

На правах рукописи

БРЕДЮК ОКСАНА АЛЕКСАНДРОВНА

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
АЛКИЛКСАНТОГЕНАТНЫХ И
ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II) И ТАЛЛИЯ(I)
ПО ДАННЫМ MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N), ЭПР И РСА**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток - 2009

Работа выполнена в Институте геологии и природопользования ДВО РАН

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор,
Иванов Александр Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор,
Земнухова Людмила Алексеевна

кандидат химических наук,
доцент,
Сенчурин Владислав Станиславович

Ведущая организация: **Казанский государственный
университет**

Защита состоится « 29 » сентября 2009 года в 12 часов на заседании
Диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточ-
ного отделения РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
ДВО РАН.

Автореферат разослан « 25 » августа 2009 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основной областью практического применения алкилзамещенных производных ксантогеновых (**Xan**) кислот является флотационное обогащение сульфидных руд цветных металлов. Поэтому изучение комплексообразования переходных металлов с алкилксантогенатными лигандами может представлять интерес для теории флотации в плане понимания механизма взаимодействия ионов флотационных реагентов с поверхностью минеральных частиц. Диалкилдитиокарбаматные (**Dtc**) комплексы широко используются в экстракционно-фотометрическом определении металлов. Биологическое действие высокотоксичного одновалентного таллия связано с образованием прочных соединений с серосодержащими белками и подавлением активности ферментов, содержащих тиольные группы. Поэтому в последнее время резко возрос интерес к серосодержащим соединениям, эффективно связывающим таллий в устойчивые водонерастворимые формы. Для координационной химии дитиокарбаматы таллия(I) представляют интерес в связи с тем, что в их составе комплексообразователь характеризуется высокими КЧ = 5, 6, 7. Синтез, исследование строения и совокупности спектральных свойств Xan и Dtc комплексов является одним из актуальных направлений современной координационной химии, так как на их примере можно проследить изменение строения, устойчивости комплексов в зависимости от природы металла - комплексообразователя, а также алкильных заместителей, входящих в состав Xan и Dtc лигандов.

При выполнении работы в качестве базовых методов исследования использовались: ЭПР (с использованием приема магнитного разбавления изотопно-замещенных [$^{63}\text{Cu} - 99.3(1)$ и $^{65}\text{Cu} - 99.2(1)$ ат.-%] комплексов меди(II) и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопия (при естественном содержании нуклидов), рентгеноструктурный анализ и термография. Компьютерное моделирование экспериментальных спектров ЭПР проводилось во втором приближении теории возмущений с использованием программы WIN-EPR

SimFonia, версия 1.2 (программный продукт компании «Bruker»).

Цель работы состояла в синтезе, исследовании строения, спектральных и термических свойств новых Xan и Dtc комплексов никеля(II), меди(II) и таллия(I), а также гетерополиядерных комплексов меди(II)-таллия(I). Цель исследования предопределила постановку следующих задач:

- синтезировать новые Xan и Dtc никеля(II), меди(II) и таллия(I), а также гетерополиядерные комплексы меди(II)-таллия(I), включая изотопно-замещенные и магнитноразбавленные соединения;
- исследовать структурную организацию и спектральные свойства Xan и Dtc комплексов никеля(II), меди(II), таллия(I) и меди(II)-таллия(I) по данным ЭПР и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии;
- исследовать структурную организацию комплексов таллия(I) с циклическими пентаметилен- и гексаметилендитиокарбаматными лигандами;
- провести моделирование экспериментальных спектров ЭПР изотопно-замещенных Xan меди(II) и гетерополиядерных медно-таллиевых дитиокарбаматных комплексов во втором приближении теории возмущений;
- исследовать термические свойства комплексов таллия(I) и меди(II) с циклическими пентаметилен- и гексаметилендитиокарбаматными лигандами.

Научная новизна работы определяется следующими положениями:

- для семиядерных медно(II)-таллиевых(I) Xan комплексов состава $[\text{CuTl}_6(\text{S}_2\text{COR})_8]$ ($\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$) обнаружено проявление динамического эффекта Яна-Теллера с вовлечением в сверхтонкое взаимодействие шести атомов таллия;
- получены и структурно охарактеризованы первые представители полиядерных комплексов таллия(I) с циклическими Dtc лигандами, $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_m\}_2]_n$ ($m = 5, 6$), основной структурной единицей которых являются биядерные молекулы состава $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_m\}_2]$;
- уникальность структурной организации полиядерного N,N -циклопентаметилендитиокарбаматного комплекса таллия(I) определяется участием

в ее формировании трех типов биядерных молекул $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$, выполняющих различные структурные функции;

- получена и по данным ЭПР исследована β -форма изотопно-замещенного трехъядерного комплекса состава $[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ для которой, в сравнении с α -формой, отмечаются ~вдвое меньшие значения констант ДСТС от атомов таллия(I);

- выполнен расчет спиновой плотности на атомах таллия и установлен характер ее распределения по АО таллия;

- конечными продуктами термической деструкции пентаметилентидиокарбаматного комплекса таллия(I) и гексаметилентидиокарбаматного комплекса меди(II) являются сульфиды таллия(I) и меди(II) соответственно.

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

- получен ряд новых изотопно-замещенных Хан комплексов меди(II) общего состава $[\text{}^{63/65}\text{Cu}(\text{S}_2\text{COR})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$), стабилизированных в матрице соответствующих соединений никеля(II) и охарактеризованных по данным ЭПР спектроскопии (включая моделирование экспериментальных спектров во втором приближении теории возмущений);

- синтезированы и методом MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии детально охарактеризованы Хан комплексы никеля(II), $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COR})_2]$ и таллия(I), $[\text{Tl}(\text{S}_2\text{COR})]_n$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9, s\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$);

- получены изотопно-замещенные семиядерные медно(II)-таллиевые(I) комплексы, $[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_6(\text{S}_2\text{COR})_8]$ ($\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$), строение которых предложено по данным ЭПР спектроскопии;

- обнаружены системы, в которых проявление динамического эффекта Яна-Теллера сочетается с взаимодействием неспаренного электрона меди(II) с шестью атомами таллия;

- для полиядерных D_{3h} комплексов таллия(I) выявлен новый тип структурной организации, в формировании которой участвуют три типа биядерных

молекул $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]$ с различными структурными функциями;

- данные PCA для структуры нового вещества $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]_n$ включены в базу данных Кембриджского университета (депозитарный номер CCDC 687111);

- для трехъядерного комплекса состава $[^{63/65}CuTl_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4]$ обнаружена способность к существованию в двух кристаллических модификациях: α и β , различие между которыми проявляется в величине переноса спиновой плотности на атомы таллия.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР Института геологии и природопользования ДВО РАН и поддержана Министерством образования и науки РФ (грант Е02-5.0-150 по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук - 2003-2004 гг.), ДВО РАН (гранты 05-III-Г-04-060 - 2005 г. и 06-III-В-04-099 - 2006-2008 гг. по фундаментальным и прикладным исследованиям молодых ученых), РФФИ-ДВО РАН (программа «Дальний Восток», грант 06-03-96009, 2006-2007 гг.) и РФФИ (грант 08-03-00068-а, 2008-2010 гг.).

На защиту выносятся следующие положения:

- синтез и структурная организация новых Xan и Dtc комплексов никеля(II), меди(II), таллия(I) и меди(II)-таллия(I);

- ЭПР и MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральные исследования полученных соединений;

- проявление в семиядерных Xan комплексах меди(II)-таллия(I) динамического эффекта Яна-Теллера с вовлечением в сверхтонкое взаимодействие шести атомов таллия.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на 53-ей (Благовещенск, 24 апреля 2003 г. Материалы конференции. Ч. 3. С. 107-111.) и 54-ой научно-практических конференциях преподавателей и студентов БГПУ (Благовещенск, 20 мая 2004 г.), докладывались на V (Благовещенск, 12-13 мая 2004 г. Материалы конференции. Т. 4. С. 50-52), VI (Благовещенск,

27-28 мая 2005 г. Материалы конференции. Т. 4. С. 90-91), VII (Благовещенск, 16-17 мая 2006 г. Материалы конференции. Кн. 2. С. 86-87) региональных научно-практических конференциях «Молодежь XXI века: шаг в будущее», на X Международной молодежной школе-конференции по актуальным проблемам химии и биологии (Владивосток, 12-19 сентября 2006 г. Тезисы докладов. С. 8), XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 4-7 сентября 2007 г. Тезисы докладов. С. 311) и на Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 29 сентября-4 октября 2008 г. Материалы конференции. С. 233-237).

Личный вклад автора. Диссертация выполнена под научным руководством д.х.н. Иванова А.В., которому принадлежит постановка цели и задач исследования. Личный вклад автора заключается в синтезе комплексных соединений; исследовании их строения и спектральных свойств методом ЭПР; в моделировании экспериментальных спектров ЭПР; интерпретации спектров ЯМР; получении монокристаллов для РСА и обработке полученных данных; обсуждении результатов и подготовке публикаций. Экспериментальные данные получены при участии к.х.н. А.В. Герасименко (РСА), проф. О.Н. Анцуткина, проф. В. Форшлинга (ЯМР).

Публикации. Основное содержание работы отражено в 14 публикациях, в том числе в 7 статьях (из них 5 - в рецензируемых журналах).

Достоверность полученных результатов определяется использованием совокупности современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью результатов, моделированием экспериментальных ЭПР и ЯМР спектров и взаимной согласованностью данных независимых методов исследования (ЭПР, РСА и MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, приложения и списка литературы, включающего 146 источников; изложена на 153 страницах, содержит 30 рисунков, 14 таблиц в тексте и 6 в приложении.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены положения, выносимые автором на защиту.

В первой главе проведен анализ периодической литературы по вопросам строения и свойств алкилксантогенатных комплексов переходных металлов и диалкилдитиокарбаматов таллия(I). По результатам литературного обзора сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны методики синтеза комплексов, приведены используемые реагенты, а также условия проведения рентгеноструктурных, термографических, ЭПР и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральных измерений.

Третья глава посвящена исследованию строения и спектральных свойств комплексов никеля(II) и меди(II), $[\text{M}(\text{S}_2\text{COR})_2]$ с Хап лигандами, $\text{ROC}(\text{S})\text{S}^-$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$, C_5H_{11}) по данным MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии. Магнитноразбавленные изотопно-замещенные комплексы меди(II) исследованы методом ЭПР спектроскопии, включая моделирование экспериментальных спектров во втором приближении теории возмущений.

Все полученные комплексы никеля(II) были охарактеризованы по данным MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии (изотропные хим.сдвиги ^{13}C даны в м.д.):

$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COC}_2\text{H}_5)_2]$ (I): 230.9 ($-\text{S}_2\text{CO}-$), 71.5 ($-\text{OCH}_2-$), 14.2 ($-\text{CH}_3$);

$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CO}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]$ (II): 229.9 ($-\text{S}_2\text{CO}-$), 81.4 ($-\text{OCH}=\text{}$), 23.9, 23.0 (1:1), ($-\text{CH}_3$);

$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CO}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2]$ (III): 231.8 ($-\text{S}_2\text{CO}-$), 81.8 ($-\text{OCH}_2-$), 29.0 ($-\text{CH}=\text{}$), 21.6, 19.8 (1:1), ($-\text{CH}_3$);

$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CO}-s\text{-C}_4\text{H}_9)_2]$ - расплав (IV): 230.6, 230.4 ($-\text{S}_2\text{CO}-$), 85.6, 84.7, 83.3 *d* (148.5)* ($-\text{OCH}=\text{}$), 30.6, 30.0 *t* (126.7)* ($-\text{CH}_2-$), 21.1, 13.2, 11.9, 20.7 *k* (127.6)*, 10.9 *k* (126.1)* ($-\text{CH}_3$). * Значения констант спин-спинового взаимодействия $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$, в Гц (*d* - дублет, *t* - триплет, *k* - квадруплет);

$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COC}_5\text{H}_{11})_2]$ (V): 231.2 ($-\text{S}_2\text{CO}-$), 80.1, 75.8 (1:3), ($-\text{OCH}_2-$), 35.6, 28.5

(1:3), 27.7, 26.5 (3:1), 22.8 (-CH₂-), 16.9, 14.5, 12.0 (1:2:1), (-CH₃).

Во всех случаях данные ЯМР ¹³C подтверждают индивидуальность полученных комплексов никеля(II) (рис. 1). В спектрах можно выделить резонансные сигналы, обусловленные -OC(S)S- группами и алкильными заместителями при атоме кислорода. Присутствие единственного сигнала ЯМР ¹³C -OC(S)S- групп (рис. 1) свидетельствует о структурной эквивалентности Хап лигандов в обсуждаемых комплексах, в отличие от структурно родственных Dtc никеля(II). (Для последних во многих случаях обнаружено проявление как внутри-, так и межмолекулярной неэквивалентности -C(S)S- групп.) Необходимо также отметить, что Хап группы характеризуются систематически гораздо большими значениями хим.сдвигов ¹³C ($\delta = 230 - 232$ м.д.), чем =NC(S)S- группы в Dtc комплексах никеля(II) ($\delta = 203 - 209$ м.д.). Это обстоятельство является отражением большей степени смещения электронной плотности с атома углерода -C(S)S- групп в Хап комплексах в направлении высокоэлектроотрицательного атома кислорода. Таким образом, данные ЯМР ¹³C согласуются с представлением о моноядерном центросимметричном строении молекул Хап никеля(II).

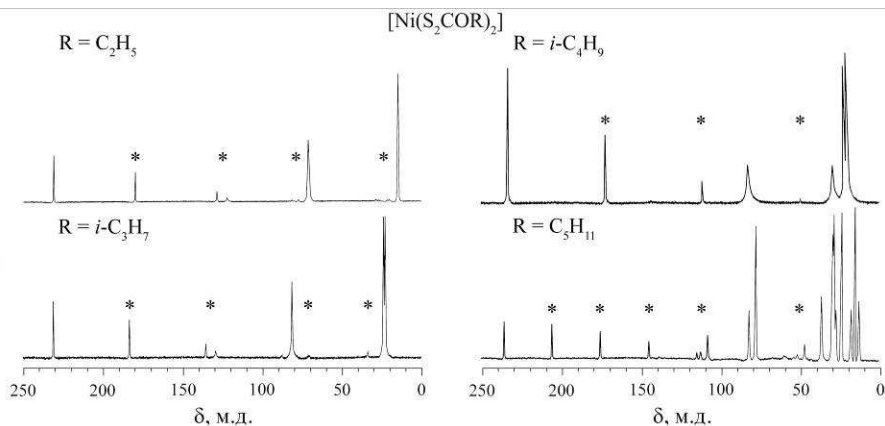
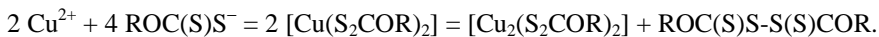


Рис. 1. Спектры ЯМР ¹³C поликристаллических Хап комплексов никеля(II). Звездочками отмечены «сайдбэнды» (посторонние от вращения).

Алкилсантогенатные комплексы меди(II) в индивидуальном состоянии

не существуют, т.к. уже в момент образования, в результате протекания межмолекулярной окислительно-восстановительной реакции, они переходят в соединения меди(I) и соответствующие диксантогениды:



Поэтому комплексы меди(II) искусственно стабилизировали в матрице соединений никеля(II), (кроме пластичного $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CO-}i>s\text{-C}_4\text{H}_9)_2]$). Спектры ЭПР магнитноразбавленных Хап комплексов меди(II) свидетельствуют, что в широком диапазоне соотношений $\text{Cu} : \text{Ni} = 1:50 - 1000$, медь занимает единственное структурное положение в матрице комплексов никеля(II), отсюда следует, что медь изоморфно замещает никель в кристаллической решетке и не внедряется в межузловые положения. Все спектры ЭПР (рис. 2, табл. 1) близки случаю аксиальной симметрии, что является отражением плоско-квадратного строения хромофоров $[\text{CuS}_4]$, с преимущественной локализацией неспаренного электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -АО меди. Во всех случаях компьютерное моделирование экспериментальных спектров позволило выявить существование заметной анизотропии g- и A-тензоров в плоскости xz (рис. 2, табл. 1), что можно объяснить наличием ромбического искажения геометрии хелатного узла $[\text{CuS}_4]$ за счет диагональной неэквивалентности связей Cu-S. К числу общих характеристических особенностей спектров ЭПР следует также отнести присутствие квартетов разрешенной сверхтонкой структуры (СТС) от ядра атома меди $^{63/65}\text{Cu}$ ($I = 3/2$) во всех трех ориентациях и пика дополнительного поглощения (ДП) высокой интенсивности в области высоких полей. Моделирование осуществлялось в два этапа: на первом – проводилось моделирование спектров ЭПР в форме первых производных. Окончательная аппроксимация теоретических спектров к экспериментальным выполнялась для третьих производных, характеризующихся значительно более узкими резонансными сигналами. Сравнительный анализ позволяет отметить высокую степень качественного подобия модельных и экспериментальных спектров ЭПР. При этом первые весьма точно отражают не только положе-

ние и относительные интенсивности компонент СТС всех трех ориентаций, но и пика ДП, который при моделировании параметрически не задавался.

В четвертой главе исследовано строение и спектральные свойства Хан комплексов таллия(I), $[\text{Tl}(\text{S}_2\text{COR})]_n$ ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$, C_5H_{11}) и изотопно-замещенных гетерополиядерных медно(II)-таллиевых(I) комплексов, $[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_6(\text{S}_2\text{COR})_8]$ ($R = i\text{-C}_4\text{H}_9$, C_5H_{11}). Для полученных семиядерных комплексов обсуждается проявление динамического эффекта Яна-Теллера.

Таблица 1.
Параметры ЭПР магнитноразбавленных алкилксантогенатных комплексов меди(II)

КОМПЛЕКС	g_1	$*A_1^{\text{Cu}}, \text{Э}$	g_2	$*A_2^{\text{Cu}}, \text{Э}$	g_3	$*A_3^{\text{Cu}}, \text{Э}$
VI. $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{COC}_2\text{H}_5)_2]$	2.094	156/167	2.029	35/38	2.022	32/34
VII. $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CO}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]$	2.085	154/165	2.026	39/42	2.021	35/37
VIII. $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CO}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_2]$	2.084	155/166	2.026	39/42	2.019	35/37
IX. $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{COC}_5\text{H}_{11})_2]$	2.086	152/163	2.028	42/45	2.023	34/36

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

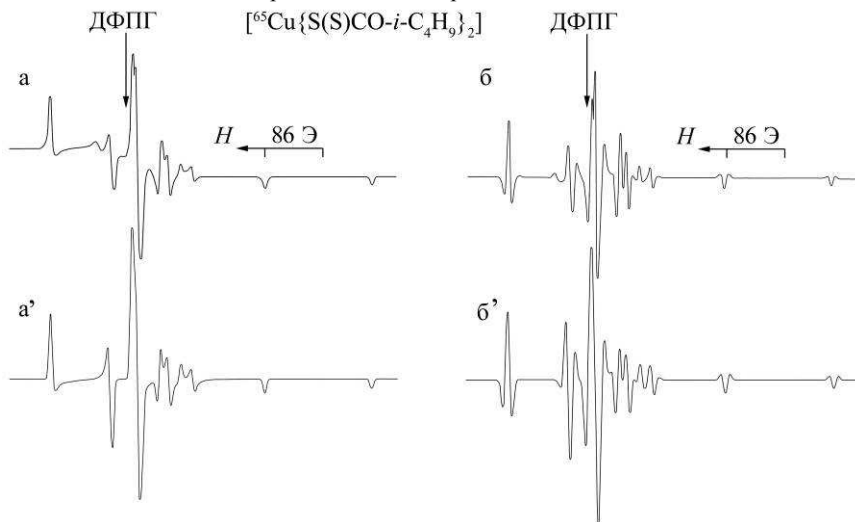


Рис. 2. Экспериментальные (а, б) и модельные (а', б') спектры ЭПР магнитноразбавленного комплекса меди(II) в форме первой (а, а') и третьей (б, б') производных.

Экспериментальные спектры ЯМР ^{13}C (рис. 3) Хан комплексов таллия(I) свидетельствуют об их индивидуальной природе. В спектрах присутствуют

резонансные сигналы менее экранированных атомов углерода в составе -OC(S)S- групп и алкильных заместителей при атоме кислорода.

[Ti(S₂COC₂H₅)_n] (X): (1:1:1) - 224.0 (-S₂CO-), 71.2 (-OCH₂-), 12.8 (-CH₃);

[Ti(S₂CO-*i*-C₃H₇)_n] (XI): (1:1:2) - 225.5 (-S₂CO-), 78.7 (-OCH=), 22.1 (-CH₃);

[Ti(S₂CO-*i*-C₄H₉)_n] (XII): (1:1:1:2) - 224.5 (-S₂CO-), 80.8 (-OCH₂-), 28.1 (-CH=), 21.2 (-CH₃);

[Ti(S₂CO-*s*-C₄H₉)_n] (XIII): (1:1:1:1:1) - 226.2, 222.4 (-S₂CO-), 84.8, 83.2, 80.8, 79.8 (2:3:3:1), (-OCH=), 29.3, 28.9 (1:1), (-CH₂-), 21.4, 20.2 (2:3), 12.0, 10.9, 10.2 (-CH₃);

[Ti(S₂COC₅H₁₁)_n] (XIV): (1:1:1:1:1:1) - 224.5 (-S₂CO-), 80.6, 79.3 (1:2), 74.3 (-OCH₂-), 34.5, 29.1, 28.8, 27.8, 23.4, 22.9, 21.1 (3:1:1), (-CH₂-), 17.7, 14.8, 12.2 (1:2:1), (-CH₃).

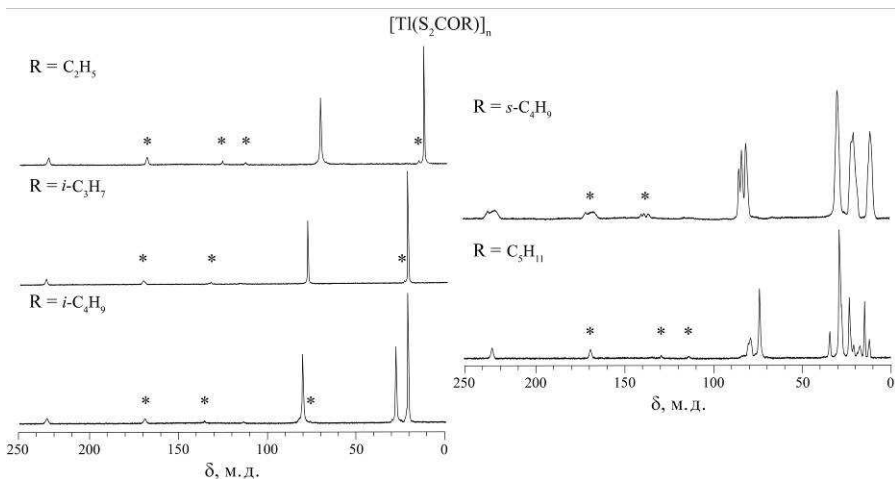


Рис. 3. Спектры ЯМР ¹³C поликристаллических Хап комплексов титана(I). Звездочками отмечены «сайдбэнды» (посторонние от вращения).

Комплексы X - XII, XIV обнаруживают синглетные сигналы ЯМР ¹³C Хап групп (рис. 3), что с одной стороны, свидетельствует о структурной эквивалентности лигандов, а с другой, отражает высокую степень симметричности молекулярных структур обсуждаемых соединений. Исключение составляет

лишь *втор*-бутиловый ксантогенат таллия(I), который обнаруживает более сложную структуру резонансных сигналов ^{13}C (рис. 3) в области -OC(S)S- групп. Это объясняется тем, что в составе лиганда присутствует хиральный центр (асимметрический атом углерода -OCH- групп, находящийся в тетраэдрическом окружении 4 различных заместителей). Исходный лиганд представляет собой рацемат (смесь оптических изомеров), поэтому различный характер их распределения между атомами таллия может приводить к наблюдаемой дисперсии хим.сдвига.

Сопоставление данных ЯМР ^{13}C для Хап таллия(I) и комплексов никеля(II) позволяет отметить, что группы -OC(S)S- в первом случае характеризуются систематически меньшими значениями хим.сдвигов ^{13}C ($\delta = 222 - 226$ м.д.), в сравнении с соответствующими комплексами никеля(II): $\delta = 230 - 232$ м.д. Наблюдаемое уменьшение хим.сдвигов ^{13}C при переходе от комплексов никеля(II) к соединениям таллия(I) может объясняться эффектом тяжелого атома, когда система электронных облаков объемного атома таллия может более эффективно (по сравнению с никелем) участвовать в дополнительном экранировании ядра углерода -OC(S)S- группы.

Особенность магнитноразбавленных таллием(I) изотопно-замещенных *изо*-бутил- (XV) и амилксантогенатных (XVI) комплексов меди(II) заключается в том, что поликристаллические образцы обнаруживают спектры ЭПР (рис. 4а), характерные для изотропной жидкой фазы и включают по четыре компоненты СТС от ядер ^{63}Cu или ^{65}Cu ($I = 3/2$). При этом высокопольные компоненты СТС, в случае соединения XV, разрешаются мультиплетами ДСТС от ядер атомов таллия $^{203}, ^{205}\text{Tl}$ ($I = 1/2$). Компьютерное моделирование позволило выявить 9-компонентный характер мультиплетов (рис. 4в). Наилучший результат моделирования основывается на представлении о взаимодействии меди(II) с шестью атомами таллия, четыре из которых структурно неэквивалентны по отношению к двум другим (табл. 2).

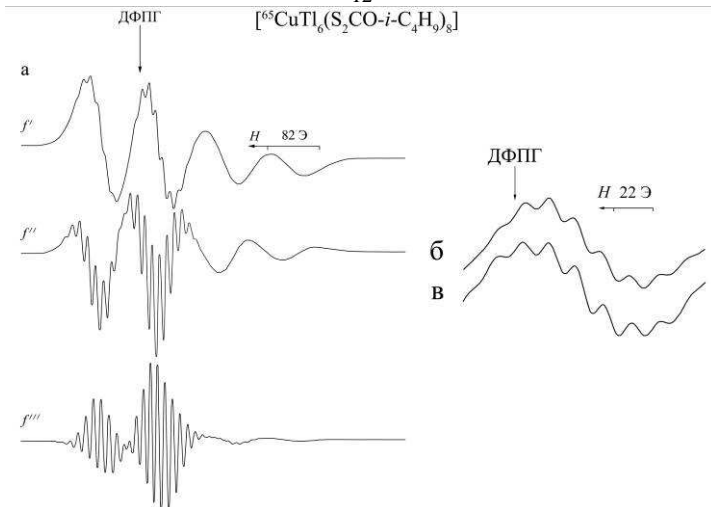
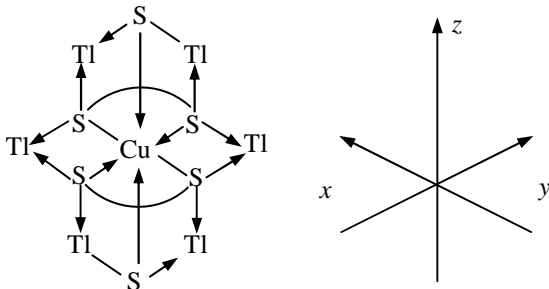


Рис. 4. Экспериментальные спектры ЭПР семиядерного комплекса меди(II)-таллия(I) (а); высокопольный мультиплет ДСТС от атомов таллия (переход $m = -3/2$): экспериментальный (б), модельный (в).

В спектрах ЭПР комплекса XVI взаимодействие неспаренного электрона меди(II) с атомами таллия проявляется в форме уширения компонент СТС.

Таллий(I) в составе координационных соединений характеризуется высокими значениями КЧ, поэтому его координационное насыщение в составе обсуждаемых комплексов достигается путем дополнительной координации атомов серы, образующих внутреннюю координационную сферу меди. Поскольку доступные для координации таллием атомы серы расположены на открытых ребрах полиэдра меди, очевидно, что вхождение в состав полиядерных образований шести атомов таллия предполагает реализацию для меди октаэдрического окружения шести атомов серы:



Параметры ЭПР магнитноразбавленных Хан комплексов
меди(II)-таллия(I)

КОМПЛЕКС	g_0	* $a_{Cu}, \text{Э}$	$a_{Tl}, \text{Э}$
XV. $[\text{CuTl}_6(\text{S}_2\text{CO}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_8]$	2.053	90/97	22.0 (2 Tl) 11.0 (4 Tl)
XVI. $[\text{CuTl}_6(\text{S}_2\text{COC}_5\text{H}_{11})_8]$	2.051	88/95	

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

В соответствии с теоремой Яна-Теллера стабилизация октаэдрических координационных полиэдров переходных металлов (в нашем случае состава $[\text{CuS}_6]$) достигается в трех эквивалентных по энергии конфигурациях, искаженных вдоль осей симметрии 4 порядка. При этом небольшая высота потенциальных барьеров между соответствующими минимумами энергии приводит к возможности быстрых переходов октаэдрической молекулярной системы между тремя этими состояниями. Формально такая ситуация имеет общие признаки с вращательной молекулярной диффузией, характерной для комплексов в изотропной жидкой фазе; и поэтому, если частота ян-теллеровских переходов превышает рабочую частоту ЭПР ($\nu_{JT} > \nu_{\text{ESR}}$), обсуждаемая молекулярная система в кристаллическом состоянии обнаруживает изотропные спектры ЭПР. Необходимой предпосылкой к проявлению динамического эффекта Яна-Теллера в обсуждаемом случае является усреднение прочности связей Cu-S в экваториальной плоскости и в аксиальных положениях октаэдра (см. вышеприведенную схему). По-видимому, такое выравнивание достигается за счет ослабления связей Cu-S в плоскости хромофора $[\text{CuS}_4]$ вследствие дополнительной координации атомов серы в аксиальные положения меди, с одной стороны, и координации атомов серы хелатных групп меди атомами таллия, с другой. Особенность эффекта Яна-Теллера состоит в участии в сверхтонком взаимодействии атомов таллия, непосредственно не связанных с медью(II). При этом моделирование мультиплетов ДСТС позволило установить более эффективное взаимодействие меди с двумя атомами таллия (из шести). Поскольку в структуре, испытывающей искажение типа растяже-

ния вдоль молекулярной оси z , основным состоянием неспаренного электрона меди(II) является $3d_{x^2-y^2}$ -АО (которая непосредственно направлена на атомы серы в плоскости xy), два атома таллия более эффективно взаимодействуют с медью(II). В двух других структурах (искаженных вдоль осей x и y) неспаренный электрон локализован преимущественно на $3d_z^2$ АО, направленной в каждом случае только на два атома серы.

В пятой главе методом MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии исследованы полиядерные комплексы таллия(I) с Dtc лигандами, $[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_n$, где $\text{R} = \text{CH}_3$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, C_4H_9 , $i\text{-C}_4\text{H}_9$ и $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_6$. β -Форма изотопно-замещенного трехядерного медно(II)-таллиевого(I) комплекса, $[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ изучена по данным ЭПР, а также выполнен расчет спиновой плотности на атомах таллия и установлен характер ее распределения по АО таллия. Молекулярные и кристаллические структуры комплексов таллия(I) и меди(II), включающие циклические Dtc лиганды, разрешены методом РСА. Изучены термические свойства $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$ и $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4] \cdot 2[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$. Исследованы сорбционные свойства свежееосажденного полимерного *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбамата таллия(I), $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$ в отношении катионов Cu^{2+} .

В спектрах ЯМР ^{13}C комплексов таллия с Dtc лигандами (рис. 5, 6) присутствуют резонансные сигналы =NC(S)S- групп и алкильных заместителей при атоме азота (изотропные хим.сдвиги ^{13}C , ^{15}N даны в м.д.):

$[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]_n$ (XVII): 207.7 (-S₂CN=), 45.6, 45.2, 44.8 (-CH₃), 116.4 (=N-);

$[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ (XVIII): 200.3 (-S₂CN=), 58.4 (34)*, 51.7 (35)* (1:1), (=NCH-), 22.8, 20.9 (3:5), (-CH₃), 162.6 (=N-);

$[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ (XIX): 203.4 (-S₂CN=), 54.1, 52.9 (2:1), (=NCH₂-), 31.0, 30.3 (2:1), 22.0; 21.6 (1:2), (-CH₂-), 17.3, 15.9 (1:1), (-CH₃), 139.1 (=N-);

$[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_n$ (XX): 204.4 (-S₂CN=), 67.6, 65.9 (38)* (1:1), (=NCH₂-), 29.3, 28.1, 27.3 (1:3:1), (-CH-), 23.6, 22.7, 22.3, 21.9 (1:3:3:1), (-CH₃),

135.3 (=N-). * Асимметричные ^{13}C - ^{14}N дублеты (в Гц);

$[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$ (XXI): 202.3 ($-\text{S}_2\text{CN}=\$), 57.7, 51.2 (1:1), ($=\text{NCH}_2-$), 31.5, 30.2, 29.7, 28.2 (1:1:1:1), ($-\text{CH}_2-$), 140.8 ($=\text{N}-$);

$[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$ (XXII): 202.7, 201.5, 200.3 (1:2:1), ($-\text{S}_2\text{CN}=\$), 51.8 ($=\text{NCH}_2-$), 27.9 ($-\text{CH}_2-$), 140.2, 139.8, 137.6, 136.9 (1:1):(1:1), ($=\text{N}-$).

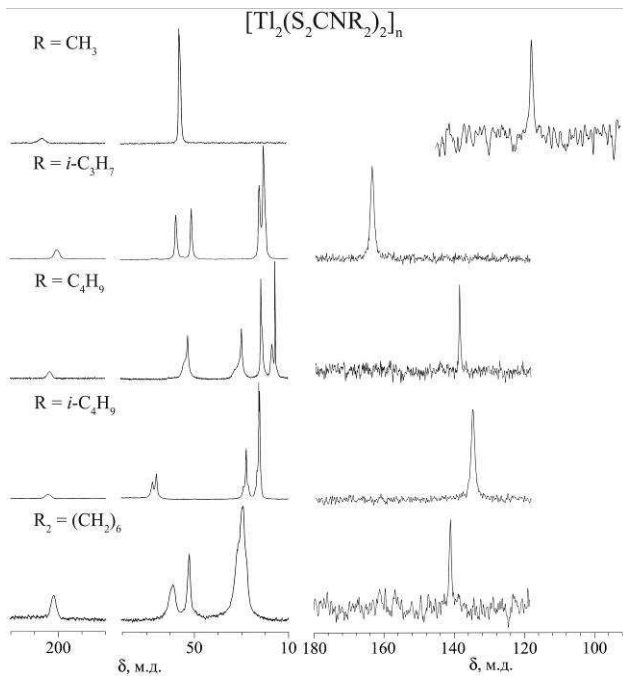


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{15}N комплексов таллия(I).

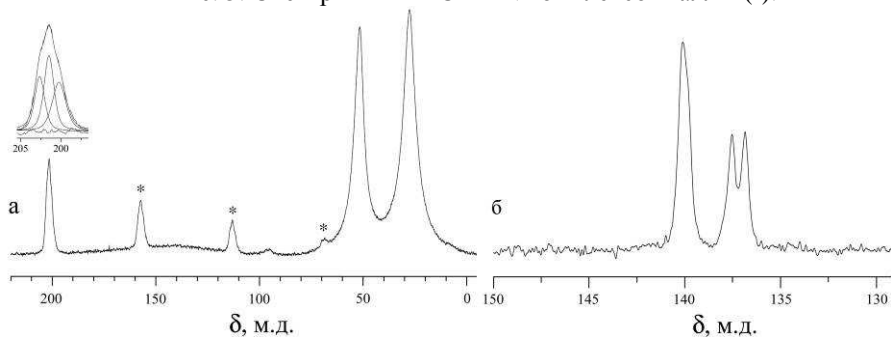


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{13}C (а) и ^{15}N (б) комплекса состава $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$.

По результатам математического моделирования установлено, что в ряде случаев атомы углерода, непосредственно связанные с азотом, в спектрах ЯМР ^{13}C представлены слабо разрешенными асимметричными дублетами (1:2), вследствие диполь-дипольного взаимодействия углерода с квадрупольным ядром ^{14}N ($I = 1$). Наиболее информативными являются резонансные сигналы ^{13}C в области $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - групп. При этом важно отметить, что в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{15}N Dtc группы представлены единственными резонансными сигналами (рис. 5). Это обстоятельство прямо указывает на эквивалентность $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - групп в структуре обсуждаемых комплексов. Из общего ряда комплексов выпадают ЯМР ^{13}C и ^{15}N спектральные картины *N,N*-циклопентаметилендитиокарбамата таллия(I), XXII (рис. 6). Так математическое моделирование резонансного сигнала ^{13}C в области Dtc групп (рис. 6а), позволило выявить его триплетную (1:2:1) структуру. В спектре ЯМР ^{15}N (рис. 6б) прослеживается полное соответствие: присутствуют резонансные сигналы с соотношением интегральных интенсивностей 2:1:1. 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. Полученные данные указывают на присутствие в структуре XXII четырех структурно-неэквивалентных пентаметилендитиокарбаматных лигандов, что отражает его сложную структурную организацию. Анализ значений хим.сдвигов ^{15}N комплексов XVII-XXII позволяет отметить их возрастание с ростом (+)индуктивного эффекта алкильных заместителей при атоме азота. Последнее объясняется специфическим сочетанием (+)индуктивного эффекта алкильных заместителей и мезомерного эффекта дитиокарбаматных групп. В этом случае электронная плотность с алкильных заместителей смещается не на атом азота, а на следующий за ним атом углерода. Отсюда ясно, что рост (+)индуктивного эффекта алкильных заместителей ведет к возрастанию смещения электронной плотности в структурном фрагменте $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ с атома азота в направлении углерода.

Элементарная ячейка *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбамата таллия(I) включает 4 формульные единицы. Основной структурной единицей соединения является центросимметричная биядерная молекула $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ (расстояние $\text{Ti}\dots\text{Ti}$ 3.6776 Å) (рис. 7), образованная при участии двух мостиковых лигандов. Каждый атом таллия одновременно координирует все четыре атома серы двух дитиолигандов, образуя две относительно прочные: 2.960 и 2.996 Å и две менее прочные связи: 3.202 и 3.209 Å (табл. 3). Геометрия димера может быть представлена тетрагональной бипирамидой, основание которой образовано четырьмя атомами серы, а вершины заняты атомами таллия. Геометрия семичленных гетероциклических фрагментов $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ может быть аппроксимирована «скошенным креслом».

Таблица 3.

Основные длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в XXI

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω ,град	Угол	ω ,град
Ti-S(1)	2.960	Ti-S(1) ^b	3.725	S(1)-Ti-S(2)	57.38	S(1)-Ti-S(1) ^d	133.48
Ti-S(1) ^a	3.202	S(1)-C(1)	1.727	S(1)-Ti-S(1) ^a	106.84	S(1) ^a -Ti-S(2)	77.05
Ti-S(2)	3.209	S(2)-C(1)	1.733	S(1)-Ti-S(2) ^a	84.21	S(1) ^a -Ti-S(1) ^b	152.74
Ti-S(2) ^a	2.996			S(1)-Ti-S(1) ^b	65.63		

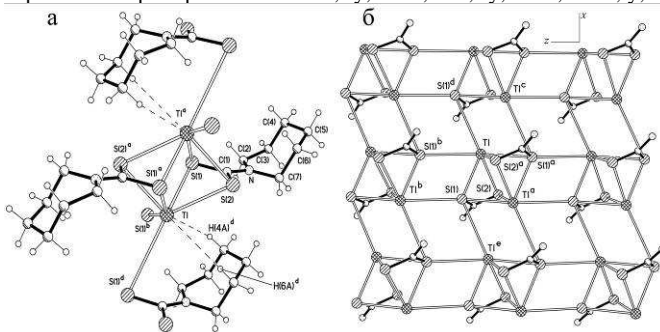
Симметрические преобразования: ^a -x, -y, -z+1; ^b -x, -y, -z+2; ^d x-1, y, z.

Рис. 7. Структура комплекса состава $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$: а) фрагмент полиядерной цепи; б) проекция на плоскость *xz*.

Поскольку для таллия в Dtc комплексах характерны высокие значения КЧ = 5, 6 и даже 7, координационное насыщение комплексобразователя в структуре XXI достигается путем дополнительной координации атомов серы соседних димерных молекул (рис. 7а). Таким образом, каждый биядерный

фрагмент объединяется с двумя соседями парами дополнительных связей $\text{Tl-S}[(1)^b]$ (3.725 Å) и происходит формирование зигзагообразной (угол Tl-Tl-Tl равен 90.11°) полимерной цепи с ориентацией вдоль кристаллографической оси z . Ближайшее расстояние $\text{Tl}\dots\text{Tl}$ между соседними биядерными молекулами составляет 5.6340 Å. Полимерные цепи, в свою очередь, объединяются в слой за счет дополнительной координации каждым атомом таллия атома серы в соседней цепи: $\text{Tl-S}(1)^d$ 3.957 Å (рис. 7б). Расстояние между ближайшими атомами таллия в соседних цепях составляет 3.7264 Å. Таким образом, КЧ таллия по совокупности равно 6 (состояние sp^3d^2 -гибридизации) и координационный полиэдр таллия можно аппроксимировать искаженной тригональной призмой. В нашем случае полиэдр таллия дополнительно искажен за счет взаимодействия с гетероциклическим фрагментом $(\text{CH}_2)_6\text{N-}$: расстояния $\text{Tl}\dots\text{N}$ составляют 3.046 и 3.258 Å (рис. 7а).

Для пентаметилендитиокарбамата таллия(I) также характерно формирование полимерных цепей, однако уникальность структурной организации данного комплекса обусловлена одновременным присутствием трех структурно неэквивалентных биядерных молекул (рис. 8), различающихся длиной связей Tl-S и значениями КЧ таллия (табл. 4). Нецентросимметричная биядерная молекула «А» включает два структурно неэквивалентных Dtc лиганда, выполняющих мостиковую функцию (рис. 8а, табл. 4). Дитиолиганды образуют две относительно прочные связи Tl-S : 2.962 и 3.047 Å (2.979 и 3.026 Å) и две менее прочные: 3.128 и 3.152 Å (3.032 и 3.278 Å). Для биядерных молекул характерно искаженно октаэдрическое строение с вершинным расположением двух атомов таллия и четырьмя атомами серы в экваториальной плоскости. Межатомное расстояние $\text{Tl}\dots\text{Tl}$, опосредованно отражающее прочность биядерной молекулы, составляет 3.6053(7) Å. За счет дополнительных связей Tl-S с соседними биядерными молекулами КЧ таллия повышается до 5 (для атома $\text{Tl}(2)$) и 6 (для $\text{Tl}(1)$). Таким образом, и атомы таллия в составе димера «А» занимают структурно неэквивалентные положения. Ди-

меры «В» и «С» являются центросимметричными молекулами (рис. 8б, в, табл. 4). Внутридимерное расстояние Тl...Тl составляет 3.7270 и 3.7351 Å соответственно, что свидетельствует о близкой прочности биядерных молекул «В» и «С». При рассмотрении структурной организации комплекса XXII видно, что центросимметричные димеры «В» и «С» чередуются по длине полимерных цепей, тогда как нецентросимметричные димеры «А» объединяют соседние полимерные цепи в двумерные слои (рис. 9). Таким образом, относительно простому химическому составу комплекса XXII соответствует сложный характер структурной организации. Геометрия координационных полиэдров таллия в рассмотренном комплексе может быть аппроксимирована искаженной квадратной пирамидой (КЧ = 5) - атом Тl(2) в димере «А» и тригональной призмой (КЧ = 6) - димеры «В», «С» и атом Тl(1) в димере «А».

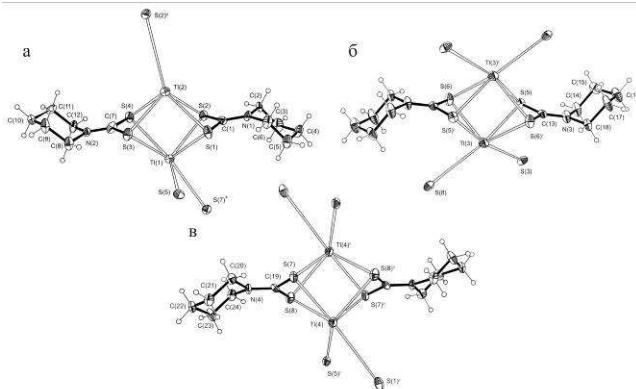


Рис. 8. Изомерные биядерные молекулы комплекса $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_3\}_2]_n$.
Таблица 4.

Длины связей Тl-S (d) в комплексе XXII

Димер «А»				Димер «В»		Димер «С»	
Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å
Tl(1)-S(1)	2.962	Tl(2)-S(1)	3.128	Tl(3)-S(5)	3.024	Tl(4)-S(7)	3.150
Tl(1)-S(2)	3.152	Tl(2)-S(2)	3.047	Tl(3)-S(5) ^c	3.052	Tl(4)-S(7) ^h	2.915
Tl(1)-S(3)	3.032	Tl(2)-S(3)	3.026	Tl(3)-S(6)	2.980	Tl(4)-S(8)	3.086
Tl(1)-S(4)	3.278	Tl(2)-S(4)	2.979	Tl(3)-S(6) ^c	3.173	Tl(4)-S(8) ^h	3.259
Tl(1)-S(5)	3.447	Tl(2)-S(2) ^d	4.125	Tl(3)-S(3)	4.180	Tl(4)-S(1) ^c	3.920
Tl(1)-S(7) ^a	3.427			Tl(3)-S(8)	3.653	Tl(4)-S(5) ^c	3.350

Симметрические преобразования: ^a $x, y+1, z$; ^c $-x, -y, -z+2$; ^d $-x, y-1/2, -z+3/2$; ^h $-x, -y-1$.

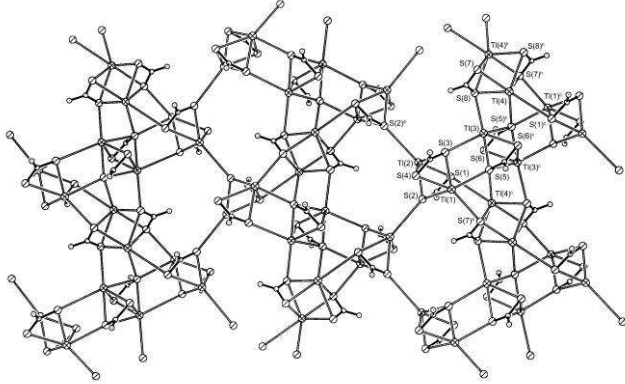


Рис. 9. Структурная организация комплекса $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$.

Спектры ЭПР изотопно-замещенных образцов магнитноразбавленного комплекса меди(II)-таллия(I) XXIII соответствуют случаю аксиальной симметрии (табл. 5, рис. 10). Значения g -факторов и констант СТС комплекса XXIII весьма близки к параметрам ЭПР гексаметилендитиокарбамата меди(II), магнитноразбавленного никелем(II) (табл. 5). Эти обстоятельства отражают S -гомогенный характер окружения меди(II) в составе гетерополиядерного комплекса XXIII, с плоско-квадратным строением хромофора $[\text{CuS}_4]$ и преимущественной локализацией неспаренного электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -АО меди. В спектрах ЭПР XXIII (рис. 10) каждая из компонент СТС от ядер $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ (и в параллельной и перпендикулярной ориентациях) представлена триплетом (1:2:1) компонент ДСТС, что является результатом взаимодействия неспаренного электрона меди(II) с ядрами двух структурно эквивалентных атомов таллия $^{203,205}\text{Tl}$ ($I = 1/2$). Кроме того, и для высокопольного пика ДП также характерна триплетная структура. Отсюда следует, что в структуру комплекса XXIII наряду с атомом меди входят 2 структурно эквивалентных атома таллия и ему отвечает состав $[\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$. Высокое КЧ, характерное для таллия в комплексе XXI приводит к тому, что таллий дополнительно координирует атомы серы, входящие в состав Dtc групп внутренней координационной сферы меди(II) и основной структурный фрагмент XXIII

можно представить следующим образом:

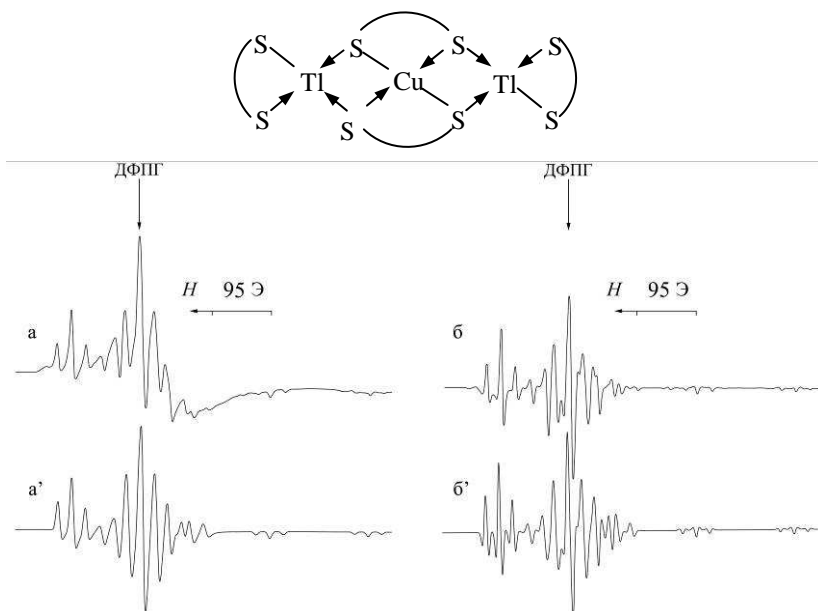


Рис. 10. Экспериментальные (а, б) и модельные (а', б') спектры ЭПР магнитноразбавленного комплекса состава β - $[\text{}^{63}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ в форме первой (а, а') и третьей (б, б') производных.

Таблица 5.

Параметры ЭПР магнитноразбавленных комплексов меди(II)

КОМПЛЕКС	g^{\parallel}	$A^{\parallel}_{\text{Cu}}$	$A^{\parallel}_{\text{Tl}}$	g^{\perp}	A^{\perp}_{Cu}	A^{\perp}_{Tl}
β - $[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$	2.085	157/168*	21.5	2.019	38/41*	23.0
α - $[\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$	2.086	159	40.6	2.025	43	42.6
$[\text{Cu/Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$	2.084	161/172*		$\begin{cases} 2.019 \\ 2.024 \end{cases}$	$\begin{cases} 40 \\ 42 \end{cases}$	

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

Проявление в экспериментальных спектрах ЭПР разрешенной ДСТС от атомов таллия позволило рассчитать изотропную ДСТС: $A_s = (A^{\parallel} + 2A^{\perp})/3$ и анизотропную часть ДСТС: $A_p = |(A^{\parallel} - A^{\perp})/3|$. Спиновая плотность на атомах таллия составляет $\rho_{\text{Tl}} = 0.15\%$, и характер ее распределения по орбиталям таллия (обусловленного гибридным состоянием атома таллия): $\rho_s = 0.036\%$; $\rho_p = 0.116\%$ (что соответствует 23.6 % вкладу $6s$ -АО).

Важно отметить, что по данным ЭПР хемосорбция Cu^{2+} из водной фазы свежесажденными образцами полиядерного комплекса $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$ сопровождается одновременным образованием обеих форм (α - и β -) парамагнитного трехъядерного комплекса состава $[\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$. Таким образом, трехъядерный комплекс XXIII проявляет способность к существованию в двух кристаллических модификациях: α и β . Из приведенных данных (табл. 5) ясно, что основное различие между обсуждаемыми формами XXIII обусловлено различной величиной спиновой плотности на атомах таллия, которая, в свою очередь, может зависеть от прочности связывания атомов в циклических группировках $[\text{CuS}_2\text{Tl}]$.

Необычность структурной организации *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбамата меди(II) (XXIV) 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. Элементарная ячейка XXIV включает 4 моноядерные и 2 биядерные молекулы (рис. 11).

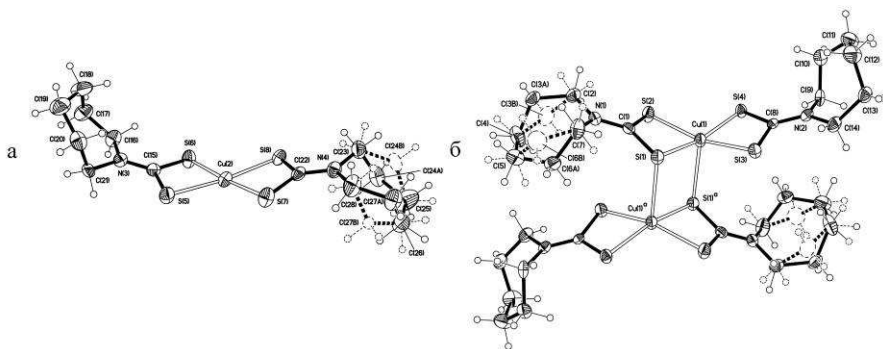


Рис. 11. Молекулярные структуры моноядерной (а) и биядерной (б) форм комплекса состава $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4] \cdot 2[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$.

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. Центросимметричные биядерные молекулы

$[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ являются результатом объединения моноядерных фрагментов $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ двумя дополнительными относительно слабыми связями Cu-S (2.8421 Å) при участии двух Dtc лигандов со смешанной (терминально-мостиковой) функцией. Внутримолекулярное межатомное расстояние Cu...Cu составляет 3.5579 Å. Центральный восьмичленный трициклический фрагмент $[\text{Cu}_2\text{S}_4\text{C}_2]$ характеризуется конформацией «кресло». Два других, терминальных Dtc лиганда бидентатно координированы комплексообразователем и образуют четырехчленные металлоциклы $[\text{CuS}_2\text{C}]$. Каждый из атомов меди находится в окружении пяти атомов серы, геометрия которого промежуточная между тетрагональной пирамидой (ТП) и тригональной бипирамидой (ТБП). Параметр τ , количественно описывающий полиэдр металла в комплексах с КЧ = 5 равен 0.0385, что определяет ТП геометрию полиэдра меди(II) с незначительным (3.85%) вкладом ТБП составляющей. Существование *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбаматного комплекса меди(II) одновременно в двух молекулярных формах, соотносящихся как мономер и димер, соответствует проявлению координационной полимерии.

Проведенное термическое исследование в отношении комплексов $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$ и $[\text{Cu}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4] \cdot 2[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ показало, что конечными продуктами термодеструкции являются сульфиды соответствующих металлов (Ti_2S , CuS), немного загрязненные выделяющимся углеродом.

Основные выводы

1. Установлено, что кристаллическая решетка Хан комплексов никеля(II), $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COR})_2]$ (R = C_2H_5 , *i*- C_3H_7 , *i*- C_4H_9 , *s*- C_4H_9 , C_5H_{11}) стабилизирует соответствующие соединения двухвалентной меди. Моделирование экспериментальных спектров ЭПР позволило установить, что в условиях магнитного разбавления геометрия хромофоров $[\text{CuS}_4]$ в составе комплексов меди(II) может быть аппроксимирована ромбически искаженным плоским квадратом.

2. По данным ЯМР ^{13}C спектроскопии установлена структурная эквивалентность Хан групп в составе комплексов никеля(II) и полиядерных комп-

лексов таллия(I). Исключение составляет $[\text{Tl}(\text{S}_2\text{CO}-s\text{-C}_4\text{H}_9)]_n$, который обнаруживает более сложную резонансную структуру, вследствие присутствия в составе лиганда хирального центра.

3. Получены новые семиядерные медно(II)-таллиевые(I) Хан комплексы, $[\text{CuTl}_6(\text{S}_2\text{COR})_8]$ (где $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$), для которых характерно проявление динамического эффекта Яна-Теллера с вовлечением в сверхтонкое взаимодействие шести атомов таллия.

4. Сравнительное исследование полиядерных Dtc комплексов таллия, $[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6$) выявило структурную эквивалентность $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - групп в составе всех соединений, кроме $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$. Зависимость значений хим.сдвигов ^{15}N от алкильных заместителей при атоме азота обусловлена совместным проявлением (+)индуктивного эффекта алкильных заместителей и мезомерного эффекта $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - групп.

5. Впервые получены и охарактеризованы полиядерные Dtc комплексы таллия(I) с циклическими лигандами, основной структурной единицей которых являются биядерные молекулы состава $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_m\}_2]$ ($m = 5, 6$):

а) в полиядерном *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбаматном комплексе таллия(I) центросимметричные димерные молекулы $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ структурно унифицированы;

б) *N,N*-цикло-пентаметилендитиокарбамат таллия(I) представляет собой замечательный пример сложно организованного в структурном отношении соединения относительно простого состава. Структура комплекса формируется при участии трех типов («А», «В» и «С») неэквивалентных биядерных молекул $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]$ с разной структурной функцией. Конечным продуктом термической деструкции $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_n$ является Tl_2S .

6. Получены и по данным ЭПР идентифицированы изотопно-замещенные β -формы трехъядерного комплекса, $[\text{}^{63/65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$. Выполнен расчет спиновой плотности на атомах таллия, а также выявлен

характер ее распределения по АО таллия. Установлено, что хемосорбция Cu^{2+} свежесаженным образцом $[\text{Ti}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_n$ сопровождается формированием обеих форм (α - и β -) трехъядерного комплекса $[\text{CuTi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$.

7. Выявлена необычная структурная организация *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбаматного комплекса меди(II): одновременное его существование в двух молекулярных формах, соотносящихся как мономер и димер, является проявлением координационной полимерии. Конечным продуктом термической деструкции комплекса является сульфид меди(II).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Иванов А.В., Бредюк О.А., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Исследование алкилксантогенатных ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, *i*- C_3H_7 , *i*- C_4H_9 , *s*- C_4H_9 , C_3H_{11}) комплексов меди(II) и никеля(II) по данным ЭПР и ЯМР ^{13}C спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // *Коорд. химия.* - 2004. - Т. 30, № 7. - С. 514-519.

2. Иванов А.В., Бредюк О.А., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Структурная организация алкилксантогенатных комплексов меди(II) и таллия(I) по данным ЭПР и MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии // *Коорд. химия.* - 2005. - Т. 31, № 1. - С. 48-54.

3. Иванов А.В., Бредюк О.А., Герасименко А.В., Луценко И.А., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Строение полиядерных диалкилдитиокарбаматных комплексов таллия(I) и меди(II)-таллия(I) по данным MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии, ЭПР и РСА // *Коорд. химия.* - 2006. - Т. 32, № 5. - С. 554-564.

4. Бредюк О.А. Структурная организация *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбаматного комплекса меди(II) по данным РСА // *Вестник АмГУ.* - 2007. - Т. 39. - С. 84-86.

5. Иванов А.В., Бредюк О.А., Герасименко А.В., Анцуткин О.Н. Синтез и строение полиядерного *N,N*-цикло-пентаметилендитиокарбамата таллия(I) по данным РСА и MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N - пример сложной структурной организации // *Докл. Акад. наук.* - 2008. - Т. 420, № 5. - С. 637-642.

6. Бредюк О.А., Лосева О.В. Хемосорбционные свойства *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбаматного комплекса таллия(I), $[Tl_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_n$ // **Вестник АмГУ**. - 2008. - Т. 43. - С. 70-72.

7. Родина Т.А., Иванов А.В., Бредюк О.А., Герасименко А.В. Синтез, строение и термические свойства *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 (пример сложной структурной организации) // **Коорд. химия**. - 2009. - Т. 35, № 3. - С. 172-180.