

На правах рукописи

КОРНЕЕВА ЕВГЕНИЯ ВИКТОРОВНА

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ  
СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ  
ДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II),  
ЦИНКА И МЕДИ(II) С ЛИГАНДАМИ  
ДИАЛКИЛЗАМЕЩЕННОГО И ЦИКЛИЧЕСКОГО  
СТРОЕНИЯ ПО ДАННЫМ ЭПР, MAS ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) И РСА

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск - 2004

Работа выполнена в Амурском комплексном научно-исследовательском институте АмурНЦ ДВО РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук,  
ст. научный сотрудник  
Иванов Александр Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор  
Воронов Владимир Кириллович

кандидат химических наук,  
ст. научный сотрудник  
Рохин Александр Валерьевич

Ведущая организация: Институт химии ДВО РАН.

Защита диссертации с о с «28» апреля 2004 г.  
в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 в  
Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул.  
Лермонтова, 126, химический факультет, к. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ

Отзывы на автореферат диссертации просим направлять по адресу: 664003, г.  
Иркутск, ул.К Маркса, 1. Иркутский государственный университет, ученому  
секретарю диссертационного совета Д.212.074.03 Скорникова С.А.

Автореферат разослан «25» марта 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.х.н., с.н.с.



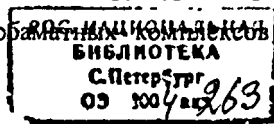
Скорникова С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Серосодержащие органические реагенты и образуемые ими комплексные соединения переходных металлов находят широкое применение в различных областях практической деятельности: медицина, гистология и микробиология, сельское хозяйство, техника, химия и химическая технология. Дитиокарбаматы переходных металлов являются технологическими предшественниками пленочных сульфидов металлов, проявляющих полупроводниковые и люминесцентные свойства и используемых в электронной промышленности. Синтез и исследование этих соединений представляет интерес и с научной точки зрения, так как на их примере можно проследить изменение строения, устойчивости комплексов в зависимости от природы металла - комплексообразователя, а также от алкильных заместителей, входящих в состав дитиокарбаматных лигандов. Однако комплексы с дитиокарбаматными лигандами, включающими длинноцепочечные и циклические алкильные заместители, до настоящего времени остаются относительно малоизученными. Кроме того, и характеристика ранее описанных комплексов основывается на преимущественном использовании только метода рентгеноструктурного анализа.

При выполнении работы нами в качестве базовых методов исследования использовались: рентгеноструктурный анализ, ЭПР (с использованием приема магнитного разбавления изотопно-замещенных [ $^{63}\text{Si} - 99.3$  и  $^{65}\text{Si} - 99.2$  ат.%%] комплексов меди(II)), ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  (при естественном содержании нуклидов). 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 заключалась в синтезе, установлении структурной организации и спектральных свойств диалкилдитиокарбаматных комплексов нике-



ля(II), цинка и меди(II).

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

- установлено, что бис-(М,К-дипропилдитиокарбамато-S,S)никель(II),  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$  в кристаллическом состоянии существует не в единственной молекулярной форме (как считалось ранее [1]), а представлен двумя конформационными изомерами;

- в отличие от абсолютного большинства структур известных дитиокарбаматов цинка, в биядерном комплексе состава  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$  восьмичленный металлоцикл  $[\text{Zn}_2\text{S}_4\text{C}_2]$  стабилизируются в конформации «ванна»;

- получен и детально охарактеризован N,N-ди-изо-бутилдитиокарбамат цинка, являющийся среди дитиокарбаматных комплексов первым представителем, в структуре которого отмечается уникальное чередование моноядерной  $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$  и биядерной  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$  молекулярных форм;

- установлено, что систематическое различие в значениях хим.сдвигов  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  диалкилдитиокарбаматных комплексов обусловлено различной способностью алкильных заместителей при атоме азота к (+)индуктивному эффекту, проявление которого специфически сочетается с мезомерным эффектом =N-C(S)S-групп.

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

- синтезированы и по данным независимых методов детально охарактеризованы гомологические ряды дитиокарбаматных комплексов никеля(II), цинка и меди(II). Структурные данные для четырех соединений вошли в базу данных Кембриджского университета;

- для дитиокарбаматных комплексов обнаружен принципиально новый тип структурной организации, молекулярный уровень которой харак-

теризуется присутствием моноядерной  $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$  и биядерной  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$  форм;

- предложено использование данных ЯМР  $^{15}\text{N}$  для оценки индуктивного эффекта алкильных заместителей при атоме азота;
- предложен концептуальный подход отнесения резонансных сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  к структурным положениям соответствующих атомов в разрешенных молекулярных структурах комплексов, основывающийся на совместном учете (+)индуктивного эффекта алкильных заместителей и мезомерного эффекта дитиокарбаматных групп.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР Амурского комплексного научно-исследовательского института АмурНЦ ДВО РАН и частично поддержана Министерством образования Российской Федерации (грант E02 - 5.0 - 150 по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук).

На защиту выносятся следующие положения:

- бмс-(N,N-дипропилдитиокарбамато-S,S')никель(II) в кристаллическом состоянии представлен двумя конформационными изомерами;
- кристаллический дибутилдитиокарбаматный комплекс цинка существует в форме биядерных молекул  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ , характеризующихся попарной эквивалентностью терминальных и мостиковых лигандов со стабилизацией центрального металлоцикла  $[\text{Zn}_2\text{S}_4\text{C}_2]$  в конформации «ванна»;
- на молекулярном уровне структура ди-шо-бутилдитиокарбаматного комплекса одновременно включает моноядерную,  $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$  и биядерную  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$  формы, в которых все шесть лигандов структурно неэквивалентны, а центральный восьмичленный цикл в биядерной молекуле характеризуется конформацией «кресло»;

- разветвление в цепях алкильных заместителей при атоме азота, как правило, приводит к формированию дитиокарбаматными комплексами изомерных форм.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на II международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 26-30 сентября 2000 г. Сборник научных трудов. С. 63-64), XX международной, Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 25-29 июня 2001 г. Тезисы докладов. С. 235-237), III региональной научно-практической конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее» (Благовещенск, 14-15 мая 2002 г. Сборник научных трудов. С. 103.) и на VII Дальневосточной молодежной школе-конференции по актуальным проблемам химии и биологии (Владивосток, 13-22 сентября 2003 г. Тезисы докладов. С. 25-26).

Публикации. Основное содержание работы отражено в 7 публикациях, в том числе в 3 статьях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, приложения и списка литературы, включающего 141 источник; изложена на 174 страницах, содержит 18 таблиц в тексте, 8 таблиц в приложении и 38 рисунков.

#### Содержание работы

В первой главе проведен анализ литературных данных, посвященных изучению строения и физико-химических свойств комплексов с серосодержащими лигандами. В заключение литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования/

Во второй главе приведены используемые реагенты, методики синтеза, условия проведения дифрактометрических экспериментов и ЭПР, ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) измерений.

В третьей главе проведено сравнительное исследование структурной

организации моноядерных комплексов никеля(II) и меди(II) с рядом симметричных диалкилзамещенных и циклических производных дитиокарбаминовой кислоты  $R_2NC(S)S^-$  по данным ЭПР, ЯМР ( $^{13}C$ ,  $^{15}N$ ) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе и РСА.

Спектры ЭПР магнитноразбавленных дитиокарбаматных комплексов меди(II) близки к случаю аксиальной симметрии (рис. 1). Однако, по результатам компьютерного моделирования, во всех экспериментальных спектрах обнаружено существование некоторой анизотропии g- и A- тензоров в плоскости  $xy$  (рис. 1; табл. 1). Спектры характеризуются разрешенной СТС от ядер меди  $^{63}Cu$  или  $^{65}Cu$  ( $I = 3/2$ ) во всех трех ориентациях, а также пиком дополнительного поглощения (ДП) высокой интенсивности в области высоких полей. Рассматриваемая спектральная ситуация свидетельствует о присутствии в решетке комплексов никеля(II) хромофоров  $[CuS_4]$  плоско-квадратного строения. С этих позиций проявление некоторой анизотропии параметров ЭПР в плоскости  $xy$  может свидетельствовать о ромбическом искажении плоского квадрата за счет диагональной неэквивалентности связей Cu-S. Отклонение геометрии хромофора  $[CuS_4]$  от плоско-квадратной обнаружено только для бис-(морфолиндитиокарбамато)меди(II) (табл. 1). Таким образом, дитиокарбаматные комплексы меди(II) в решетке соответствующих соединений никеля(II) принимают плоско-квадратное строение, являющееся следствием формирования медью, в задаваемых условиях разбавления ( $Cu : Ni \approx 1 : 1000$ ), моноядерных молекул состава  $[Cu(S_2CNR_2)_2]$  не характерных для нее.

В спектрах ЛМР  $^{13}C$  кристаллических комплексов никеля(II) присутствуют резонансные сигналы в области  $=NC(S)S-$  групп и алкильных заместителей при атоме азота. Исследованные комплексы по числу резонансных сигналов от  $=NC(S)S-$  групп можно разделить на две группы. К первой относятся комплексы состава  $[Ni(S_2CNR_2)_2]$  (где  $R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$  и  $R_2 =$

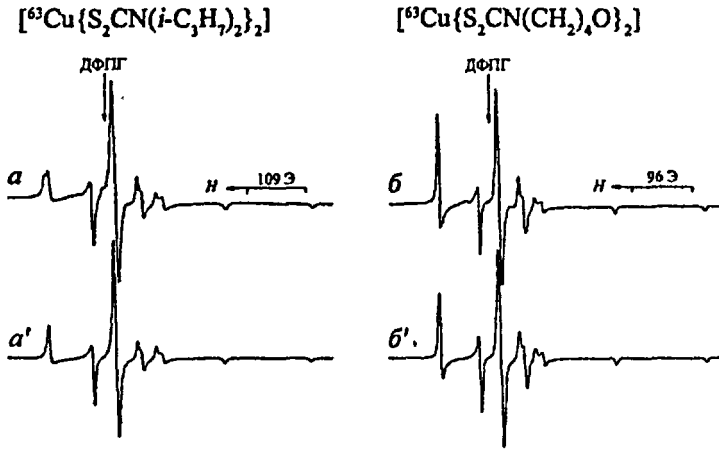


Рис. 1. Спектры ЭПР магнитноразбавленных никелем(II) комплексов меди(II): экспериментальные (а, б) и модельные (а', б').

Таблица 1. Параметры ЭПР магнитноразбавленных никелем дитиокарбаматных комплексов меди(II)

Комплекс	$g_1$	$*A_{Cu}^1$	$g_2$	$*A_{Cu}^2$	$g_3$	$*A_{Cu}^3$
$[Cu\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]$	2.083	161/172	2.023	42/45	2.019	37/40
$[Cu\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$	2.086	162/173	2.025	42/45	2.021	38/41
$[Cu\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]$	2.085	160/171	2.024	41/44	2.020	39/42
$[Cu\{S_2CN(i-C_3H_7)_2\}_2]$	2.085	158/169	2.025	42/45	2.021	38/41
$[Cu\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2]$	2.086	159/170	2.023	41/44	2.020	38/41
$[Cu\{S_2CN(i-C_4H_9)_2\}_2]$	2.086	161/172	2.024	41/44	2.019	38/41
$[Cu\{S_2CN(CH_2)_3\}_2]$	2.083	163/174	2.023	42/45	2.020	39/42
$[Cu\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]$	2.084	162/173	2.023	42/45	2.019	40/43
$[Cu\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]$	2.095	160/171	2.027	38/41	2.022	35/38

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



$(\text{CH}_2)_5$ ,  $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ ), характеризующиеся присутствием единственного сигнала  $^{13}\text{C}$  (рис. 2). В спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  (рис. 2) этих комплексов  $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - группы также представлены синглетными сигналами. Оба эти обстоятельства корректно отражают centrosимметричный характер молекулярных структур обсуждаемых комплексов. Напротив, дублеты (1:1) резонансных сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  второй группы комплексов ( $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$ ) (рис. 2; табл. 2) свидетельствуют о структурной неэквивалентности  $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - групп, которая может быть как внутри-, так и межмолекулярной. Так известно, что в состав элементарной ячейки диизопропилдитиокарбаматного комплекса входит два типа структурно-неэквивалентных centrosимметричных молекул  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ . Тогда как неэквивалентность\* гексамтилендитиокарбаматных лигандов проявляется: в структуре единственной молекулы  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ . Данные же ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), полученные для  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$  (рис. 2; табл. 2) не согласуются с выводом РСА ис-

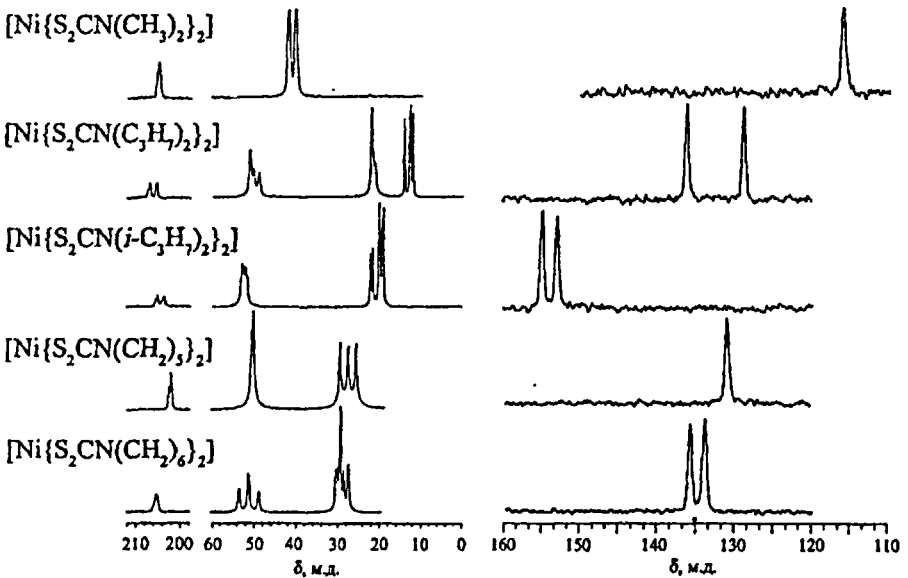


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  поликристаллических комплексов никеля(II).

Таблица 2. Химические сдвиги,  $\delta$  (м.д.) сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  комплексов никеля(II) относительно TMS и  $\text{NH}_4\text{Cl}$

КОМПЛЕКС	$^{13}\text{C}$						$^{15}\text{N}$
	$-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$	$=\text{N}-\text{CH}-$	$=\text{N}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}-$	$-\text{CH}_2(\text{O})-$	$-\text{CH}_3$	$=\text{N}-$
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$	205.3 (41.6)*					42.2 (31.7)* 40.5 (30.8)*	116.3
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	204.5 (41.6)*		46.8 (27.1)* 44.8 (29.8)*			13.1 12.6	139.6
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$	207.2 (37.1)* 205.5		51.2; 50.4 49.1		22.2; 21.8 21.3	14.3; 13.1 12.8; 12.3	136.1 128.9
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$	205.3 (38.9)* 203.8 (41.6)*	53.1; 52.8 52.0; 51.6				22.2; 21.6 20.2; 19.8 19.3; 19.1	154.9 153.0
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	205.6		51.2		31.4; 21.6 20.3	15.3	135.2
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	208.1 207.5		57.6; 56.7	28.6 27.6		22.2; 21.4 21.0; 20.2 19.7; 19.5	131.1 130.3
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_3\}_2]$	202.9 (45.3)		49.9 (28.9)*		29.4; 27.5 25.7		131.2
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$	205.6 (32.6)* 205.1		52.8; 50.7 48.3		30.4; 30.0 29.3; 28.5 27.5; 27.3		136.0 134.2
$[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$	208.6 (48.9)*		46.9; 46.2		67.6; 66.4		118.0

\* Асимметричные  $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$  дублеты (в Гц)

следования [1] о существовании комплекса в форме единственной centrosимметричной молекулы.

Для отнесения сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  к структурным положениям соответствующих атомов молекулярные структуры гексаметилен- и дипропилдитиокарбамата никеля(II) были разрешены по данным РСА.

По данным РСА элементарная ячейка дипропилдитиокарбамата никеля(II) включает две несколько неэквивалентные в структурном отношении молекулы  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$  (рис. 3; табл. 3). Все дитиокарбаматные лиганды анизобидентатны. В обеих молекулах диагональные углы S-Ni-S равны  $180^\circ$ , что свидетельствует о плоскостной геометрии хромофоров  $[\text{NiS}_4]$ .

Таблица 3. Длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град) для  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$

Молекула «А»		Молекула «В»	
Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
Ni(1)-S(1)	2.2056(4)	Ni(2)-S(3) <sup>c</sup>	2.2034(4)
Ni(1)-S(1) <sup>a</sup>	2.2056(4)	Ni(2)-S(3) <sup>b</sup>	2.2034(4)
Ni(1)-S(2)	2.2015(4)	Ni(2)-S(4) <sup>b</sup>	2.2122(4)
Ni(1)-S(2) <sup>a</sup>	2.2016(4)	Ni(2)-S(4) <sup>c</sup>	2.2122(4)
N(1)-C(1)	1.320(1)	N(2)-C(8)	1.318(2)
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
S(2)-Ni(1)-S(2) <sup>a</sup>	180.0	S(3) <sup>c</sup> -Ni(2)-S(3) <sup>b</sup>	180.0
S(2)-Ni(1)-S(1)	79.48(1)	S(3) <sup>c</sup> -Ni(2)-S(4) <sup>b</sup>	79.44(1)
S(2) <sup>a</sup> -Ni(1)-S(1)	100.52(1)	S(3) <sup>b</sup> -Ni(2)-S(4) <sup>b</sup>	100.57(1)
S(2)-Ni(1)-S(1) <sup>a</sup>	100.52(1)	S(3) <sup>c</sup> -Ni(2)-S(4) <sup>c</sup>	100.57(1)
S(2) <sup>a</sup> -Ni(1)-S(1) <sup>a</sup>	79.48(1)	S(3) <sup>b</sup> -Ni(2)-S(4) <sup>c</sup>	79.44(1)
S(1)-Ni(1)-S(1) <sup>a</sup>	180.0	S(4) <sup>b</sup> -Ni(2)-S(4) <sup>c</sup>	180.0

Симметрические преобразования: a  $[-x, -y, -z + 1]$ , b  $[-x + 1, -y + 1, -z]$ , c  $[x + 1, y, z]$ , d  $[x - 1, y, z]$ , e  $[-x, -y + 1, -z]$ .

Наиболее существенные различия между двумя структурно - неэквивалентными centrosимметричными молекулами заключаются в прочности связей: так в молекуле «А» связь N-C(S)S менее, а все связи Ni-S и C-S более прочные, чем в молекуле «В». При этом большая прочность связей N-C(S)S, в сравнении со связями N-C(R), свидетельствует о заметном вкладе двоекв

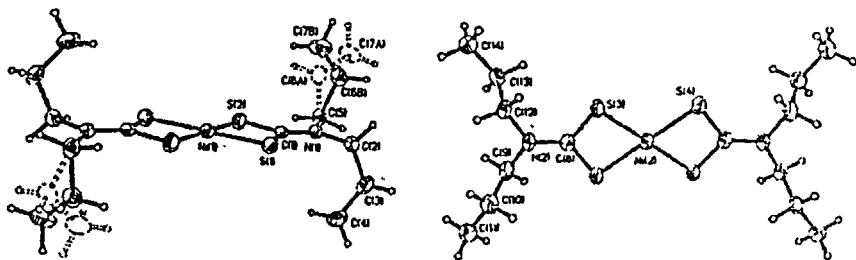


Рис. 3. Молекулярные структуры двух изомерных форм комплекса никеля(II) (173 К). Эллипсоиды 50%-ной вероятности.

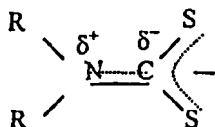
занности в формально ординарную связь. Существование двух структурно-неэквивалентных молекул  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$  является отражением способности обсуждаемого комплекса к конформационной изомерии, когда равновесное состояние многоатомной молекулярной системы достигается в нескольких близких по уровню энергии конфигурациях.

По данным РСА в составе  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$  было достоверно установлено существование внутримолекулярной структурной неэквивалентности дитиокарбаматных лигандов. Сопоставление длины связей Ni-S позволяет отметить, что анизобидентатный характер координации одного из лигандов проявляется значительно более выражено, чем для другого. Геометрия семичленных гетероциклических фрагментов может быть аппроксимирована скошенным креслом.

Отнесение резонансных сигналов ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) к структурным положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах основывалось на представлении о вкладе двоевязанности в формально ординарную связь N-C(S)S за счет примешивания  $sp^2$ - к  $sp^3$ -гибридному состоянию атома азота. Большему вкладу  $sp^2$ -гибридного состояния, с одной стороны, соответствует более прочная связь N-C(S)S, а с другой, большая степень смешения элек-

тронной плотности с атома азота в направлении структурного фрагмента C(S)S, приводящая к появлению на азоте избыточного заряда  $\delta^+$ . Поэтому сигналы  $^{15}\text{N}$  с большими значениями хим.сдвигов (табл. 2) в спектрах ЯМР соответствующих соединений никеля(II) отнесены к дитиокарбаматным лигандам, характеризующимся меньшей длиной связи N-C(S)S. Соответственно, сигналы с меньшими значениями  $\delta$  ( $^{15}\text{N}$ ) отнесены к дитиокарбаматным группам с менее прочными связями N-C. В рамках данного подхода возможно также отнесение сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Однако в этом случае более прочной связи N-C(S)S будет соответствовать большее смещение электронной плотности на атом углерода. Поэтому сигналы ЯМР  $^{13}\text{C}$  с меньшими значениями химсдвигов следует отнести к Dtc лигандам с более прочными связями N-C, тогда как сигналы с большими значениями - к лигандам, характеризующимся менее прочными связями N-C.

Хим.сдвиги  $^{15}\text{N}$  дитиокарбаматных лигандов в составе комплексов никеля(II) (табл. 2) проявляют выраженную зависимость от алкильных заместителей при атоме азота. Отмечаемая зависимость не коррелирует с обсуждавшейся выше зависимостью  $\delta$  ( $^{15}\text{N}$ ) дитиокарбаматных групп от длины связи N-C(S)S. Так как значения длин этих связей в комплексах состава  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$  ( $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_4\text{O}$ ) весьма близки (табл. 3), тогда как хим.сдвиги  $^{15}\text{N}$  приведенных соединений существенно различаются по причине проявления, наряду с индуктивным и мезомерного (резонансного) эффекта. Усредненная эффективная структура дитиокарбаматных лигандов может быть представлена в следующем виде:



Проявлению мезомерного эффекта благоприятствует плоскостной характер структурного фрагмента  $\text{C}_2\text{N-C(S)S}$ , обусловленный состоянием атомов азота

и углерода близким к  $sp^2$ -гибридному. Понижение степени электронного экранирования ядер азота в ряду **MDtc**, **EDtc**, **i-PDtc** комплексов можно объяснить специфическим проявлением индуктивного эффекта алкильных заместителей, связанных с атомом (азота), находящимся в состоянии близком к  $sp^2$ -гибридному. В этом случае электронная плотность смещается не на атом, с которым алкильные группы связаны непосредственно, а на следующий за ним атом углерода. Отсюда следует, что возрастание индуктивного эффекта алкильных заместителей в ряду: **CH<sub>3</sub>-**, **C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-**, **i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-** приводит к росту дополнительной поляризации связи N-C(S)S вследствие последовательного возрастания отрицательного заряда на атоме углерода и положительного заряда на азоте. Таким образом, понижение степени электронного экранирования ядер азота в ряду **[Ni{S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]**, **[Ni{S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]**, **[Ni{S<sub>2</sub>CN(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]** объясняется совместным проявлением мезомерного эффекта дитиокарбаматных групп и индуктивного эффекта алкильных заместителей, при последовательно возрастающей роли последнего.

Четвертая глава посвящена сравнительному исследованию структуры и спектральных свойств биядерных комплексов цинка с симметричными и циклическими производными дитиокарбаминовой кислоты.

Характер экспериментальных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  подтверждает индивидуальность полученных соединений (рис. 4). Наиболее важным в структурном отношении обстоятельством является наличие в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  дублета (1:1) резонансных сигналов =NC(S)S- групп, что корректно отражает присутствие в составе биядерных комплексов цинка **[Zn<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]** пар бидентатно-терминальных и бидентатно-мостиковых лигандов. Исключение составляют лишь диметил- и диизопропилдитиокарбаматные комплексы, в спектрах которых присутствуют квартеты (1:1:1:1) обсуждаемых сигналов, что свидетельствует о существовании некоторой неэквивалентности между однотипными в структурном отношении лигандами. В спектрах ЯМР из яд

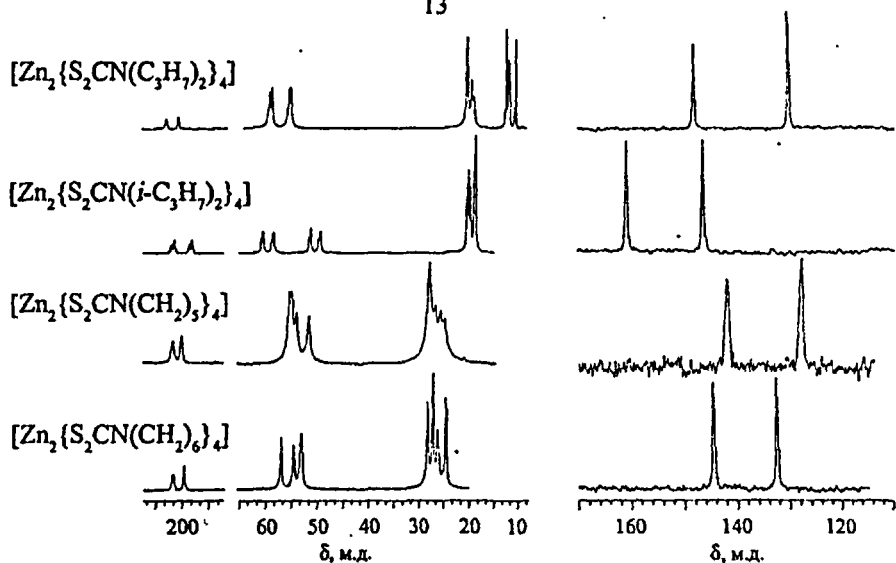


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  поликристаллических комплексов цинка.

рах  $^{15}\text{N}$  (рис. 4) во всех исследованных соединениях цинка отмечается присутствие дублетов равноинтенсивных резонансных сигналов, которые согласуются с биядерной молекулярной структурой. Таким образом, данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  корректно отражают единообразие структурной организации обсуждаемых соединений на молекулярном уровне.

При отнесении резонансных сигналов ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) к структурным положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах дитиокарбаматных комплексов цинка важно отметить, что и в терминальных, и в мостиковых лигандах длина связи N-C(S)S является промежуточной между ординарной и двойной. Поэтому, в соответствии с теорией резонанса, для корректного описания структурного состояния дитиокарбаматных лигандов необходим учет трех резонансных структур, с результирующей эффективной структурой; приведенной на с. 11. При этом практически во всех комплексах большой вклад двосвязанности характерен для мости-

большая степень примешивания  $sp^2$ - к  $sp^3$ -гибридному состоянию атома азота. С позиций проявления мезомерного эффекта этой структурной ситуации, кроме того, соответствует большая степень смещения электронной плотности с атома азота в направлении структурного фрагмента C(S)S. Следовательно, более прочная связь N-C(S)S в мостиковых лигандах предопределяет меньшую степень электронного экранирования ядра азота (чему с позиций ЯМР будет соответствовать большее значение  $\delta$   $^{15}\text{N}$ ). Предложенный подход позволяет провести отнесение и сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В этом случае большее смещение электронной плотности с атома азота на углерод будет отмечаться в мостиковых лигандах, характеризующихся более прочными связями N-C(S)S. Поэтому сигнал ЯМР  $^{13}\text{C}$  с меньшим значением хим.сдвига следует отнести к мостиковым лигандам, а сигнал с большим  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) — к терминальным лигандам (с менее прочными связями N-C(S)S).

Зависимость значений хим.сдвигов  $^{15}\text{N}$  и  $^{13}\text{C}$  от алкильных заместителей при атоме азота в обсуждаемых соединениях может быть объяснена но аналогии с комплексами никеля с позиций совместного проявления индуктивного эффекта алкильных заместителей и мезомерного эффекта дитиокарбаматных групп. Что обуславливает понижение степени электронного экранирования ядер азота в ряду комплексов  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]$ ,  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]$ ,  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$ ,  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ ,  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ ,  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$ ,  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ .

Таким образом экспериментальные хим.сдвиги  $^{15}\text{N}$  зависят от способности алкильных заместителей при атоме азота к (+)индуктивному эффекту. Количественной мерой (+)индуктивного эффекта алкильных заместителей являются индуктивные константы Тафта ( $\sigma^*$ ). Поскольку в



справочной литературе отсутствуют значения  $\sigma^*$  для полиметиленовых цепочек различной протяженности, показана возможность использования экспериментальных данных ЯМР  $^{15}\text{N}$  комплексов никеля(II), цинка и тиурамдисульфидов, включающих пентаметилен- и гексамстилендитиокарбаматные лиганды, для оценки  $\sigma^*$   $-(\text{CH}_2)_5-$  ( $\sigma^* = 0.133$ ) и  $-(\text{CH}_2)_6-$  ( $\sigma^* = 0.161$ ) групп.

В пятой главе методами магнитной радиоспектроскопии (ЭПР, ЯМР) и РСА, детально исследованы N,N-дибутил- и N,N-ди-изо-бутилдитиокарбаматные комплексы цинка.

В экспериментальных спектрах ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) (рис. 5) кристаллического дибутилдитиокарбаматного комплекса наличие дублетов равно интенсивных (1:1) резонансных сигналов  $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$  групп, с одной стороны, соответствует представлению о биядерной молекулярной структуре комплекса, в составе которой имеются лиганды с различными структурными

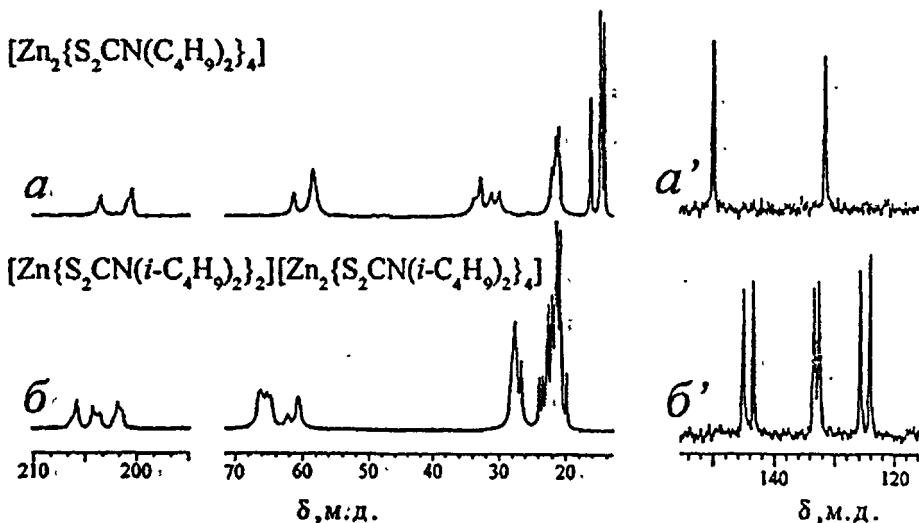


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (а, б) и  $^{15}\text{N}$  (а', б') (295 К) кристаллических комплексов цинка.

функциями (терминальной и мостиковой), а с другой, об эквивалентности однотипных в структурном отношении лигандов. Ди-изо-бутилдитиокарбаматный комплекс цинка характеризует необычная ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектральная картина (рис. 5). В экспериментальном спектре присутствуют резонансные сигналы ЯМР  $^{13}\text{C}$   $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ ,  $=\text{NCH}_2-$ ,  $=\text{CH}-$  и  $-\text{CH}_3$  групп (табл. 4). Наиболее информативной является первая группа сигналов, сложная структура которой (2:1:1:1) свидетельствует о присутствии в составе обсуждаемого комплекса шести магнитно-неэквивалентных дитиокарбаматных групп. В связи с этим характер экспериментального спектра ЯМР  $^{15}\text{N}$  (рис. 5), включающего шесть равно интенсивных (1:1:1:1:1:1) резонансных сигналов, представляется вполне ожидаемым. При этом важно отметить, что измерение ЯМР  $^{15}\text{N}$  расплава в процессе медленной кристаллизации позволило выявить различную скорость накопления двух крайних дублетов резонансных сигналов относительно дублета расположенного между ними. Последнее прямо указывает на присутствие в образце исследуемого соединения двух типов структурно различающихся молекулярных образований. С этой точки зрения экспериментальные спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  можно объяснить совместным присутствием в образце биядерной и моноядерной форм комплекса, в которых все шесть лигандов проявляют структурную неэквивалентность. При этом крайние дублеты резонансных сигналов ЯМР  $^{15}\text{N}$  отнесены к биядерной форме комплекса, так как аналогичный характер ЯМР  $^{15}\text{N}$  спектральной неэквивалентности терминальных и мостиковых лигандов отмечается и для  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$  (рис. 5; табл. 4). Принадлежность промежуточного дублета к моноядерной форме подтверждается также данными ЯМР  $^{15}\text{N}$  для комплекса никеля(II) состава  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ , в структуру которого входят только терминальные лиганды. Таким образом, данные ЯМР уверенно позволяют прийти к заключению, что ди-изо-бутилдитио-

Таблица 4. Химические сдвиги,  $\delta$  (м.д.) сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  дитиокарбаматных комплексов цинка относительно TMS и  $\text{NH}_4\text{Cl}$

КОМПЛЕКС	$^{13}\text{C}$					$^{15}\text{N}$
	-S(S)CN=	=N-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	-CH=	-CH <sub>3</sub>	=N-
$[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$	203.4 200.4 (34)*	61.5 58.6	33.8; 32.9 31.3; 30.0		16.2; 14.7 14.5; 14.1	150.0; 131.6
$[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$	204.3; 203.7 201.9 (34)* 201.6	66.4; 66.2 65.4; 64.8		28.3; 28.0 27.9; 27.8	24.0; 23.5 22.8; 22.7 22.2; 22.1	145.2; 143.5 125.8; 124.1
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$	205.8 (40)*	62.3; 60.7		27.5; 26.8	22.0; 21.5 21.3; 21.0 20.8; 20.0	133.4; 132.6

\* Асимметричные  $^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$  дублеты (в Гц).

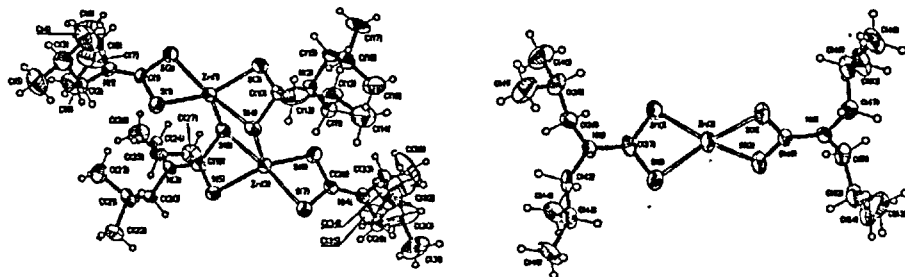


Рис. 6. Молекулярные структуры комплекса цинка  $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$  (эллипсоиды 30%-ной вероятности).

карбаматный комплекс цинка на молекулярном уровне одновременно существует в моно- и биядерной формах, присутствующих в соотношении 1:1. Для проверки корректности вышеизложенных структурных выводов строение обсуждаемых комплексов цинка было установлено по данным РСА.

Для ди-изо-бутилдитиокарбаматного комплекса на молекулярном уровне, как и ожидалось из данных ЯМР, характерна необычная структурная организация: элементарная ячейка кристаллического • комплекса одновременно включает моно-,  $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$  и биядерную,  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$  молекулы (рис. 6). В моноядерной молекуле атом цинка бидентатно координирует два дитиокарбаматных лиганда с образованием четырехчленных мсталлоциклов  $[\text{ZnS}_2\text{C}]$  плоскостного строения. По совокупности комплексообразователь находится в искаженно-тетраэдрическом окружении четырех атомов серы: плоскости обсуждаемых мсталлоциклов образуют угол близкий к прямому ( $89.36^\circ$ ). Формирование биядерной молекулы является результатом объединения соседних атомов цинка двумя мостиковыми лигандами (межатомное расстояние Zn-Zn в ней составляет 3.5876 Å). Два других лиганда в составе димера характеризуются терминальной функцией (и образуют с металлом четырехчленные циклы, как и в мономерной молекуле). В составе обеих молекул, как и ожидалось из данных ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), дитиокарбаматные лиганды структурно неэквивалентны. Во всех случаях отмечается анизобидентатный характер координации (табл. 5).

Напротив, комплекс цинка с лигандом нормального строения существует в форме только биядерной молекулы  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ , которая является вторым примером нецентросимметричной молекулы дитиокарбамата цинка со стабилизацией восьмичленного металлоцикла  $[\text{Zn}_2\text{S}_4\text{C}_2]$  в форме конформации «ванна» (рис. 7). Расстояние между атомами цинка,

опосредствованно отражающее прочность биядерной структуры, составляет 3.702 Å. Значение межатомных расстояний Zn-S позволяет отметить, что металл находится в искаженно тетраэдрическом окружении четырех относительно прочно связанных атомов серы (2.31 Г - 2.362 Å). Пятая связь значительно менее прочная - 2.943 Å.

Таблица 5. Длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ).

[Zn <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> CN(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>4</sub>			
Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
Терминальные лиганды		Мостиковые лиганды	
Zn-S(3)	2.337(1)	Zn-S(1)	2.362(1)
Zn-S(4)	2.435(1)	Zn-S(2)	2.311(1)
N(2)-C(10)	1.330(4)	Zn-S(1 <sup>a</sup> )	2.943(1)
N(2)-C(11)	1.440(5)	N(1)-C(1)	1.313(3)
N(2)-C(15)	1.584(5)	N(1)-C(6)	1.453(4)
		N(1)-C(2)	1.473(3)
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
Терминальные лиганды		Мостиковые лиганды	
S(3)-Zn-S(4)	75.59(3)	S(2)-Zn-S(1)	113.88(3)
C(10)-S(3)-Zn	84.9(1)	C(1) <sup>a</sup> -S(1)-Zn	101.1(1)
C(10)-S(4)-Zn	81.80(9)	C(1)-S(2)-Zn	97.6(1)
[Zn{S <sub>2</sub> CN( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> {S <sub>2</sub> CN( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>4</sub>			
Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
Биядерная молекула			
Мостиковые лиганды		Терминальные лиганды	
Zn(1)-S(3)	2.323(1)	Zn(1)-S(1)	2.340(1)
Zn(1)-S(4)	2.862(1)	Zn(1)-S(2)	2.466(1)
Zn(1)-S(6)	2.382(1)	Zn(2)-S(7)	2.461(1)
Zn(2)-S(4)	2.382(1)	Zn(2)-S(8)	2.339(1)
Zn(2)-S(5)	2.330(1)	N(1)-C(1)	1.309(4)
Zn(2)-S(6)	2.821(1)	N(4)-C(28)	1.340(5)
N(2)-C(10)	1.327(4)		
N(3)-C(19)	1.345(4)		
Моноядерная молекула			
Zn(3)-S(9)	2.342(1)	Zn(3)-S(12)	2.340(1)
Zn(3)-S(10)	2.349(1)	N(5)-C(37)	1.352(5)
Zn(3)-S(11)	2.336(1)	N(6)-C(46)	1.370(5)

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
<b>Биядерная молекула</b>			
<b>Мостиковые лиганды</b>		<b>Терминальные лиганды</b>	
S(3)-Zn(1)-S(4)	68.75(4)	S(1)-Zn(1)-S(2)	75.35(4)
S(3)-Zn(1)-S(6)	104.15(5)	S(8)-Zn(2)-S(7)	75.06(4)
S(4)-Zn(1)-S(6)	93.18(4)	C(1)-S(1)-Zn(1)	85.5(1)
S(4)-Zn(2)-S(6)	94.22(4)	C(1)-S(2)-Zn(1)	82.0(1)
S(5)-Zn(2)-S(4)	104.65(5)	C(28)-S(7)-Zn(2)	81.6(2)
S(5)-Zn(2)-S(6)	69.17(4)	C(28)-S(8)-Zn(2)	85.5(2)
C(10)-S(3)-Zn(1)	95.6(1)		
C(19)-S(6)-Zn(1)	101.8(1)		
C(10)-S(4)-Zn(2)	102.9(1)		
C(19)-S(5)-Zn(2)	94.9(2)		
C(19)-S(6)-Zn(2)	78.3(1)		
Zn(1)-S(6)-Zn(2)	86.77(4)		
<b>Моноядерная молекула</b>			
S(9)-Zn(3)-S(10)	77.59(5)	S(12)-Zn(3)-S(10)	127.35(5)
S(11)-Zn(3)-S(9)	126.63(5)	C(37)-S(9)-Zn(3)	82.3(2)
S(11)-Zn(3)-S(10)	127.71(5)	C(37)-S(10)-Zn(3)	81.8(2)
S(11)-Zn(3)-S(12)	77.89(5)	C(46)-S(11)-Zn(3)	81.6(2)
S(12)-Zn(3)-S(9)	127.56(5)	C(46)-S(12)-Zn(3)	81.4(2)

Симметричные преобразования: (a)  $[-x + 1, y, -z + 1/2]$

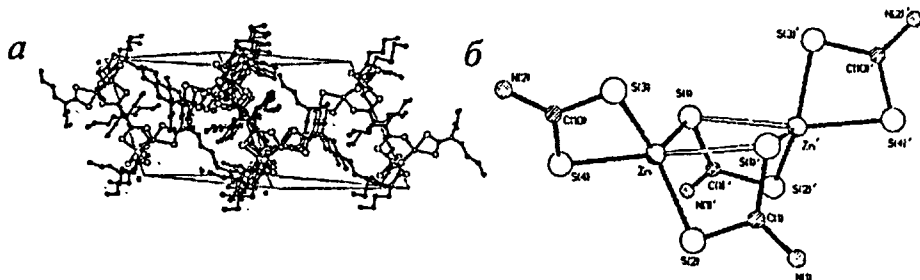


Рис. 7. Кристаллическая (а) и молекулярная (б) структуры комплекса цинка.

Во всех лигандах группировки  $\text{C}_2\text{NC(S)S}$  практически плоские. Это обстоятельство в сочетании с заметно большей прочностью связей N-C(S)S (в сравнении со связями  $\text{N-CH}_2$ ) свидетельствует о существенном вкладе двосвязанности в формально ординарную связь. При этом важно отметить, что длина связи N-C(S)S в мостиковых лигандах ( $1.313 \text{ \AA}$ ) достоверно короче, чем в терминальных ( $1.330 \text{ \AA}$ ), что объективно свидетельствует о большем вкладе двосвязанности в обсуждаемую связь мостиковых лигандов.

В биядерных комплексах цинк, как правило, находится в окружении пяти атомов серы, образующих полиэдр, геометрия которого является промежуточной между квадратной пирамидой (КП) и тригональной бипирамидой (ТБП). Для количественного вычисления ТБП и КП составляющих в геометрию полиэдра металла в структурах диэтил-, дибутил- и ди-изо-бутилдитиокарбаматных комплексов были использованы данные РСА. По результатам проведенных расчетов вклад ТБП/ КП составляющих равняется 40.1/59.9 %% (для  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$ ), 57.6/42.4 %% (для  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ ), 35.7/64.3 и 34.1/65.9 %% (для атомов Zn(1) и Zn(2) в структуре  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ ).

Для спектров ЭПР (рис. 8) исследованных магнитноразбавленных дибутил- и ди-изо-бутилдитиокарбаматных комплексов меди(II) (полученных кристаллизацией из хлороформа) характерна трехосная анизотропия параметров. Последнее свидетельствует о неплоскостном строении полиэдров меди(II) и является следствием формирования гетеробиядерных молекул состава  $[\text{CuZn(Dtc)}_4]$  за счет химического взаимодействия примесных парамагнитных молекул с диамагнитной матрицей. Отклонение от случая аксиальной симметрии объясняется искажением КП полиэдров меди в направлении ТБП. В спектрах ЭПР образцов, полученных из водной фазы, кроме того, присутствуют слабоинтенсивные группы линий, параметры которых ( $g_1 =$

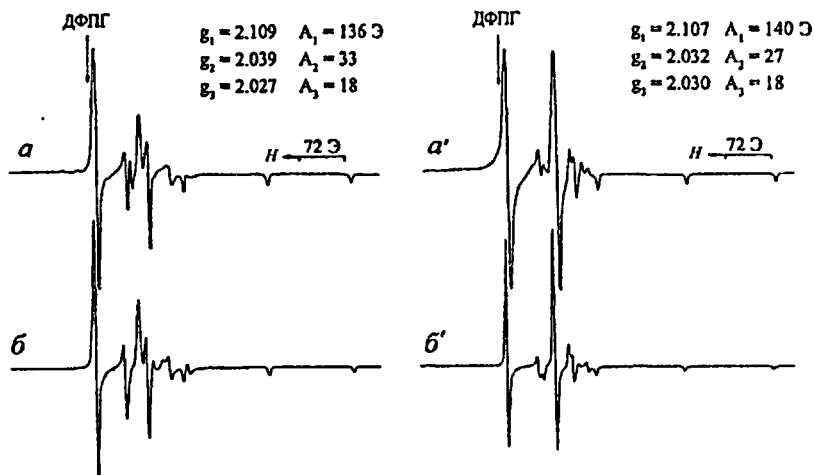


Рис. 8. Спектры ЭПР магнитноразбавленных цинком комплексов меди(II): экспериментальные (а, а') и модельные (б, б').

2.087,  $A_1 = 157$  Э;  $g_2 = 2.026$ ,  $A_2 = 44$  Э) близки к таковым для моноядерных плоско-квадратных комплексов.

Таким образом, данные ЭПР позволяют сделать вывод о присутствии меди(II) в исследованных образцах в форме гетеробиядерной,  $[\text{CuZn}(\text{Dtc})_4]$  и моноядерной,  $[\text{Cu}(\text{Dtc})_2]$  молекул. При этом значительно большая интенсивность первой группы резонансных сигналов свидетельствует о преимущественном вхождении меди в состав гетеробиядерных молекул.

#### Основные выводы

1. В решетке дитиокарбаматов никеля медь(II) образует моноядерные комплексы  $[{}^{63/65}\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$  с преимущественно плоско-квадратным строением хромофоров  $[\text{CuS}_4]$ . Тогда как в матрице соединений цинка, она стабилизируется в составе гетеробиядерных молекул  $[{}^{63/65}\text{CuZn}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ , в которых геометрия полиэдров комплексообразова-



теля промежуточна между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой.

2. Установлено, что дипропилдитиокарбаматный комплекс никеля(II) в кристаллическом состоянии одновременно существует в форме двух centrosymmetrically структурно-неэквивалентных молекул,  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ , соотносящихся как конформационные изомеры.

3. Дискретная нецентросимметричная биядерная молекула  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$  включает пары структурно-эквивалентных терминальных и мостиковых лигандов, со стабилизацией восьмичленного металлацикла  $[\text{Zn}_2\text{S}_4\text{C}_2]$  в конформации «ванна». Для полиэдра металла выполнен расчет вклада ТБП (57.6%) и КП (42.4%) составляющих.

4. Уникальный характер структурной организации обнаружен для ди-изо-бутилдитиокарбаматного комплекса цинка, который на молекулярном уровне одновременно представлен моноядерной,  $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$  и биядерной,  $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$  формами. Моноядерный комплекс имеет тетраэдрическое строение, в биядерном центральный металлацикл  $[\text{Zn}_2\text{S}_4\text{C}_2]$  характеризуется конформацией «кресло», а атомы цинка находятся в искаженно квадратно-пирамидальном окружении атомов серы (КЧ = 5), с соотношением вкладов ТБП/КП составляющих 35.7/64.3 % (для атомов Zn1) и 34.1/65.9 % (для Zn2).

5. Предложен концептуальный подход отнесения резонансных сигналов  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  к структурным положениям атомов в разрешенных молекулярных структурах комплексов, основанный на учете вклада двоевязанности в формально ординарную связь N-C(S)S. Зависимость значений хим.сдвигов  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  от алкильных заместителей при атоме азота обусловлена совместным проявлением (+)индуктивного эффекта алкильных заместителей и мезомерного эффекта дитиокарбаматных групп.

Список статей по теме диссертации

1. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Форшлинг В., Герасименко А.В., Буквещкий Б.В. Сравнительное исследование структурной организации комплексов никеля(II) и меди(II) с диалкилзамещенными и циклическими дитиокарбаматными лигандами по данным РСА, ЭПР и ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // *Журн. неорганической химии*. - 2002. - Т. 47, № 3. - С. 468-480.

2. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Герасименко А.В., Форшлинг В. Сравнительное исследование структурной организации дитиокарбаматных комплексов цинка с лигандами диалкилзамещенного и циклического строения: получение, рентгеноструктурный анализ и ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // *Журн. неорганической химии*. — 2003. - Т. 48, № 1. - С. 52-61.

3. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Форшлинг В., Герасименко А.В. Структурное и ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) спектральное исследование кристаллического N,N-ди-изо-бутилдитиокарбаматного комплекса цинка: пример необычной структурной организации // *Докл. Акад. наук*. - 2003. - Т. 390, № 6. - С. 777 - 782.

## Цитируемая литература

1. Peyronel G., Pignedoli A. The Crystal and Molecular Structure of Nickel(II) Bis(N,N-di-n-propyldithiocarbamate) // *Acta Crystallogr.* - 1967. - V. 23. - PP. 398-410.

Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл.-печ. листов 1,6. Заказ № 1290. Тираж 100.



Отпечатано в производственно-коммерческом издательстве «Зея».  
675000, г. Благовещенск, Амурская область, ул. Калинина, 10.  
Тел.: 52-50-35, 52-30-64.

№ - 6557