

На правах рукописи

ЛЕСКОВА СВЕТЛАНА АНАТОЛЬЕВНА

АДДУКТООБРАЗОВАНИЕ ДИАЛКИЛДИОКАРБАМАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА И МЕДИ(Н) С ЦИКЛИЧЕСКИМИ
N-ДОНОРНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ НЕПЛОСКОСТНОГО
СТРОЕНИЯ (ПО ДАННЫМ ЭПР, MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N И РСА)



02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск-2005

Работа выполнена в Амурском государственном университете.

Научный руководитель: доктор химических наук,
Иванов Александр Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Сараев Виталий Васильевич

доктор химических наук,
Ларина Людмила Ивановна

Ведущая организация: Казанский государственный университет
им. В.И. Ульянова-Ленина.

Защита диссертации состоится «16» февраля 2005 г. в 10 час. 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 Скорниковой С.А.

Автореферат разослан «11» января 2005 г.

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

Скор

С.А. Скорникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Устойчивый интерес к дитиокарбаматным комплексам переходных металлов сохраняется на протяжении многих десятилетий, что обусловлено многообразием практически полезных свойств этих соединений, высокой реакционной способностью, доступностью исходных реагентов и относительной простотой синтеза. Дитиокарбаматы находят широкое применение в органическом синтезе (как катализаторы), в производстве резины (ускорители вулканизации каучуков), в технике (присадки к смазочным маслам и светочувствительные добавки к полимерным пленкам), в обогащении полезных ископаемых (реагенты собиратели), в медицине (радиопротекторы, препараты антибактериального действия и для лечения хронического алкоголизма), в сельском хозяйстве (биоциды: фунгициды, инсектициды, пестициды), в биологии (модели ферментов и интермедиатов) и т.д. При соединение молекул органических донорных оснований к дитиокарбаматам переходных металлов приводит к образованию аддуктов [1-3] - разнолигандных межмолекулярных комплексов, характеризующихся высокой экстрагируемостью и каталитической активностью. Аддукты проявляют молекулярную летучесть в вакууме и представляют интерес как технологические предшественники сульфидов переходных металлов в процессах получения полупроводниковых и люминесцентных пленок. Поэтому синтез новых соединений этого класса, исследование их строения и свойств является актуальной задачей.

При выполнении работы в качестве базовых методов исследования использовались: рентгеноструктурный анализ, ЭПР (с использованием приема магнитного разбавления изотопно-замещенных комплексов меди(II) [$^{63}\text{Cu} - 99.3$ и $^{65}\text{Cu} - 99.2$ ат.%%]), ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе (MAS ЯМР) и термогра-

фия. Моделирование 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, исследовании спектральных и термических свойств сольватированных и несольватированных форм аддуктов диметил-, диэтил-, морфолиндитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с циклическими N-донорными основаниями неплоскостного строения (морфолином и гексаметиленимином).

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

- геометрия полиэдров меди(II) и цинка в аддуктах состава $[M(B)(Dtc)_2]$ ($M = {}^{63/65}\text{Cu, Zn}$; $Dtc = MDtc, EDtc, MfDtc$; $B = Mf, Hmi$) является промежуточной между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой, а основное состояние неспаренного электрона формируется в результате комбинации $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_z^2$ -АО меди(II);

- получение бмс-(морфолиндитиокарбамато)морфолинцинка и -меди(II) в среде морфолина приводит к формированию сольватированных форм, $[M(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$. Соединение цинка характеризуется супрамолекулярной структурой типа решетчатых клатратов (наличие в кристаллической решетке упорядоченной системы молекулярных каналов, заселенных внешнесферными сольватными молекулами);

- выявлено последовательное смещение в низкотемпературную область диапазона термической деструкции «дитиокарбаматной части» сольватированных и несольватированных форм аддуктов, $[M(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$ и $[M(B)(Dtc)_2]$ ($M = Cu, Zn$; $Dtc = MDtc, EDtc, MfDtc$; $B = Hmi, Mf$), в сравнении с исходными биядерными комплекса-

ми $[M_2(Dtc)_4]$. Конечными продуктами термической деструкции исследованных соединений являются сульфиды цинка и меди.

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

- синтезирован и охарактеризован ряд новых аддуктов дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с циклическими N-донорными основаниями неплоскостного строения общего состава $[M(B)(Dtc)_2]$ ($M = ^{63/65}Cu, Zn$; $Dtc = MDtc, EDtc, MFdtc$; $B = Mf, Hmp$), включая супрамолекулярные сольватированные формы, $[M(Mf)(MFdtc)_2] \cdot Mf$;

- данные PCA для супрамолекулярного соединения $[Zn(Mf)(MFdtc)_2] \cdot Mf$ включены в структурную базу данных Кембриджского университета;

- отработаны методические приемы получения аддуктов, основанные на количественной абсорбции циклических N-донорных оснований из газовой фазы поликристаллическими образцами дитиокарбаматных комплексов;

- проведено отнесение резонансных сигналов ЯМР ^{13}C и ^{15}N дитиокарбаматных групп и молекула морфолина к структурным положениям атомов в разрешенной молекулярной структуре;

- полученные данные позволяют расширить в низкотемпературную область температурный диапазон получения сульфидов металлов.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР Амурского государственного университета и поддержана Министерством образования и науки РФ (грант Е02 - 5.0-150 по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук, 2003-2004 гг.).

На защиту выносятся следующие положения:

- гетерогенная реакция аддуктообразования, протекающая в

процессе абсорбции морфолина и гексаметиленимина из газовой фазы кристаллическими образцами дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II), сопровождается диссоциацией биядерных молекул $[M_2(Dtc)_4]$ с образованием аддуктов $[M(B)(Dtc)_2]$ ($M = {}^{63/65}Cu, Zn; Dtc = MDtc, EDtc, MfDtc; B = Hmi, Mf$), геометрия которых является промежуточной между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой;

- внешнесферная сольватация кристаллических образцов бис-(морфолиндитиокарбамато)морфолинцинка и -меди(II) приводит к формированию супрамолекулярных структур клатратного типа $[M(Mf)(MfDtc)_2] \bullet Mf$, характеризующихся наличием системы молекулярных каналов, заселенных сольватными молекулами морфолина;

- зависимость значений изотропных хим.сдвигов ^{13}C и ^{15}N дитиокарбаматных групп от алкильных заместителей при атоме азота (наблюдаемая в рядах однотипных соединений) определяется их различной способностью к (+)индуктивному эффекту.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 25-29 июня 2001 г. Тезисы докладов. С. 237-239.), XI конференции «Дни науки» АмГУ (Благовещенск, апрель 2002 г.), III и IV региональных научно-практических конференциях «Молодежь XXI века: шаг в будущее» (Благовещенск, 14-15 мая 2002 и 2003 г. Сборники научных трудов, С. 104-105 и С. 200-202.), IX Всероссийской научной конференции «Молодежь и химия» (Красноярск, 3-5 декабря 2003 г. Материалы конференции. С. 87-91.).

Публикации. Основное содержание работы отражено в 7 публикациях, в том числе в 4 статьях (из них 3 - в рецензируемых журналах). Результаты, отраженные в соавторских публикациях, в основном получены лично диссертантом. Выбор направления исследования, по-

становка задач и обобщение результатов выполнены совместно с научным руководителем. Соавторы совместных публикаций принимали участие в проведении некоторых физических экспериментов и обработке данных, а также в творческом обсуждении результатов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, приложения и списка литературы, включающего 139 источников; изложена на 162 страницах, содержит 26 рисунков, 23 таблицы в тексте и 5 в приложении.

Содержание работы

В первой главе проведен анализ периодической литературы по вопросам аддуктообразования биохелатных комплексов переходных металлов в растворах и твердой фазе, рассмотрены особенности строения и физико-химических свойств аддуктов и их сольватированных форм. В заключение литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Во ВТОРОЙ главе приведены используемые реагенты, методики синтеза, условия проведения дифрактометрических экспериментов, термографических, ЭПР и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральных измерений.

В третьей главе, по данным ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) и термографии, исследовано аддукто- и клатратообразование морфолиндитиокарбаматных комплексов меди(II) и цинка с морфолином. Наряду с аддуктами состава $[\text{M}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ ($\text{M} = ^{63/65}\text{Cu}$, Zn), были изучены их сольватированные формы, $[\text{M}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$. Для супрамолекулярной сольватированной формы аддукта $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ по данным РСА была установлена молекулярная и кристаллическая структура.

Спектры ЭПР магнитноразбавленного морфолиндитиокарбаматного комплекса меди(II), $[\text{CuZn}(\text{MfDtc})_4]$ - соединение I (рис. 1а) и его аддукта с морфолином (II) - бис-(морфолиндитиокарбамато)морфолин-

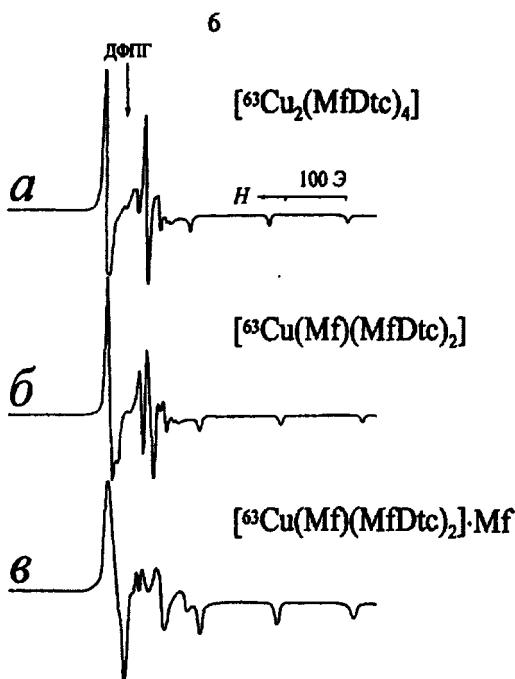


Рис. 1. Спектры ЭПР (295 К) магнитноразбавленных комплексов меди(II).

Таблица 1. Параметры ЭПР магнитноразбавленных соединений меди(II) I - III

КОМПЛЕКС	T, K	g ₁	*A ₁ ^{Cu}	g ₂	*A ₂ ^{Cu}	g ₃	*A ₃ ^{Cu}
[CuZn(MfDtc) ₄] (I)	295	2.111	131/140	2.030	15.6/16.7	2.030	18.9/20.2
	77	2.113	135/144	2.031	16.3/17.5	2.030	20.4/21.8
[Cu(Mf)(MfDtc) ₂] (II)	295	2.123	134/144	2.038	19.1/20.5	2.034	17.3/18.5
	77	2.123	141/151	2.036	20.0/21.4	2.033	17.7/19.0
[Cu(Mf)(MfDtc) ₂]·Mf (III)	295	2.122	127/135	2.050	34.1/36.5	2.023	8.1/8.7

* Значения констант СТС (в эрстедах, Э) даны для ядер ⁶³Cu/⁶⁵Cu.

меди(II), $[^{63/65}\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ (рис. 1б) близки случаю аксиальной симметрии (табл. 1) и характеризуются разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) от ядра меди $^{63/65}\text{Cu}$ ($I = 3/2$) в параллельной и перпендикулярной ориентациях, и присутствием пика дополнительного поглощения (ДП) высокой интенсивности в области высоких полей (рис. 1а, б). Обсуждаемая ситуация свидетельствует о локализации неспаренного электрона преимущественно на $3d_{x^2-y^2}$ -АО меди (II) и тетрагонально-пирамидалном окружении комплексообразователя ($[\text{S}_5]$ и $[\text{S}_4\text{N}]$) в исходном биядерном комплексе и в аддукте с морфолином.

Спектр сольватированного аддукта, III - $[^{63/65}\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]\cdot\text{Mf}$ (рис. 1в) характеризуется трехосной анизотропией параметров ЭПР (табл. 1) и присутствием пика ДП в высокопольной области. При этом процесс сольватации сопровождается не только уменьшением g_3 -фактора и константы СТС высокопольной ориентации, но и антибатным изменением значений $A_1^{63\text{Cu}}$ и $A_2^{63\text{Cu}}$. Наблюдаемая спектральная картина свидетельствует о ромбической симметрии окружения меди, что может объясняться неэквивалентностью связей Cu-S в направлении молекулярных осей x и y . Поскольку спектры ЭПР отражают состав и строение внутренней координационной сферы парамагнитных комплексов, для исследования структурного состояния периферической части комплексов цинка была использована MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопия.

В спектре ЯМР ^{13}C биядерного комплекса состава $[\text{Zn}_2(\text{MfDtc})_4]$ (IV) отмечаются резонансные сигналы от $=\text{NCH}_2$ -, $-\text{OCH}_2$ - и $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ -групп (рис. 2а). Дублетный характер спектра в области $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ -групп корректно отражает присутствие пар Dtc лигандов с бидентатно-терминальной и мостиковой структурными функциями. Присутствие в ЯМР ^{15}N спектрах (рис. 2а') двух (1:1) резонансных сигналов Dtc групп ($6 = 124.9$ и 138.5 м.д.) также свидетельствует о попарной структурной неэк-

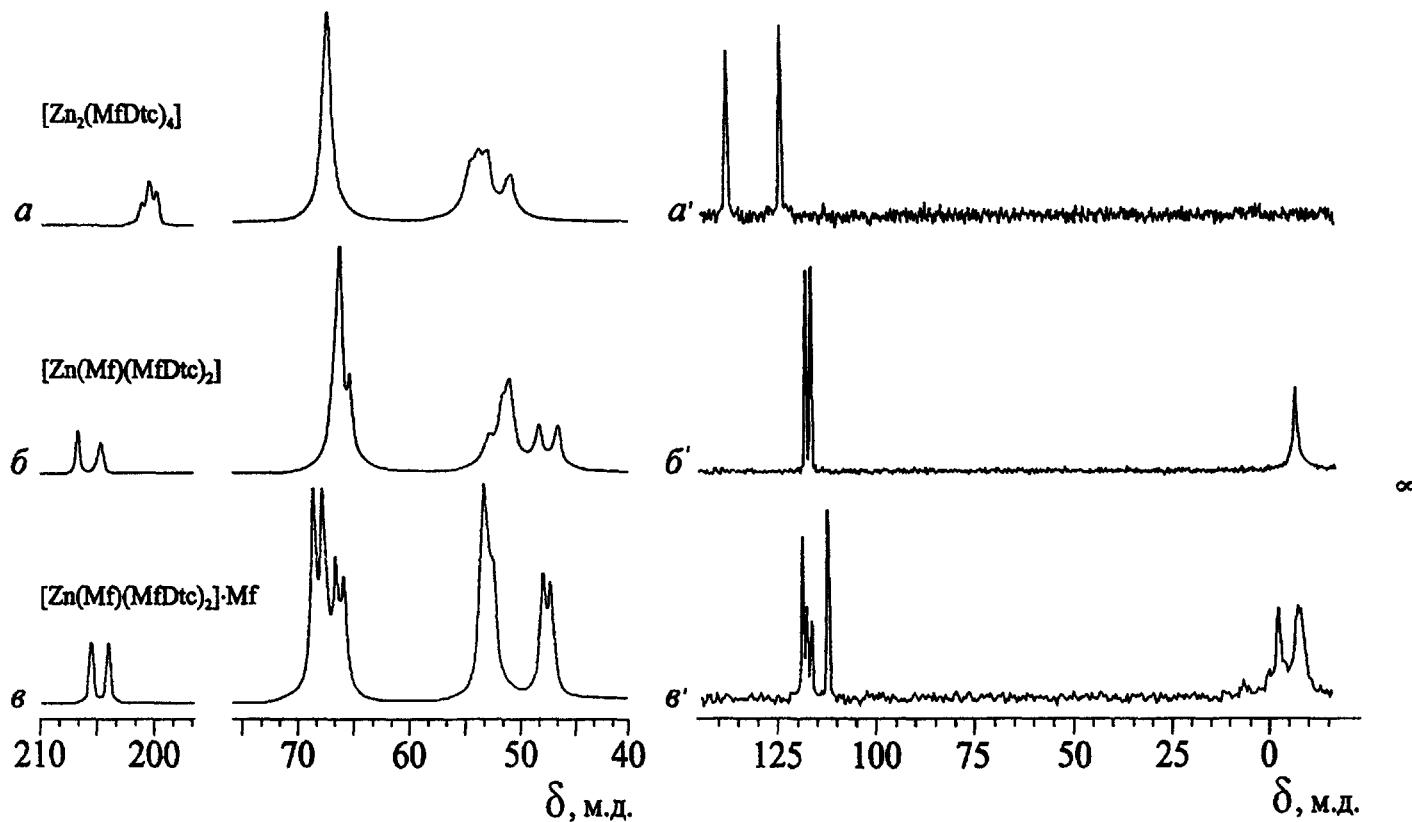


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C (a-в) и ^{15}N (а'-в') поликристаллических комплексов цинка I – III.

вивалентности дитиокарбаматных лигандов в составе комплекса IV.

Спектр ЯМР ^{13}C аддукта V, $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ (рис. 2б) имеет более сложную структуру сигналов $^{13}\text{C} =\text{NCH}_2$ - и $-\text{OCH}_2$ - групп, что обусловлено присутствием координированной молекулы морфолина. Поскольку $=\text{NCH}_2$ - и $-\text{OCH}_2$ - группы в составе MfDtc лигандов и координированной молекулы Mf относятся как 2:1, анализ интенсивностей резонансных сигналов в каждой из групп позволил провести их отнесение (табл. 2). Из данных ЯМР была установлена неэквивалентность пар однородных групп ($=\text{NCH}_2$ - и $-\text{OCH}_2$ -) в молекуле Mf. Структурную неравноценность проявляют также и $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - группы «дитиокарбаматной части» комплекса. В спектре ЯМР ^{15}N аддукта (рис. 2б') присутствуют два резонансных сигнала (1:1, $\delta = 117.8$ и 116.5 м.д.) бидентатно-терминальных Dtc групп и синглетный сигнал ($\delta = -7.2$ м.д.) координированной молекулы морфолина. Таким образом, абсорбция морфолина биядерными MfDtc комплексами из газовой фазы сопровождается их диссоциацией в области мостиковых Dtc групп, с образованием аддуктов, включающих только терминальные лиганды.

Спектр ЯМР ^{13}C сольватированного аддукта $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$ - VI (рис. 2в), проявляя качественное подобие со спектром аддукта V, характеризуется присутствием резонансных сигналов как от координированной, так и от сольватной молекул морфолина (табл. 2). При этом $=\text{NCH}_2$ - и $-\text{OCH}_2$ - группы в составе молекул Mf обоего типа проявляют попарную структурную эквивалентность. Спектр ЯМР ^{15}N сольватированного аддукта VI (рис. 2в') включает резонансные сигналы не только от координированной ($\delta = -8.0$ м.д.), но и от внешнесферной молекулы морфолина ($\delta = -2.2$ м.д.). Кроме того, по данным MAS ЯМР ^{15}N сольвация аддукта V приводит к возрастанию структурной неэквивалентности MfDtc лигандов.

Таблица 2. Химические сдвиги (δ , м.д.) ^{13}C и ^{15}N комплексов цинка IV-VI относительно TMS и NH_4Cl

Соединение	MfDtc			MfDtc	Mf		Mf
	=NC(S)S-	=NCH ₂ -	-OCH ₂ -	=N-	=NCH ₂ -	-OCH ₂ -	=N-
[Zn ₂ (MfDtc) ₄] (IV)	200.4 (61)* 199.7 (60)* (1:1)	54.3 53.6 52.8 50.8 (1:1:1:1)	67.4 67.1 (1:3)	138.5 124.9 (1:1)			
[Zn(Mf)(MfDtc) ₂] (V)	206.5 204.5 (1:1)	52.7 51.5 50.9 (1:1:2)	66.1	117.8 116.5 (1:1)	48.3 46.6 (1:1)	66.6 65.2 (1:1)	-7.2
[Zn(Mf)(MfDtc) ₂]•Mf (VI)	205.4 203.9 (1:1)	53.2 52.4 (3:1)	68.5 67.7 (1:1)	118.8 112.3 (1:1)	47.9 47.3 (1:1)	66.5 65.8 (1:1)	-8.0 -2.2 (1:1)
NaMfDtc•2H ₂ O	204.8	54.6 53.9 53.5	67.6 67.2	130.8			
Mf					46.7	68.1	

* Асимметричные ^{13}C - ^{15}N дублеты (в Гц).

Для проверки корректности выводов, сделанных на основе методов магнитной радиоспектроскопии, и возможности отнесения сигналов ЯМР ^{13}C и ^{15}N к структурным положениям соответствующих атомов, молекулярная и кристаллическая структура сольватированной формы аддукта VI, $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]•\text{Mf}$ была разрешена по данным РСА. Кристаллическая структура супрамолекулярного комплекса VI характеризуется наличием системы упорядоченных молекулярных каналов, заселенных внешнесферными сольватными молекулами Mf (рис. 3а), что соответствует идентификационным критериям структур типа решетчатых клатратов. В оформлении стенок каналов принимают участие как MfDtc лиганды, так и координированные молекулы Mf.

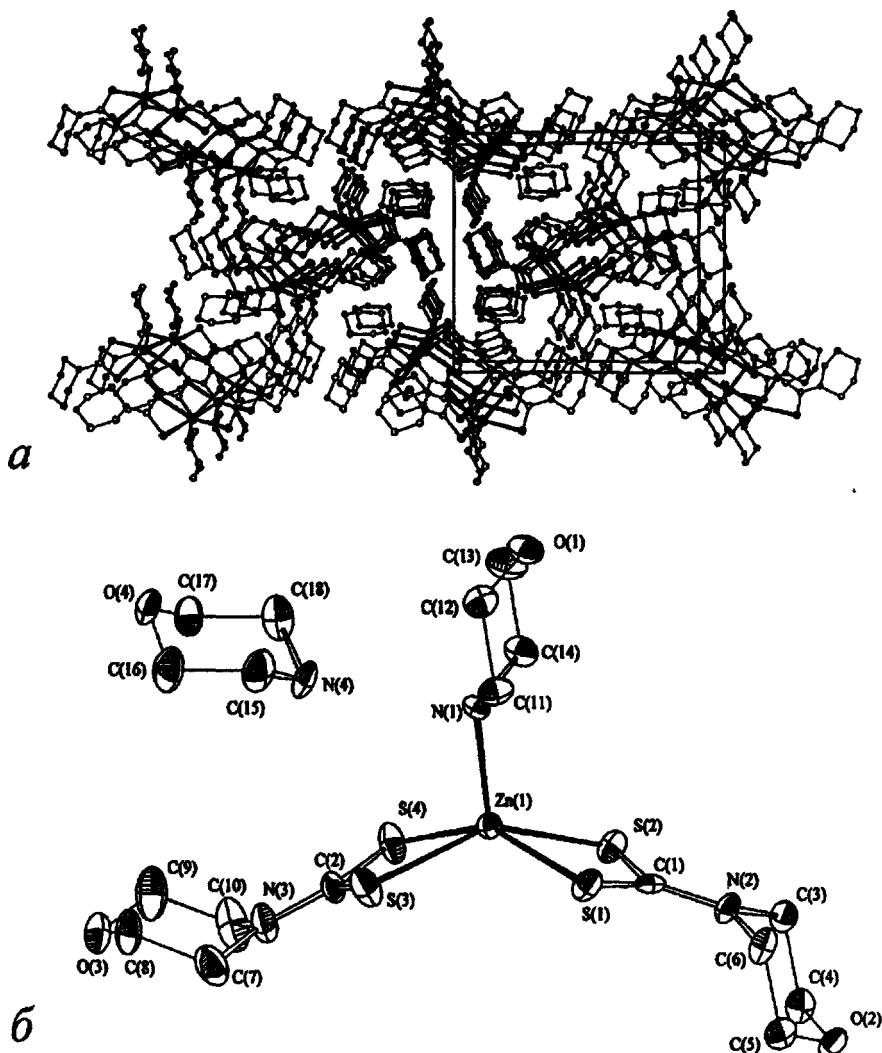


Рис. 3. Перспективный вид системы молекулярных каналов в кристаллической структуре $[Zn(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$, проекция на плоскость bc (а). Молекулярная структура VI (б), эллипсоиды 50 % вероятности.

В состав элементарной ячейки VI входят 4 формульные единицы, $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \cdot \text{Mf}$, включающие молекулы аддукта V и сольватные молекулы Mf (рис. 3б). Комплексообразователь характеризуется КЧ = 5, координируя анизобидентатно два MfDtc лиганда и атом азота внутри-сферной молекулы Mf. Полиэдр цинка $[\text{ZnS}_4\text{N}]$ представляет собой несколько искаженную квадратную пирамиду с основанием, образованным четырьмя атомами серы, и атомом азота в ее вершине.

Дитиокарбаматные лиганды в структуре VI обнаруживают различную прочность связывания (табл. 3). Неэквивалентность MfDtc лигандов сочетается с анизобидентатным характером координации: у каждого из них одна из связей Zn-S заметно прочнее другой (табл. 3). Значения торсионных углов C-N-C-S, близкие к 0 или 180°, отражают плоскостную конфигурацию группировок **C₂N-C(S)S**. Следовательно, атомы азота и углерода в Dtc группах характеризуются существенным вкладом *sp*²-гибридного состояния. Более прочные связи **N-C(S)S** (1.339 и 1.360 Å), в сравнении со связями **N-C (1.47 ÷ 1.48 Å)** в циклических структурных фрагментах, также указывают на вклад двоесвязанности в формально одинарную связь. Плоскостная конфигурация обнаружена и для четырехчленных металлоциклов [ZnS₂C]. Шестичленные циклы [N(CH₂)₄O] в составе MfDtc лигандов и в обеих молекулах Mf характеризуются конформацией "кресло".

Отнесение сигналов ЯМР основывалось на представлении, что связь N-C(S)S, за счет смешивания sp^3 - и sp^2 - гибридных состояний атома азота, носит частично двойной характер [1-3]. При этом большему вкладу sp^2 -гибридного состояния будет, с одной стороны, соответствовать более прочная связь **N-C(S)S**, а с другой, большая степень смещения электронной плотности с атома азота в направлении углерода. Это смещение приводит к понижению экранирования ядра азота

Таблица 3. Основные длины связей d (Å), валентные ω и торсионные ϕ углы (°) в структуре $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}$

Связь	d	Угол	ω	Угол	ϕ
Zn-N(1)	2.069(5)	S(1)-Zn-S(2)	73.34(7)	C(3)-N(2)-C(1)-S(1)	172.5(5)
Zn-S(1)	2.461(2)	S(3)-Zn-S(4)	72.10(8)	C(3)-N(2)-C(1)-S(2)	-8.5(9)
Zn-S(2)	2.470(2)	S(1)-Zn-S(4)	149.13(8)	C(6)-N(2)-C(1)-S(1)	6.2(9)
Zn-S(3)	2.535(2)	S(2)-Zn-S(3)	147.35(8)	C(6)-N(2)-C(1)-S(2)	-174.8(5)
Zn-S(4)	2.436(2)	S(1)-C(1)-S(2)	118.3(4)	C(7)-N(3)-C(2)-S(3)	1.8(1)
N(2)-C(1)	1.339(9)	S(3)-C(2)-S(4)	118.1(4)	C(7)-N(3)-C(2)-S(4)	177.0(6)
N(3)-C(2)	1.360(1)			C(10)-N(3)-C(2)-S(3)	-179.5(6)
				C(10)-N(3)-C(2)-S(4)	-4.3(1)

(и возрастанию хим.сдвига ^{15}N). Появление избыточной электронной плотности на атоме углерода приводит к возрастанию экранирования его ядра и уменьшению хим.сдвига ^{13}C . Таким образом, сигнал ЯМР ^{15}N с большим значением хим.сдвига ($\delta = 118.8$ м.д.) и сигнал ^{13}C с меньшим значением хим.сдвига ($\delta = 203.9$ м.д.) следует отнести к Dtc лиганду с более прочной связью **N(2)-C(1) 1.339 Å**. Соответственно, сигналы ЯМР $\delta(^{15}\text{N}) = 112.3$ м.д. и $\delta(^{13}\text{C}) = 205.4$ м.д. отнесены к Dtc группе с менее прочной связью **N(3)-C(2) 1.360 Å**.

Сравнительное исследование термических свойств комплексов цинка и меди(II) - **[M₂(MfDtc)₄]**, аддуктов - **[M(Mf)(MfDtc)₂]** и их сольватированных форм - **[M(Mf)(MfDtc)₂]₂•Mf** (**M = Cu, Zn**) показало, что потеря массы при термической деструкции комплексов протекает в одну, две и три стадии, соответственно (рис. 4). Низкотемпературный этап сопровождается десорбцией внешнесферных сольватных молекул Mf. На втором, промежуточном, наблюдается отщепление координированных молекул Mf. Заключительный этап характеризуется деструкцией «дитиокарбаматной части» комплексов. Соответственно, на кривых ДТА (рис. 4) фиксируются эндо-эффекты десорбции сольватных и координированных молекул Mf и термической деструкции «дитиокарба-

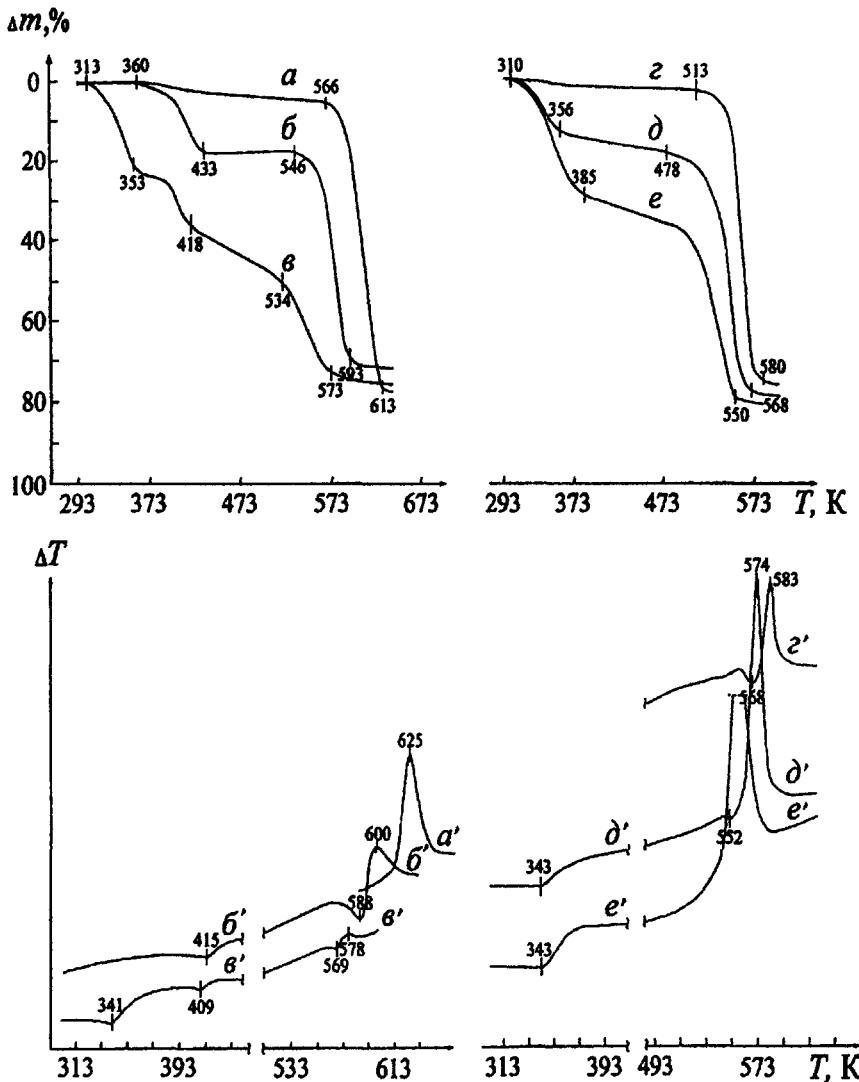


Рис. 4. Кривые ТГ (а-е) и ДТА (а'-е') комплексов состава:
 а) $[\text{Zn}_2(\text{MfDtc})_4]$; б) $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$; в) $[\text{Zn}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \bullet \text{Mf}$;
 г) $[\text{Cu}_2(\text{MfDtc})_4]$; д) $[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$; е) $[\text{Cu}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2] \bullet \text{Mf}$.

матной части» комплексов. Завершается процесс экзо-эффектом при-поверхностного окисления продуктов распада. Во всех случаях массы остатков соответствуют образованию сульфидов меди и цинка.

Важно отметить что, в сравнении с исходными биядерными комплексами, диапазоны термодеструкции «дитиокарбаматной части» аддуктов смешены (на ~20 и 35 К) в низкотемпературную область. Наблюдаемый эффект объясняется формированием, после отщепления координированных молекул Mf, неустойчивых моноядерных форм комплексов - $[M\{S_2CN(CH_2)_4O\}_2]$, деструкция которых идет в области пониженных температур. В еще большей степени (на ~30 и 65 К) такое смещение отмечается для сольватированных форм аддуктов. Десорбция сольватных молекул Mf приводит к освобождению молекулярных каналов и общему разрыхлению кристаллической решетки образующихся аддуктов. В результате система становится термодинамически неустойчивой из-за некоторого избытка свободной энергии.

В четвертой главе изучены состав, строение, ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральные и термические свойства аддуктов дитиокарбаматов цинка и меди(II) с гексаметилиенимином, $[M(Hmi)(Dtc)_2]$ ($Dtc = MDtc$, $EDtc$, $MfDtc$). Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии исследованы особенности морфологии продуктов термодеструкции аддуктов и характер распределения в них цинка и серы.

Моделирование экспериментальных спектров ЭПР аддуктов меди(II) состава $[^{63/65}Cu(Hmi)(Dtc)_2]$, где $Dtc = MDtc$ (VII), $EDtc$ (VIII), $MfDtc$ (IX), магнитноразбавленных цинком, позволило выявить ряд общих признаков:

- трехосную анизотропию g - и A^{Cu} -тензоров (табл. 4);

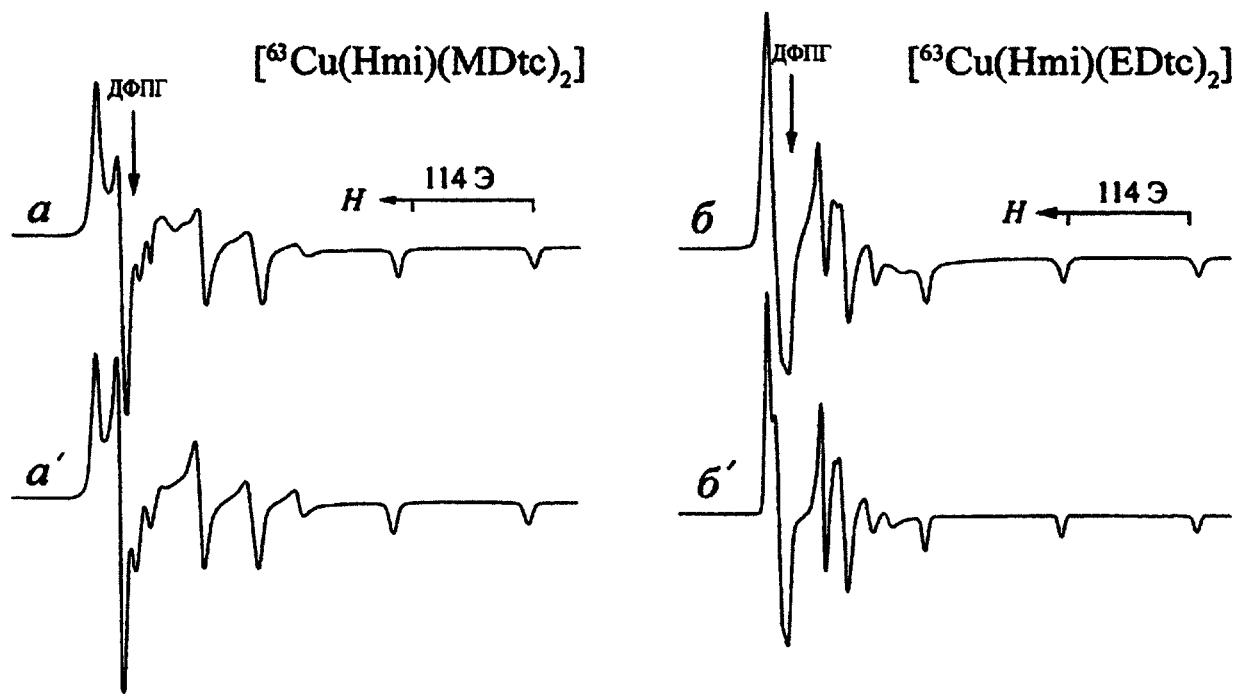


Рис. 5. Экспериментальные (а, б) и модельные (а', б') спектры ЭПР аддуктов меди(II) с гексаметиленимином.

- наличие квартетов разрешенной СТС от ядра атома меди $^{63/65}\text{Cu}$ ($I = 3/2$) во всех трех ориентациях;

- присутствие в высокопольной области спектров двух пиков ДП высокой интенсивности (рис. 5).

Ромбичность параметров ЭПР свидетельствует об искажении геометрии тетрагонально-пирамидальных полиэдров комплексообразователя в сторону тригональной бипирамиды (ТБП), при этом основное состояние неспаренного электрона является результатом комбинации $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_z^2$ -АО меди(II).

Таблица 4. Параметры ЭПР* аддуктов VII – IX, $[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_8\}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$

КОМПЛЕКС	g_1	${}^*A_1^{\text{Cu}}, \mathcal{E}$	g_2	${}^*A_2^{\text{Cu}}, \mathcal{E}$	g_3	${}^*A_3^{\text{Cu}}, \mathcal{E}$
$[\text{Cu}(\text{Hmi})(\text{MDtc})_2]$ (VII)	2.129	127/136	2.046	20/21	2.031	3.0/3.2
$[\text{Cu}(\text{Hmi})(\text{EDtc})_2]$ (VIII)	2.121	127/136	2.058	48/51	2.018	7.0/7.5
$[\text{Cu}(\text{Hmi})(\text{MfDtc})_2]$ (IX)	2.125	128/137	2.115	109/117	2.023	23/25

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

Возрастание вклада ТБП составляющей в геометрию полиэдров меди приводит к антибатному изменению значений A_1^{Cu} и A_2^{Cu} таким образом, что константы СТС низкопольной ориентации уменьшаются, а промежуточной – возрастают, то есть, происходит сближение их значений. Для ряда аддуктов, полученных ранее, был выполнен расчет вклада ТБП составляющей в геометрию полиэдров комплексообразователя и проведено соотнесение полученных данных с разностью обсуждаемых констант СТС. При использовании данного приема был рассчитан вклад ТБП составляющей для полученных нами соединений. Для аддукта $[\text{Cu}(\text{Hmi})(\text{MDtc})_2]$ этот вклад составил $\sim 55\%$, для $[\text{Cu}(\text{Hmi})(\text{EDtc})_2]$ $\sim 70\%$, а для $[\text{Cu}(\text{Hmi})(\text{MfDtc})_2]$ близок к $\sim 100\%$.

При исследовании соединений цинка использовался метод гетероядерной (^{13}C , ^{15}N) MAS ЯМР спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{13}C аддуктов цинка $[\text{Zn}(\text{HmI})(\text{Dtc})_2]$, где $\text{Dtc} = \text{MDtc (X)}$, EDtc (XI) , MfDtc (XII) , (рис. 6а, б, в) присутствуют две группы сигналов: от Dtc лигандов (в части $=\text{NC(S)S-}$, $-\text{CH}_2-$, CH_3- групп) и молекул гексаметиленимина ($-\text{CH}_2-$ группы в *o*-, *m*-, *n*- положениях) (табл. 5). При этом $=\text{NC(S)S-}$ -группы в спектрах аддуктов X и XI представлены двумя, а в XII синглетным сигналами. Спектры ЯМР ^{15}N (рис. 6а', б', в') обсуждаемых соединений характеризуются наличием сигнала координированной молекулы HmI, двух резонансных сигналов Dtc групп для соединений X, XI и единственного сигнала для XII. Данные ЯМР отражают структурную неравноценность $=\text{NC(S)S-}$ -групп в аддуктах X, XI и их эквивалентность в соединении XII.

Небольшое различие в значениях хим.сдвигов $^{15}\text{N Dtc}$ групп в аддуктах X, XI: диметил- ($\Delta = 2.3$ м.д.) и диэтилдитиокарбаматного ($\Delta = 5.1$ м.д.) (табл. 5) комплексов цинка указывает на одинаковый способ координации Dtc лигандов. Хим.сдвиги ^{15}N терминальных и мостиковых Dtc лигандов в составе соответствующих биядерных комплексов цинка $[\text{Zn}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4\text{O}$) более значительны и составляют 10.5, 13.0 и 13.6 м.д. (табл. 5). Хим.сдвиги $^{15}\text{N Dtc}$ групп в аддуктах X-XII, которые близки к соответствующим значениям $\delta(^{15}\text{N})$ терминальных лигандов в биядерных дитиокарбаматных комплексах, позволяют сделать более определенный вывод о бидентатно-терминальной структурной функции лигандов. Таким образом, абсорбция HmI поликристаллическими образцами дитиокарбаматных комплексов цинка приводит к диссоциации биядерных молекул.

Данные MAS ЯМР для аддуктов X-XII позволяют отметить, что ковалентное связывание Dtc лигандов приводит к уменьшению значе-

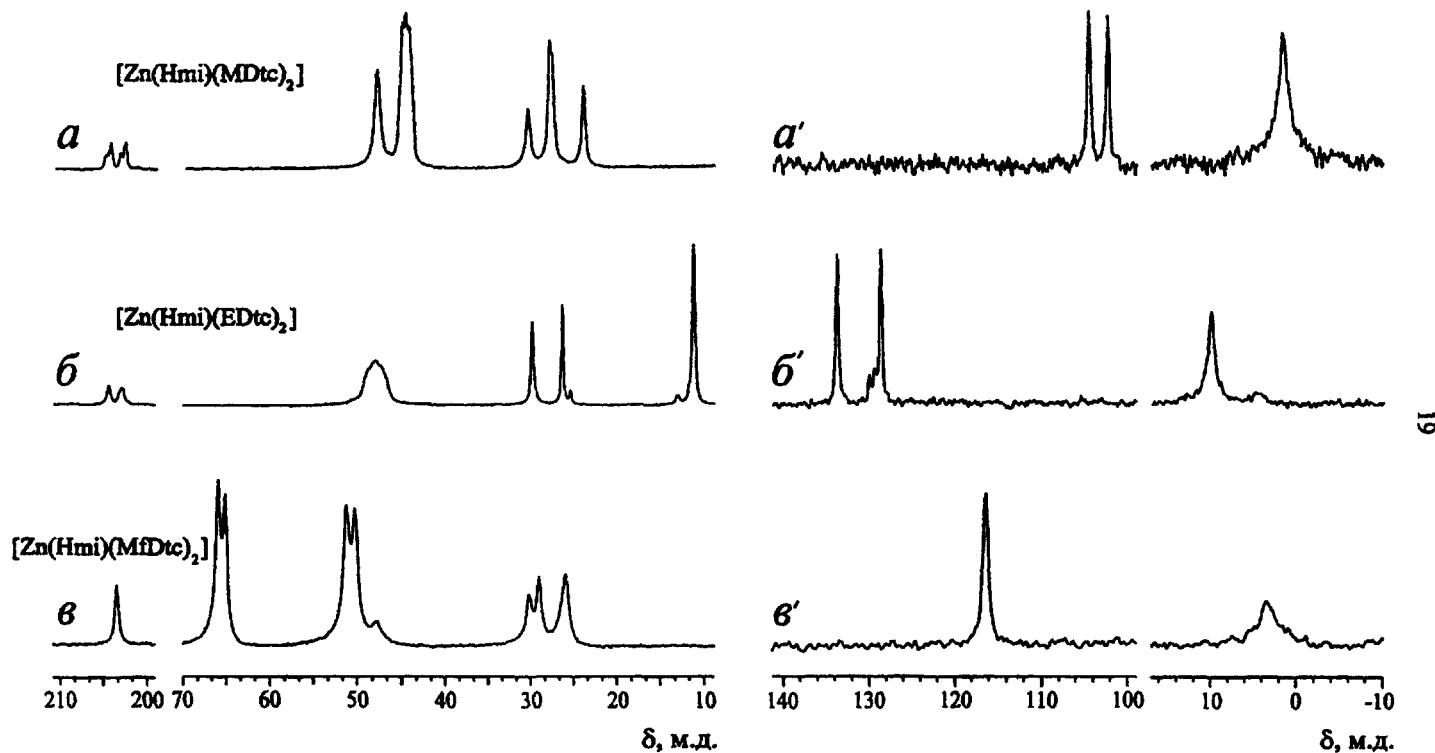


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{13}C (а-в) и ^{15}N (а'-в') кристаллических аддуктов цинка с гексаметиленимином.

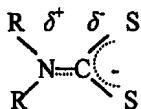
Таблица 5. Химические сдвиги, δ (м.д.) сигналов ЯМР ^{13}C и ^{15}N аддуктов состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_6\}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$

КОМПЛЕКС	-S(S)CNR ₂ (R = CH ₃ , C ₂ H ₅ ; R ₂ = (CH ₂) ₄ O)					NH(CH ₂) ₆			
	=NCS ₂ -	-CH ₂ O-	-CH ₂ N=	-CH ₃	=N-	=NCH ₂	<i>m</i> -CH ₂ -	<i>p</i> -CH ₂ -	=N-
$[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{MDtc})_2]$ (X)	205.9 (52)* 204.2 (46)* (1:1)			46.6 (33)* 46.2 45.9 (31)* (1:2:1)	104.8 102.5 (1:1)	49.5	32.1 29.6 (1:1)	29.4 25.7 (1:1)	1.6
$[\text{Zn}_2(\text{MDtc})_4]^{**}$	203.1 (35)* 202.8 202.6 202.4 (1:1:1:1)			48.5 48.2 47.8 47.4 46.7 46.6	122.8 112.3 (1:1)				
$[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{EDtc})_2]$ (XI)	205.9 204.4 (1:1)		50.3 48.9 (1:1)	12.9	133.7 128.6 (1:1)	49.5	31.4	28.0	10.0
$[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]^{**}$	202.3 (44.0)* 199.7 (41.5)* (1:1)		50.8 50.0 (3:5)	14.6 13.2 12.9 12.7 (1:1:1:1)	149.8 136.8 (1:1)				
$[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{MfDtc})_2]$ (XII)	204.9	67.3 66.5 (1:1)	52.7 51.7 (1:1)		116.4	49.3	31.6 30.5 (1:1)	27.4	3.6
$[\text{Zn}_2(\text{MfDtc})_4]$ (IV)	200.4 (61)* 199.7 (60)* (1:1)	67.4 67.1 (1:3)	54.3 53.6 52.8 50.8 (1:1:1:1)		138.5 124.9 (1:1)				

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

**Литературные данные

ний хим.сдвигов $^{15}\text{N} =\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - групп, что отражает повышение степени экранирования исследуемых ядер. В порядке возрастания значений $\delta(^{15}\text{N})$ Dtc группы аддукты располагаются в следующем ряду: $[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{MDtc})_2]$ (104.8, 102.5 м.д.) < $[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{MfDtc})_2]$ (116.4 м.д.) < $[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{EDtc})_2]$ (133.7, 128.6 м.д.). Понижение экранирования ядер азота в приведенном ряду можно объяснить специфическим проявлением индуктивного эффекта алкильных заместителей, сочетающегося с мезомерным эффектом Dtc групп. Алкильные заместители в составе дитиокарбаматных лигандов связаны с атомом азота, который находится в состоянии близком к sp^2 -гибридизации:



Поэтому электронная плотность с алкильных заместителей смещается не на атом азота, с которым они связаны непосредственно, а на следующий за ним атом углерода. Отсюда ясно, что возрастание индуктивного эффекта алкильных заместителей в ряду: $2\text{CH}_3\text{-}$, $=(\text{CH}_2)_4\text{O}$, $2\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$ приводит к росту избыточной электронной плотности на атоме углерода (δ^-) и ее дефицита на азоте (δ^+). Таким образом, понижение экранирования ядер азота в ряду аддуктов $[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{MDtc})_2]$, $[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{MfDtc})_2]$, $[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{EDtc})_2]$ обусловлено совместным проявлением мезомерного эффекта Dtc групп и индуктивного эффекта алкильных заместителей, при последовательно возрастающей роли последнего.

Исследование термических свойств дитиокарбаматов цинка $[\text{Zn}_2(\text{MDtc})_4]$ (рис. 7а), $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$ (рис. 7в), $[\text{Zn}_2(\text{MfDtc})_4]$ (рис. 7д) показало, что потеря массы протекает в одну стадию в температурных интервалах: 493 – 589, 493 – 594 и 566 – 613 К, соответственно. Кривые ДТА двух первых комплексов (рис. 7а', в') на первом этапе – при 520 и

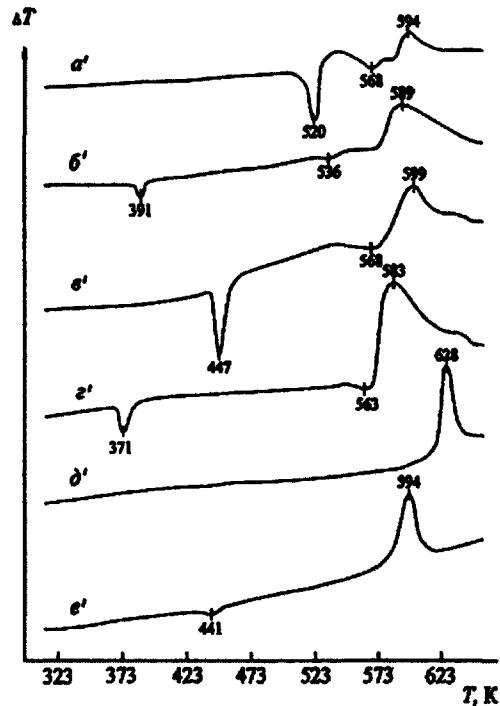
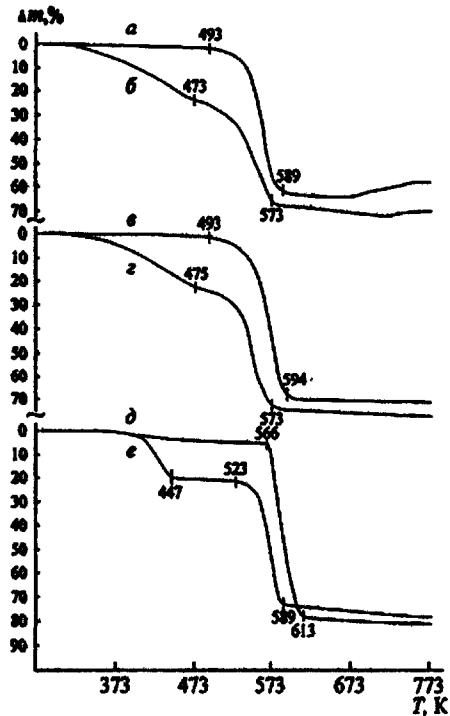


Рис. 7. Кривые ТГ (а-е) и ДТА (а'-е') комплексов состава: а) $[\text{Zn}_2(\text{MDtc})_4]$; б) $[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{MDtc})_2]$; в) $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$; г) $[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{EDtc})_2]$; д) $[\text{Zn}_2(\text{MfDtc})_4]$; е) $[\text{Zn}(\text{Hmi})(\text{MfDtc})_2]$.

447 К - фиксируют эндотермические эффекты плавления образцов. С ростом температуры проявляются эндо-эффекты термической деструкции образцов, а затем экзо-эффекты приповерхностного окисления продуктов распада. Для комплекса $[Zn_2(MfDtc)_4]$ эндо-эффект поглощается экзо-эффектом (рис. 7д'), хотя кривая ДТГ фиксирует эндо-эффект потери массы с минимумом при 623 К.

Кривые ТГ (рис. 7б, г, е) указывают на распад аддуктов X-XI в два этапа. Потеря массы на первом этапе соответствует отщеплению координированных молекул Hmi. Второй обусловлен деструкцией «дитиокарбаматной части» комплексов. Кривые ДТА обсуждаемых аддуктов X, XI (рис. 7б', г') включают эндо-эффекты плавления образцов. В высокотемпературной области присутствуют эндо-эффекты деструкции «дитиокарбаматной части» аддуктов, и экзо-эффекты приповерхностного окисления продуктов деструкции. В случае $[Zn(Hmi)(MfDtc)_2]$ (XII) эндо-эффект поглощается экзо-эффектом (рис. 7д').

Образцы (Ха-ХИа), полученные в результате термодеструкции аддуктов X-XII, были исследованы методом рентгеновской дифракции. В основном это ZnS со структурой виртцита, представляющий собой тонкодисперсные порошкообразные системы с размером частиц 2-5 мкм. Среди округлых частиц присутствуют пластинчатые образования с размерами 50-70 мкм с пористой структурой и наростами игольчатых микрокристаллов. В образцах Ха-ХИа было исследовано распределение Zn и S в характеристических рентгеновских лучах.

Основные выводы

1. Гетерогенная реакция аддуктообразования, протекающая при абсорбции циклических N-донорных оснований кристаллическими образцами дитиокарбаматных комплексов цинка и меди(Н) из газовой фазы, сопровождается диссоциацией исходных биядерных молекул с обра-

зованием аддуктов состава $[M(B)(Dtc)_2]$ ($M = {}^{63/65}Cu, Zn; B = Mf, Hmi; Dtc = MDtc, EDtc, MfDtc$). Геометрия аддуктов является промежуточной между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой, а основное состояние неспаренного электрона в соединениях меди(II) представляет комбинацию $3d_x^2, 3d_y^2$ и $3d_z^2$ -АО.

2. Все полученные аддукты в кристаллическом состоянии характеризуются структурной неэквивалентностью дитиокарбаматных лигандов. Единственное исключение составляет бис-(морфолиндитиокарбамато)гексаметилениминцинк - $[Zn(Hmi)(MfDtc)_2]$, в высокосимметричной структуре которого MfDtc лиганды структурно равнозначны.

3. Сольватация аддукта состава $[Zn(Mf)(MfDtc)_2]$ приводит к образованию супрамолекулярного соединения состава $[Zn(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$. На надмолекулярном уровне структурной организации сольватированная форма аддукта характеризуется наличием упорядоченной системы молекулярных каналов, заселенных внешнесферными сольватными молекулами (что соответствует идентификационным критериям структур типа решетчатых клатратов).

4. Различие в значениях хим.сдвигов ^{15}N дитиокарбаматных лигандов в составе полученных аддуктов обусловлено различной способностью алкильных заместителей к (+)индуктивному эффекту, специфически сочетающемуся с мезомерным эффектом $=NC(S)S-$ групп.

5. Установлено последовательное смещение в низкотемпературную область диапазона термодеструкции «дитиокарбаматной части» аддуктов состава $[M(B)(Dtc)_2]$ ($M = Cu, Zn; Dtc = MDtc, EDtc, MfDtc; B = Hmi, Mf$) и сольватированных форм $[M(Mf)(MfDtc)_2] \cdot Mf$, в сравнении с исходными биядерными комплексами $[M_2(Dtc)_4]$. Продуктами термической деструкции аддуктов являются сульфиды цинка и меди.

Список статей по теме диссертации

1. Иванов А.В., Лескова С.А., Мельникова М.А., Родина Т.А., Лунд А., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Аддукты морфолиндитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с морфолином состава **[M(Mf)(MfDtc)₂]** и **[M(Mf)(MfDtc)₂]·Mf**: получение, термография, ЭПР и ЯМР ¹³C спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // *Журн, неорган, химии*. 2003. Т. 48, № 3. С. 462-468.
2. Иванов А.В., Новикова Е.В., Лескова С.А., Форшлинг В. Аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с гексаметиленимином: получение, ЭПР, ЯМР (¹³C, ¹⁵N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // *Журн, неорган, химии*. 2004. Т. 49, № 1. С. 100-106.
3. Лескова С.А., Иванов А.В. Аддукты диалкилдитиокарбаматных ($R = CH_3, C_2H_5$; $R_2 = O(CH_2)_4$) комплексов цинка и меди(II) с гексаметиленимином и морфолином: получение, PCA, термография, ЭПР и ЯМР (¹³C, ¹⁵N) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // сб.: материалы Всероссийской научной конференции «Молодежь и химия». Изд-во Красноярского гос. ун-та, 2004. С. 87-91.
4. Иванов А.В., Лескова С.А., Критикос М., Форшлинг В. Аддуктообразование морфолиндитиокарбаматного комплекса цинка с морфолином по данным ЯМР ¹⁵N спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе и рентгеноструктурного анализа// *Журн, неорган, химии*. 2004. Т. 49, № 12. С. 2009-2017.

Литературные ссылки

1. Ivanov A.V., Kritikos M., Antzutkin O.N., Forsling W. *Inorg. Chim. Acta*. 2001. Vol. 321, № 1-2. P. 63-74.
2. Ivanov A.V., Antzutkin O.N. *Polyhedron*. 2002. Vol. 21, № 27-28. P. 2727-2731.
3. Ivanov A.V., Antzutkin O.N. *Topics in Current Chemistry* 2004. Vol. 246. P. 271-337.

Лескова Светлана Анатольевна

**Аддуктообразование диалкилдитиокарбаматных
комплексов цинка и меди(II) с циклическими
N-донорными основаниями неплоскостного строения
(по данным ЭПР, ЯМР ^{13}C , ^{15}N и PCA)**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл.-печ. листов 1,5. Заказ № 4946. Тираж 100.



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

02.00

1000
2000