C(7)	1.738(4)	Au(2)–S(3)–C(7)	86.82(13)
S(4)–C(7)	1.728(4)	Au(2)–S(4)–C(7)	86.94(12)
N(2)–C(7)	1.306(5)	S(3)–C(7)–S(4)	110.9(2)
N(2)–C(8)	1.477(5)	S(3)–Au(2)–Cl(3) ^c	83.75(3)
N(2)–C(12)	1.473(5)	S(4)–Au(2)–Cl(3) ^d	101.87(3)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(2)S(3)S(4)C(7)	175.37(6)	S(3)C(7)N(2)C(12)	–173.31(3)
S(3)Au(2)C(7)S(4)	175.84(5)	S(4)C(7)N(2)C(8)	179.70(5)
S(3)C(7)N(2)C(8)	–0.13(3)	S(4)C(7)N(2)C(12)	6.53(7)
Анион [AuCl ₄] [–]			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
Au(3)–Cl(1)	2.2802(12)	Cl(1)–Au(3)–Cl(2)	90.60(4)
Au(3)–Cl(2)	2.2901(10)	Cl(1)–Au(3)–Cl(3)	179.63(5)
Au(3)–Cl(3)	2.2885(11)	Cl(1)–Au(3)–Cl(4)	89.58(4)
Au(3)–Cl(4)	2.2822(10)	Cl(2)–Au(3)–Cl(4)	178.63(4)
Au(3)⋯S(3) ^c	3.5971(10)	Cl(4)–Au(3)–S(3) ^c	89.62(3)

*Симметрические преобразования: ^a $-x + 1, -y, -z$; ^b $-x + 2, -y, -z + 1$; ^c $-x + 1, -y, -z + 1$; ^d $x + 1, y, z$.

Таблица 80 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре $([\text{AuCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}])_n^*$ (LV)

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au(1)–S(1)	2.3051(14)	S(1)–C(1)	1.731(5)
Au(1)–S(2)	2.2921(11)	S(2)–C(1)	1.741(5)
Au(1)⋯S(2) ^a	3.4486(15)	N(1)–C(1)	1.286(6)
Au(1)⋯S(2) ^b	3.5428(15)	N(1)–C(2)	1.476(6)
Au(1)–Cl(1)	2.3242(14)	N(1)–C(6)	1.476(6)
Au(1)–Cl(2)	2.3175(14)		
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S(1)–Au(1)–S(2)	75.68(4)	S(1)–Au(1)–S(2) ^a	87.20(5)
S(1)–Au(1)–Cl(1)	170.28(5)	S(2)–Au(1)–S(2) ^a	87.68(4)
S(1)–Au(1)–Cl(2)	95.33(5)	S(1)–Au(1)–S(2) ^b	89.27(5)
S(2)–Au(1)–Cl(1)	94.62(5)	S(2)–Au(1)–S(2) ^b	85.41(4)
S(2)–Au(1)–Cl(2)	170.98(6)	S(2) ^a –Au(1)–S(2) ^b	172.84(4)
Cl(1)–Au(1)–Cl(2)	94.36(6)	S(1)–C(1)–S(2)	108.7(3)
Au(1)–S(1)–C(1)	87.70(16)	S(1)–C(1)–N(1)	126.7(4)
Au(1)–S(2)–C(1)	87.88(16)	S(2)–C(1)–N(1)	124.6(4)
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–176.6(4)	S(1)C(1)N(1)C(6)	4.5(9)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–176.9(3)	S(2)C(1)N(1)C(2)	1.4(9)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–179.3(5)	S(2)C(1)N(1)C(6)	–174.8(4)

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

Таблица 81 – Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{AuCl}_4])_3^*$ (LXVI)

Катион «А»			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au(1)–S(1)	2.3335(7)	S(4)–C(6)	1.723(3)
Au(1)–S(2)	2.3313(7)	N(1)–C(1)	1.298(4)
Au(1)–S(3)	2.3443(7)	N(1)–C(2)	1.471(4)
Au(1)–S(4)	2.3185(7)	N(1)–C(5)	1.469(4)
S(1)–C(1)	1.734(3)	N(2)–C(6)	1.310(4)
S(2)–C(1)	1.726(3)	N(2)–C(7)	1.477(4)
S(3)–C(6)	1.726(3)	N(2)–C(10)	1.477(4)
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
S(1)–Au(1)–S(2)	75.64(2)	S(1)–C(1)–N(1)	124.0(2)

Продолжение таблицы 81

S(1)–Au(1)–S(3)	105.98(2)	S(2)–C(1)–N(1)	124.5(2)
S(1)–Au(1)–S(4)	178.38(2)	S(1)–C(1)–S(2)	111.48(15)
S(2)–Au(1)–S(3)	177.87(3)	S(3)–C(6)–N(2)	125.6(2)
S(2)–Au(1)–S(4)	102.75(2)	S(4)–C(6)–N(2)	122.4(2)
S(3)–Au(1)–S(4)	75.63(2)	S(3)–C(6)–S(4)	111.97(15)
Au(1)–S(1)–C(1)	86.31(9)	C(1)–N(1)–C(2)	123.6(2)
Au(1)–S(2)–C(1)	86.57(9)	C(1)–N(1)–C(5)	123.7(2)
Au(1)–S(3)–C(6)	85.76(10)	C(6)–N(2)–C(7)	121.7(2)
Au(1)–S(4)–C(6)	86.64(9)	C(6)–N(2)–C(10)	124.1(2)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–179.8(2)	S(2)C(1)N(1)C(2)	179.8(2)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–179.8(2)	S(2)C(1)N(1)C(5)	–0.6(4)
Au(1)S(3)S(4)C(6)	179.0(2)	S(3)C(6)N(2)C(7)	177.4(2)
S(3)Au(1)C(6)S(4)	179.2(2)	S(3)C(6)N(2)C(10)	1.0(4)
S(1)C(1)N(1)C(2)	1.7(4)	S(4)C(6)N(2)C(7)	–2.6(4)
S(1)C(1)N(1)C(5)	–178.7(2)	S(4)C(6)N(2)C(10)	–179.1(2)
Катион «В»			
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å
Au(2)–S(5)	2.3319(6)	S(6)–C(11)	1.731(3)
Au(2)–S(6)	2.3210(7)	N(3)–C(11)	1.298(3)
Au(2)…S(4) ^b	3.6364(8)	N(3)–C(12)	1.464(4)
Au(2)…S(4)	3.6364(8)	N(3)–C(15)	1.474(4)
S(5)–C(11)	1.729(3)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
S(5)–Au(2)–S(6)	75.52(2)	S(5)–C(11)–N(3)	125.1(2)
S(5)–Au(2)–S(6) ^b	104.48(2)	S(6)–C(11)–N(3)	124.1(2)
S(5)–Au(2)–S(5) ^b	180.00(3)	S(5)–C(11)–S(6)	110.85(14)
S(4)…Au(2)…S(4) ^b	180.00(3)	C(11)–N(3)–C(12)	122.9(2)
Au(2)–S(5)–C(11)	86.64(9)	C(11)–N(3)–C(15)	122.8(2)
Au(2)–S(6)–C(11)	86.94(9)		
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(2)S(5)S(6)C(11)	–177.6(2)	S(5)C(11)N(3)C(15)	176.8(2)
S(5)Au(2)C(11)S(6)	–177.8(2)	S(6)C(11)N(3)C(12)	–178.8(3)
S(5)C(11)N(3)C(12)	0.5(4)	S(6)C(11)N(3)C(15)	–2.5(4)
Анион «С»			
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.

Продолжение таблицы 81

Au(3)–Cl(1)	2.2770(13)	Cl(1)–Au(3)–Cl(2)	90.09(3)
Au(3)–Cl(2)	2.2792(9)	Cl(1)–Au(3)–Cl(3)	180.0
Au(3)–Cl(2) ^c	2.2792(9)	Cl(2)–Au(3)–Cl(2) ^c	179.81(6)
Au(3)–Cl(3)	2.2787(14)	Cl(2)–Au(3)–Cl(3)	89.91(2)
Анион «D»**			
СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å	СВЯЗЬ	<i>d</i> , Å
Au(4A)–Cl(4A)	2.298(3)	Au(4B)–Cl(4B)	2.236(6)
Au(4A)–Cl(5A)	2.2553(14)	Au(4B)–Cl(5B)	2.252(4)
Au(4A)–Cl(6A)	2.2910(12)	Au(4B)–Cl(6B)	2.267(5)
Au(4A)–Cl(7A)	2.2660(17)	Au(4B)–Cl(7B)	2.314(4)
Au(4A)…Cl(5A) ^f	3.486(2)	Au(4B)…Cl(6B) ^f	3.985(5)
Au(4A) ^f …Cl(5A)	3.486(2)	Au(4B) ^f …Cl(6B)	3.985(5)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Cl(4A)–Au(4A)–Cl(5A)	90.03(9)	Cl(4B)–Au(4B)–Cl(5B)	92.1(3)
Cl(4A)–Au(4A)–Cl(6A)	89.70(9)	Cl(4B)–Au(4B)–Cl(6B)	87.7(3)
Cl(4A)–Au(4A)–Cl(7A)	176.79(10)	Cl(4B)–Au(4B)–Cl(7B)	177.6(3)
Cl(5A)–Au(4A)–Cl(6A)	177.82(7)	Cl(5B)–Au(4B)–Cl(6B)	179.73(13)
Cl(5A)–Au(4A)–Cl(7A)	89.26(6)	Cl(5B)–Au(4B)–Cl(7B)	90.22(16)
Cl(6A)–Au(4A)–Cl(7A)	91.13(6)	Cl(6B)–Au(4B)–Cl(7B)	89.91(18)

*Симметрические преобразования: ^b $-x + 2, -y, -z$; ^c $-x + 2, y, -z + 1/2$; ^f $-x + 3/2, -y + 1/2, -z$.

**Заселенность: (A) = 0.696(2), (B) = 0.304(2).

При проведении ряда экспериментальных исследований принимали участие:

- к.х.н. А.В. Герасименко (ИХ ДВО РАН) – проведение рентгеноструктурного анализа;
- профессор А.Н. Анцуткин (Институт технологий, г. Лулео, Швеция) – регистрация MAS ЯМР спектров;
- к.х.н. А.С. Заева (ИГиП ДВО РАН) – проведение синхронного термического анализа;
- к.ф.-м.н. Рождествина В.И. (ИГиП ДВО РАН) – проведение энергодисперсионного и рентгенофазового анализа.

Элементный анализ выполнен к.х.н. А.П. Зубаревой (ИНХ СО РАН).

Выражаю искреннюю благодарность научному консультанту д.х.н., профессору А.В. Иванову за поддержку, многолетнюю плодотворную совместную работу, критический анализ результатов исследований и ценные замечания и комментарии.

Благодарна всему коллективу «Лаборатории химии флотационных дитио-реагентов и минеральной поверхности» ИГиП ДВО РАН за постоянную помощь и поддержку, обсуждение результатов исследований.