

Министерство образования и науки Украины
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

На правах рукописи

ХИТРИЧ НИКОЛАЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

УДК 541.49:546.732./3.:547.496.2

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(II, III) С ПРОИЗВОДНЫМИ
ДИТИОКАРБАМОВОЙ КИСЛОТЫ**

02.00.01 – неорганическая химия

Д и с с е р т а ц и я

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
Сейфуллина Инна Иосифовна,
доктор химических наук, профессор

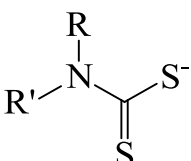
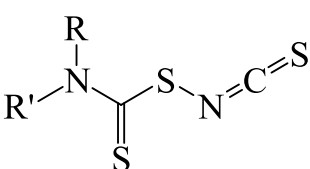
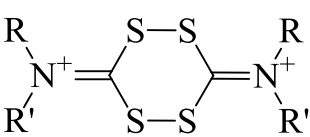
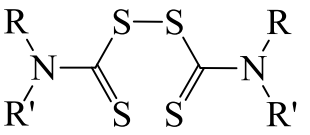
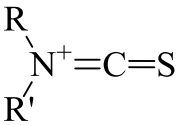
Одесса – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II, III)	12
1.1. Способы получения, строение и свойства дитиокарбаматных комплексов кобальта(II)	12
1.2. Синтез, свойства и реакционная способность дитиокарбаматов кобальта(III)	25
1.3. Состав и строение продуктов взаимодействия солей кобальта(II) с тиураммоно- и дисульфидами	36
РАЗДЕЛ 2 СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1. Методики синтеза и очистки соединений	43
2.2. Методики анализов и физико-химических исследований	48
2.3. Методики исследования каталитического влияния дитиокарбаматных комплексов кобальта(III) на распад инициаторов в модельных системах и при полимеризации стирола	54
2.4. Методики приготовления и испытания резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука	56
2.5. Методики определения биологической активности координационных соединений кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты	58
РАЗДЕЛ 3 КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II, III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИТИОКАРБАМОВОЙ КИСЛОТЫ	61
3.1. Условия получения, строение и сравнительная характеристика дитиокарбаматов кобальта(II) и кобальта(III)	61
3.2. Молекулярные комплексы дитиокарбаматов кобальта(III) с иодом	82

3.3.	Особенности взаимодействия дитиокарбаматов кобальта(III) с хлором и бромом	93
3.4.	Редокс-реакции между солями кобальта(II) и тиурамдисульфидами	109
	Выводы к разделу 3	123
РАЗДЕЛ 4 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(II, III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИТИОКАРБАМОВОЙ КИСЛОТЫ		126
4.1.	Каталитическая активность дитиокарбаматных комплексов кобальта(III) в условиях радикальной полимеризации стирола	127
4.2.	Влияние 3,6-ди(RR'-иминио)-1,2,4,5-тетратиана тетрагалогенкобальтатов(II) на свойства резиновых смесей и резин на основе бутадиен-стирольного каучука	139
4.3.	Влияние координационных соединений кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты на энзимы с эластазной, фибринолитической, α -L-рамнозидазной, α -амилазной активностью и на штамм бактерии <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	147
	Выводы к разделу 4	159
	ВЫВОДЫ	161
	ЛИТЕРАТУРА	163
	ПРИЛОЖЕНИЯ	197

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

RR'Dtc	
RR'Ditc	
(RR') ₂ Ditt	
(RR') ₂ Tds	
RR'Tmi	
Bn	бензил
Bu	бутил
CHP	гидропероксид кумола
Cy	циклогексил
En	этилендиамин
Et	этил
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
Hmi	гексаметилен
Me	метил
Morph	оксидиэтилен
Ph	фенил
Pip	пентаметилен
Pr	пропил
PyrDtc	пирролидин-1-карбодитиоат
PzDtc	пиперазин-1-карбодитиоат

TBPB	трет-бутилпербензоат
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
Λ	молярная электропроводность
$\mu_{\text{эфф}}$	эффективный магнитный момент
BMC	высокомолекулярные соединения
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформамид
ДТА	дифференциальный термический анализ
ИК спектроскопия	инфракрасная спектроскопия
М.Б.	магнетон Бора
МО	молекулярная орбиталь
МФП	модули Фурье-преобразований
НЭП	неподеленная электронная пара
РСА	рентгеноструктурный анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
СДО	спектры диффузного отражения
ТГ	термогравиметрия
УФ область	ультрафиолетовая область
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЭСКП	энергия стабилизации кристаллическим полем
ЭСП	электронные спектры поглощения
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одним из приоритетных направлений современной координационной химии является исследование особенностей окислительно-восстановительных реакций, происходящих с участием ионов переходных металлов и редокс активных лигандов. Особое место среди таких лигандов занимают производные дитиокарбамовой кислоты, которые обладают уникальной способностью стабилизировать нетипичные степени окисления центральных атомов. Так, например, кобальт в дитиокарбаматных комплексах может находиться в степенях окисления I-IV. Производные дитиокарбамовой кислоты, а также металлохелаты на их основе, характеризуются высокой реакционной способностью, доступностью и относительной дешевизной исходных реагентов, необходимых для их синтеза, поэтому они широко используются при вулканизации каучуков, в химии и технологии эластомеров, сельском хозяйстве, аналитической химии, органическом синтезе, технике, биологии, медицине.

Несомненный интерес как с прикладной, так и с теоретической точки зрения представляют координационные соединения кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты. При всем разнообразии синтетических работ, посвященных этим комплексам, вопрос о составе и строении продуктов взаимодействия солей кобальта(II) с дитиокарбаматами щелочных металлов и тиурамдисульфидами вызывает много разногласий и требует всестороннего изучения. Особого внимания заслуживает исследование окислительно-восстановительных реакций с участием дитиокарбаматов кобальта(III), которые могут протекать как с образованием димерных комплексов кобальта(III), так и соединений кобальта(IV). До настоящего времени также остается невыясненным вопрос о составе и строении продуктов взаимодействия дитиокарбаматов кобальта(III) с галогенами.

Таким образом, анализ и систематизация экспериментальных данных об условиях синтеза, составе, строении и свойствах координационных соединений кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты позволят развить и

углубить существующие представления об особенностях окислительно-восстановительных процессов, сопровождающих их получение, а также прогнозировать области практического применения этих соединений.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнена на кафедре общей химии и полимеров Одесского национального университета имени И.И. Мечникова и связана с тематическими планами научно-исследовательских работ в рамках госбюджетной темы: “Новые решения в создании синтетических аналогов природных биологически активных веществ на основе координационных соединений металлов” (№ госрегистрации 0112U001745) и темы № 01.9.10036875: “Закономерности комплексобразования и полимеризации как основа для разработки современных химических материалов”, координируемой Научным советом НАН Украины по проблеме “Неорганическая химия”.

Цель и задачи исследования. Цель работы – выявить особенности взаимодействия солей кобальта(II) с дитиокарбаматами щелочных металлов и тиурамдисульфидами, а также дитиокарбаматов кобальта(III) с галогенами, определить функциональные свойства образующихся соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методики синтеза разнообразных координационных соединений кобальта(II, III), образующихся в результате взаимодействия солей кобальта(II) с дитиокарбаматами щелочных металлов и тиурамдисульфидами, а также дитиокарбаматов кобальта(III) с галогенами;
- проследить влияние природы анионов солей кобальта(II), галогенов, заместителей у тиокарбамоильных атомов азота и условий проведения реакций на образование соответствующих продуктов;
- охарактеризовать синтезированные соединения совокупностью физических и химических методов исследования;
- определить соединения, перспективные для применения в качестве химикатов-добавок для синтеза и переработки высокомолекулярных соединений

(ВМС), а также в биотехнологических процессах для целенаправленного изменения активности энзимов гидролитического действия.

Объект исследования – дитиокарбаматы кобальта(II, III), продукты взаимодействия дитиокарбаматов кобальта(III) с галогенами и солей кобальта(II) с тиурамдисульфидами.

Предмет исследования – синтез, состав, строение, спектральные, магнитные, каталитические свойства, термическая устойчивость и биологическая активность координационных соединений кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты.

Методы исследования – элементный, рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы, ИК, электронная, рентгеноэлектронная, рентгеновская SK_{β} -эмиссионная и EXAFS спектроскопии, полуэмпирический квантовохимический метод AM1, кондуктометрия, масс-спектрометрия, магнетохимия, дериватография, дилатометрия, вискозиметрия, реометрия и стандартные методы испытаний резиновых смесей и вулканизатов.

Научная новизна полученных результатов. Впервые показано, что при взаимодействии солей кобальта(II) с дитиокарбаматами натрия в воздушной среде основное влияние на образование дитиокарбаматов кобальта(II) или кобальта(III) оказывает растворитель. В воде образуются $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_2] \{[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]; \text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3 (\text{Me}), \text{C}_2\text{H}_5 (\text{Et}), n\text{-C}_3\text{H}_7 (\text{Pr}), n\text{-C}_4\text{H}_9 (\text{Bu}), \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 (\text{Bn}); \text{RR}' = (\text{CH}_2)_5 (\text{Pip}), (\text{CH}_2)_6 (\text{Hmi}), (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2 (\text{Morph})\}$, а в метаноле, этаноле, ацетоне и ацетонитриле – $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$. Обнаружено, что $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ устойчивы в твердом состоянии, а при растворении в органических растворителях самопроизвольно окисляются до $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$.

Установлено, что реакции взаимодействия $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{C}_6\text{H}_{11} (\text{Cy}); \text{RR}' = \text{Pip}, \text{Hmi}, \text{Morph}$) с галогенами носят принципиально разный характер: с иодом образуются молекулярные комплексы кобальта(III) $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, а с хлором и бромом – высокоспиновые координационные соединения кобальта(II) $\text{RR}'\text{N}=\text{C}(\overline{\text{S}})\text{SS}(\overline{\text{S}})\text{C}=\text{NRR}' [\text{CoX}_4] \{(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}\}$.

Впервые показано, что в результате окислительно-восстановительных реакций между CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$) и тиурамдисульфидами $\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{SC}(\text{S})\text{NRR}'$ $\{(\text{RR}')_2\text{Tds}\}$, наряду с восстановлением $(\text{RR}')_2\text{Tds}$ до дитиокарбаматов (гомолизом связи $\text{S}-\text{S}$), в зависимости от природы аниона, дополнительно происходят различные превращения тиурамдисульфидов: окисление до $\text{RR}'\text{N}^+=\text{C}(\overline{\text{S}})\overline{\text{SS}}(\overline{\text{S}})\text{C}=\text{N}^+\text{RR}'$ (хлорид, бромид); глубокое окисление до SO_4^{2-} , NO (нитрат); разрыв связей $\text{C}-\text{S}$ с образованием $\text{RR}'\text{N}^+=\text{C}=\text{S}$ ($\text{RR}'\text{Tmi}$) и S (йодид); нуклеофильная атака NCS -ионами тиольных атомов серы в тиурамдисульфидах с образованием $\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{SNCS}$ ($\text{RR}'\text{Ditc}$) (роданид).

Разработаны методики синтеза, выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы 43 соединения, большинство из которых получено впервые. Методом PCA определены структуры комплексов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]\cdot\text{I}_2$ и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]\cdot 2\text{I}_2$, а методом EXAFS спектроскопии – длины связей $\text{Co}-\text{S}$ в дитиокарбаматах кобальта(II).

Практическое значение полученных результатов. Показано, что дитиокарбаматы кобальта(III) ускоряют распад трет-бутилпербензоата (ТБПВ) и гидропероксида кумола (СНР) на свободные радикалы, поэтому для увеличения скорости полимеризации стирола при невысоких температурах целесообразно использовать иницирующие системы на их основе.

Соединения $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ могут быть рекомендованы в качестве химикатов-добавок для повышения скорости и эффективности вулканизации резиновых смесей на основе бутадиен-стирольного каучука и получения резин с улучшенным комплексом физико-механических свойств.

Координационные соединения $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, ($n = 2, 3$), $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]\cdot 2\text{I}_2$, $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ и $[\text{Co}\{\text{RR}'\text{Dtc}\}_4](\text{NCS})_2$ являются модификаторами каталитических свойств пептидаз, α -L-рамнозидаз, α -амилаз, а также ингибиторами роста бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 25923. Максимальный эффект достигается при активировании пептидаз *Bacillus thuringiensis* ИМВ В-7324 с эластазной и фибринолитической активностью.

Результаты работы углубляют и развивают представления об окислитель-

но-восстановительных реакциях с участием дитиокарбаматов кобальта(III), солей кобальта(II), тиурамдисульфидов и могут быть использованы в качестве отдельных разделов лекционных курсов и практикумов по неорганической и координационной химии в высших учебных заведениях. Кристаллографические параметры двух соединений дополнили базу структурных данных Кембриджского банка.

Личный вклад соискателя. Анализ литературных данных, синтез соединений и основной объем экспериментальных работ (элементный анализ, исследования методами ИК и электронной спектроскопии, кондуктометрии, магнетохимии, дериватографии, дилатометрии и вискозиметрии), обработка и анализ полученных результатов выполнены соискателем лично. Постановка цели и задач исследования, обобщение его результатов выполнены совместно с д.х.н., проф. Присяжнюком А.И. и д.х.н., проф. Сейфуллиной И.И., которым автор искренне признателен за неоценимую помощь и многолетнюю поддержку. Автор также выражает благодарность за помощь в проведении совместных исследований д.х.н. Нефедову С.Е. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва) и к.х.н. Стариковой З.А. (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва) за РСА, д.ф.-м.н. Зубавичусу Я.В. (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва) и к.ф.-м.н. Власенко В.Г. (НИИФ ЮФУ, Ростов-на-Дону) за исследования методом EXAFS спектроскопии, к.ф.-м.н. Парыгиной Г.К. (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск) за запись рентгеноэлектронных и рентгеновских SK_{β} -эмиссионных спектров, к.х.н. Мазепе А.В. (ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса) за регистрацию масс-спектров, к.т.н. Пройчевой А.Г. (НИИРП, Москва) за изучение влияния комплексов на свойства резиновых смесей и резин, д.б.н. Варбанец Л.Д. и сотр. (ИМВ НАН Украины, Киев) и к.б.н. Зинченко О.Ю. (ОНУ имени И.И. Мечникова) за определение биологической активности синтезированных соединений, сотрудникам ЦАМ АН Молдовы, Кишинев за съемку дифрактограмм образцов.

Апробации результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были представлены в виде докладов на научных конференци-

ях: V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (Ростов-на-Дону, 1985); IV Всесоюзное совещание и X конференция “Спектроскопия координационных соединений” (Краснодар, 1986, 2013); IX Всесоюзное совещание “Физические и математические методы в координационной химии” (Новосибирск, 1987), XIth Conference “Physical Methods in Coordination Chemistry” (Kishinev, 1993), XVIIth International Conference “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry” (Chieingu, 2012); XII-XIX Українські конференції з неорганічної хімії (Симферополь, 1989; Ужгород, 1992, 2004; Київ, 1996, 2001; Львів, 2008; Харків, 2011; Одеса, 2014); XVII-XIX, XXI, XXII и XXV Чугаевские конференции по координационной химии (Минск, 1990; Москва, 1996; Иваново, 1999; Киев, 2003; Кишинев, 2005; Суздаль, 2011); 34th International Conference on Coordination Chemistry (Edinburgh, 2000); XI і XII Українські конференції з високомолекулярних сполук (Дніпропетровськ, 2007; Київ, 2010); II Международная конференция “Прикладная физико-неорганическая химия” (Севастополь, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 статей, 1 авторское свидетельство СССР, тезисы 24 докладов на национальных и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, выводов, списка литературы (313 наименований) и приложений (21 страница). Работа изложена на 217 страницах машинописного текста, содержит 34 таблицы и 50 рисунков.

РАЗДЕЛ 1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II, III)

Дитиокарбамовые кислоты – это соединения общей формулы $RR'NC(S)SH$, где R и R' – H, алкил, арил, гетероциклил. В индивидуальном состоянии они неустойчивы, используются в основном в виде солей (дитиокарбаматов), эфиров (дитиоуретанов) и тиурамов.

Комплексообразующие свойства производных дитиокарбамовой кислоты обусловлены наличием в их молекулах донорных атомов тионной и тиольной серы. Квантово-химический расчет (МПДП/ВС) строения диэтилдитиокарбамат-аниона показал, что высшие занятые молекулярные орбитали (МО) базируются преимущественно на орбиталях атомов серы и имеют $\pi(p_z)$ -, $\sigma(p_y, p_x)$ -, $n_\sigma(p_{x,y}(S) + p_{x,y}(N))$ -, $n_\pi(p_z(S) + p_z(C) + p_z(N) + s(H))$ -характер в порядке возрастания энергии [1]. Такое строение МО означает, что диэтилдитиокарбамат-анион может являться σ -, π - или (σ, π) -донором, а также π -акцептором в зависимости от энергии и симметрии внешних орбиталей иона металла-комплексообразователя. π -МО образованы в основном p_z -орбиталями атомов фрагмента S_2CN . Высокая степень делокализации как занятой, так и вакантной π -МО определяет уникальную способность этих лигандов стабилизировать нетипичные состояния окисления центральных атомов. Известно [2], что кобальт в дитиокарбаматных комплексах может находиться в степенях окисления I-IV.

1.1. Способы получения, строение и свойства дитиокарбаматных комплексов кобальта(II)

Повышенный интерес исследователей к изучению комплексов кобальта с дитиокарбаматными лигандами связан с уникальными окислительно-восстановительными и комплексообразующими свойствами дитиокарбаматов и возможностью синтеза на их основе соединений с разнообразным составом, строением и степенью окисления центрального иона. Различным аспектам химии этих со-

единений посвящены ряд обзоров и монографий [2-12], а также большое число оригинальных публикаций. В них достаточно подробно рассмотрены структурные, электрохимические, термические и др. свойства дитиокарбаматов кобальта(III), тогда как информация о соединениях кобальта(II) не столь многочисленна и во многом противоречива. Это связано с тем, что при взаимодействии с дитиокарбаматами щелочных металлов кобальт(II) самопроизвольно окисляется до кобальта(III).

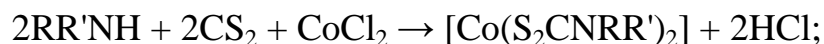
Кобальт(II) при комплексообразовании с диэтил- и пирролидиндитиокарбаматами (PyrrDtc) в разбавленных метанольных растворах окисляется до кобальта(III) даже в атмосфере водорода [13]. Методами потенциометрии и вольтамперометрии подтверждено, что окисление кобальта(II) в диэтилдитиокарбаматных комплексах происходит не только в метаноле, но и в диметилсульфоксиде (ДМСО) [14]. Показано [15], что при взаимодействии CoSO_4 с диэтилдитиокарбаматом натрия образуются комплексы состава 1 : 3, однако при избытке CoSO_4 возможно образование $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]$. Соединение такого состава было зафиксировано при экстракции смесью *n*-гептана и этилацетата [16]. В дальнейшем комплекс $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]$ был выделен в твердом виде. С учетом состава, данных ИК и электронной спектроскопии, величины эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}} = 2,4$ М.Б.), сделан вывод о его плоскоквадратном строении.

При добавлении 0,1 М раствора CoCl_2 к 0,1 М раствору $\text{Na}(\text{Et}_2\text{Dtc})$ в соотношении 1 : 4 получено соединение $\text{Na}[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [17]. Используя эту же методику, авторы [18] получили безводный $\text{Na}[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ (даже при длительном суспендировании в горячей воде или кипячении). Однако независимые исследования [19] убедительно продемонстрировали, что заявляемое соединение в действительности не $\text{Na}[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$, а хорошо известный $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$. К такому же выводу пришли и авторы [20], которые установили, что в водных растворах кобальт(II) при смешивании с диэтилдитиокарбаматом натрия спонтанно окисляется до кобальта(III) даже при очень тщательной защите от кислорода.

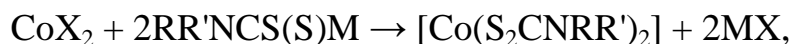
Стабилизировать степень окисления +2 можно, если ввести у атомов азота объемные заместители. Дитиокарбаматы кобальта(II) синтезируют следую-

щими методами, приведенными ниже:

1) непосредственным взаимодействием спиртовых растворов CoCl_2 , CS_2 и амина [21-23]



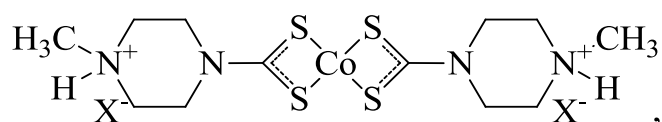
2) реакциями обмена между солями кобальта(II) (хлоридами [24-33], нитратами [34-37], ацетатами [38]) и дитиокарбаматами натрия [24-26, 28, 31, 33-35], калия [30, 32, 36-38] или аммония [27, 29, 39]



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$.

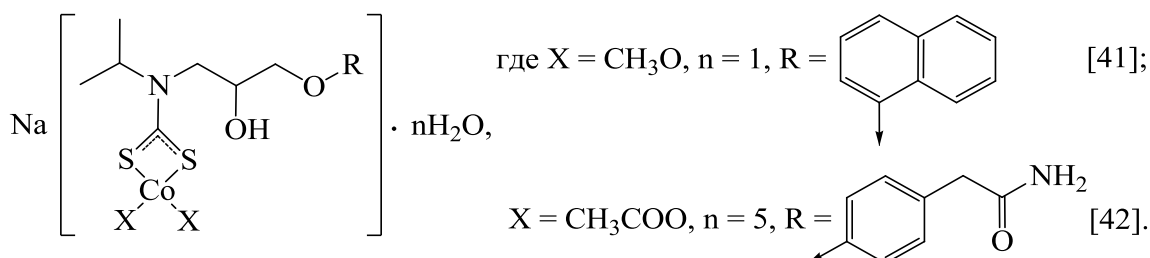
Более широкое распространение получил второй метод. Синтез осуществляют в водной [24, 28, 34, 36, 37, 39], водно-спиртовой [25-26, 28] либо спиртовой [30-33, 35, 38] среде при комнатной температуре или нагревании [31, 38].

В ряде случаев исследователи, пытаясь синтезировать $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$, получали координационные соединения различного типа. Обнаружено, что если вместо дитиокарбаматов щелочных металлов использовать 4-метилпиперазин-1-карбодитиовую кислоту, то образуются цвиттер-ионные комплексы



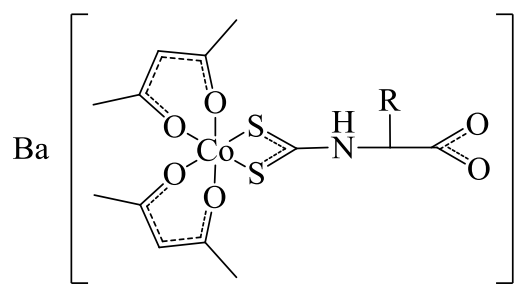
где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ [28], ClO_4 [40]. Их можно синтезировать и непосредственным взаимодействием $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ с HCl или HBr . Так, добавлением концентрированных водных растворов HCl или HBr к раствору бис(4-фенилпиперазин-1-карбодитиоато)кобальта(II) в дегазированном бензоле при строгом контроле свободного кислорода были получены $[\text{Co}(\text{4-PhPzDtcH})_2\text{X}_2]$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ [28].

В результате взаимодействия $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0025 моль) с пропранолол- или этанололдитиокарбаматом натрия (0,05 моль) в смеси вода : метанол (1 : 10) были выделены соединения



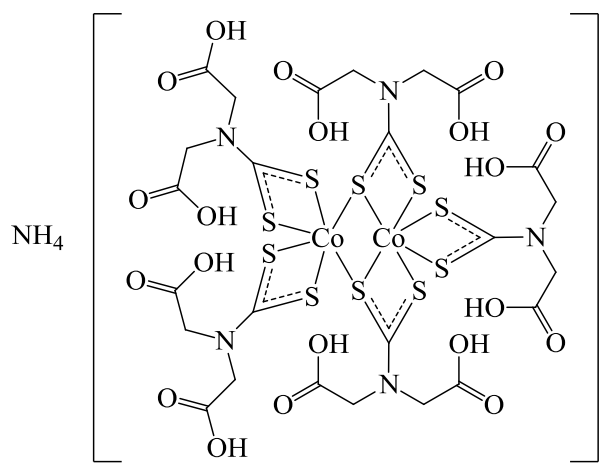
Возникает вопрос: почему в идентичных условиях синтеза вместо продуктов обмена образуются соединения ионного типа, отличающиеся природой аниона (метилат, ацетат) и числом молекул кристаллизационной воды? Возражение вызывает и вывод авторов [41-42] об ионной природе соединений, поскольку значения молярной электропроводности их 0,001 М растворов в ДМСО (7,3 и 11,6 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ соответственно) значительно ниже, чем для электролитов типа 1 : 1 (97-110 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ [43]). Неоднозначной представляется и интерпретация данных ИК спектроскопии: отнесение частот при 426,2 и 453 см⁻¹ к валентным колебаниям связи С–N, отсутствующей в предлагаемых структурах, а также полос при 574,7 и 526,8 см⁻¹ к $\nu(\text{Co-S})$, тогда как, по мнению большинства исследователей [24-26, 28, 34-35, 39, 44], $\nu(\text{Co-S})$ находятся в области 350-370 см⁻¹.

Смешаннолигандные координационные соединения



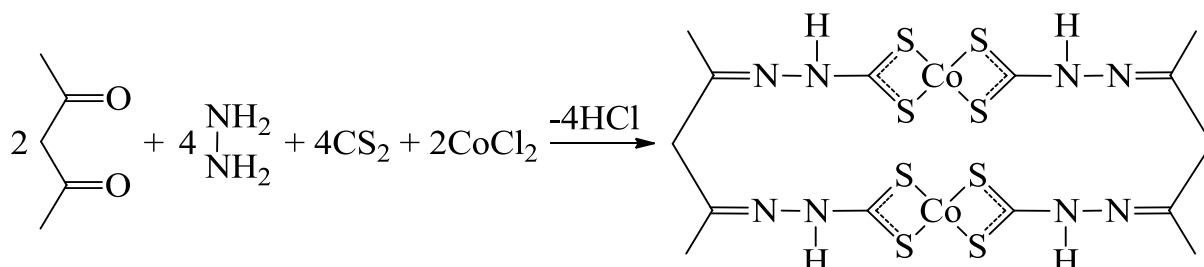
где R = H, CH₃ получены кипячением с обратным холодильником в течение 2 ч водно-этанольных растворов бис(ацетилацетонато)кобальта(II) и соответствующего дитиокарбамата бария [45].

Реакция между CoCl₂ и диацетатодитиокарбаматом аммония (NH₄)₃(Ac₂Dtc) в кислом водном растворе приводит к образованию соединения

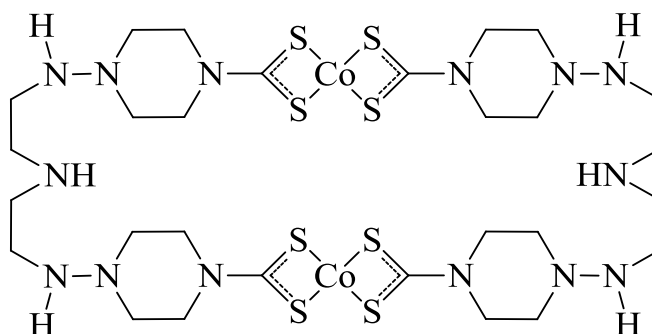


которое в течение нескольких дней на воздухе самопроизвольно окисляется до $[\text{Co}(\text{Ac}_2\text{Dtc})_3]$ [46].

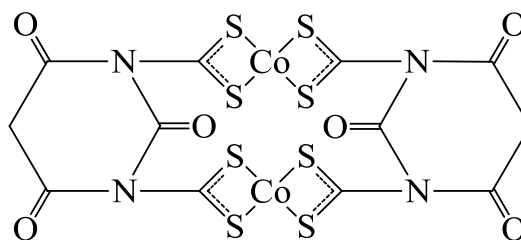
Взаимодействием метанольных растворов ацетилаcetона и гидразингидрата с последующим добавлением сероуглерода, а затем CoCl_2 авторами [47] осуществлен темплатный синтез гомобиядерного комплекса $[\text{Co}_2(\text{HydrDtc})_2]$:



Гомобиядерные комплексы получены также обменным взаимодействием эквимольных количеств метанольных растворов CoCl_2 и соответствующих бис-(дитиокарбаматов) натрия:



выход – 70%, $T_{\text{пл.}} = 211\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Lambda = 17\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ (0,001 М раствор в ДМСО), m/z (I, %): 961 (23) $[\text{M}]^+$, 879 (72), 583 (64), 381 (81), 374 (84) [48];



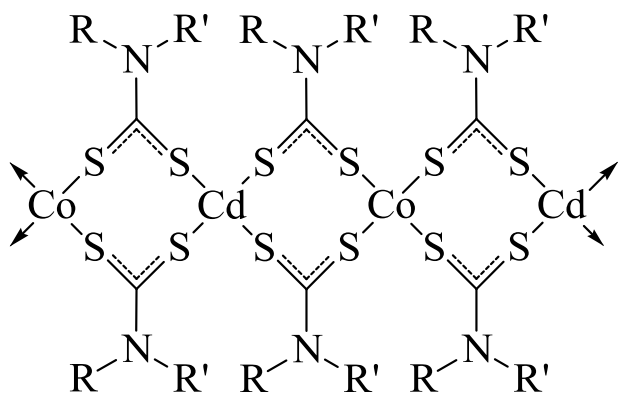
выход – 40%, $T_{\text{пл.}} = 265\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Lambda = 19,6\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ (0,001 М раствор в ДМСО) [31].

Авторы [37] полагают, что продукт реакции обмена между водными растворами нитрата кобальта(II) и 4-бензилпиперазин-1-карбодитиоата калия (1 : 2) также имеет димерное строение $[\text{Co}_2(4\text{-BnPzDtc})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Такое утверждение является весьма дискуссионным, поскольку растворимость комплекса в этаноле, ацетоне, хлороформе и CCl_4 вряд ли может служить весомым аргументом в

пользу его димерного строения, тем более что аналогичные по строению дитиокарбаматного лиганда 4-метил- [24], 4-фенил- [26, 28, 49] и 4-формилпиперазин-1-карбодитиоаты кобальта(II) [30] являются мономерными. В масс-спектрах электронного удара комплексов $[\text{Co}(\text{4-PhPipDtc})_2]$ и $[\text{Co}(\text{4-PhPzDtc})_2]$ зафиксированы пики молекулярных ионов, а фрагментация протекает с отщеплением CoS^+ и образованием соответствующих тиураммонисульфидов, этандитиоамидов и тиомочевин [49].

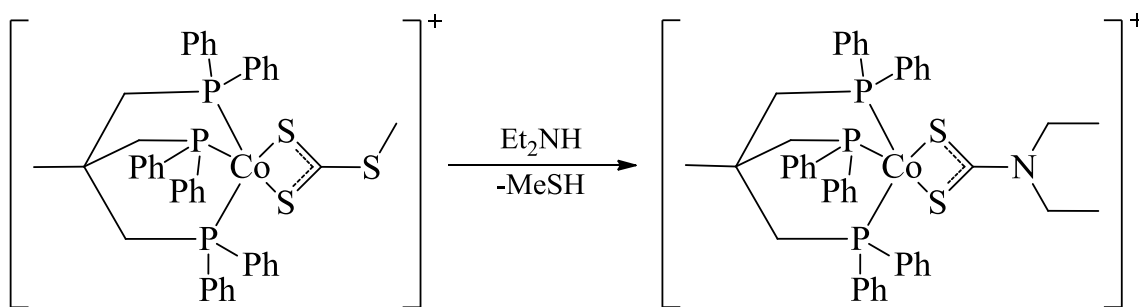
По данным [44, 50] при взаимодействии водных растворов CoCl_2 с такими бис(дитиокарбаматами) как 1,4-пиперазин-, этилен- или гексаметиленбис(дитиокарбамат) натрия образуются координационные полимеры с мольным соотношением кобальт : бис(дитиокарбамат) равным 1 : 1.

Полимерное строение имеют и биметаллические комплексы $[\text{CdCo}(\text{RR}'\text{Dtc})_4]$



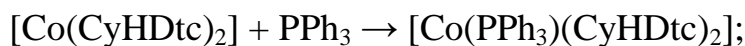
где $\text{R} = \text{R}' = \text{Et}$, $\text{R}, \text{R}' = \text{Pip}$ [51]. Они были получены в результате последовательного добавления к растворам соответствующих дитиокарбаматов натрия в смеси ацетон : вода (4 : 1) растворов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, а затем $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Мольное соотношение $\text{Na}(\text{RR}'\text{Dtc}) : \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ составляло 4 : 1 : 1. Аналогично были синтезированы соединения $[\text{ZnCo}(\text{RR}'\text{Dtc})_4]$, где $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Cy}$ [52].

Принимая во внимание, что меркаптид является хорошо уходящей группой в реакциях нуклеофильного замещения вторичными аминами, авторы [53] осуществили синтез смешаннолигандного дитиокарбаматного комплекса кобальта(II) $[\text{Co}(\text{L})(\text{Et}_2\text{Dtc})][\text{BPh}_4] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, где $\text{L} = 1,1,1$ -трис(дифенилфосфинометил)этан, взаимодействием соединения $[\text{Co}(\text{L})(\text{S}_2\text{CSCCH}_3)][\text{BPh}_4] \cdot 1,5\text{Thf}$ (Thf – тетрагидрофуран) с диэтиламином в CH_2Cl_2 :

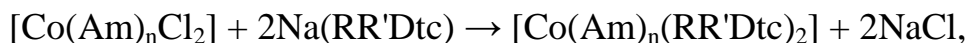


Следует отметить, что устойчивость дитиокарбаматов кобальта(II) повышается при образовании аддуктов с основаниями [54]. Смешаннолигандные комплексы дитиокарбаматов кобальта(II) с основаниями получены двумя методами:

1) кипячением с обратным холодильником в течение 3 ч эквимольных количеств бис(N-циклогексилдитиокарбамато)кобальта(II) и трифенилфосфина в тетрагидрофуране [38]



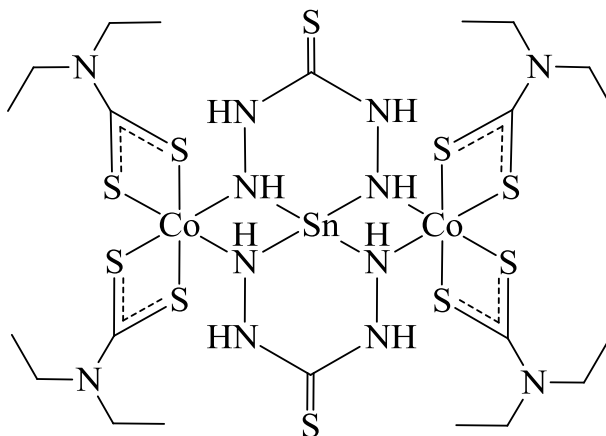
2) реакциями обмена



где Am = пиридин (Py), $n = 2$, $R = R' = \text{Et}$, Ph, растворитель – метанол [55];

Am = 1,10-фенантролин (Phen), 2,2'-бипиридин (bpy), $n = 1$, $R = R' = \text{Et}$, растворитель – вода [54].

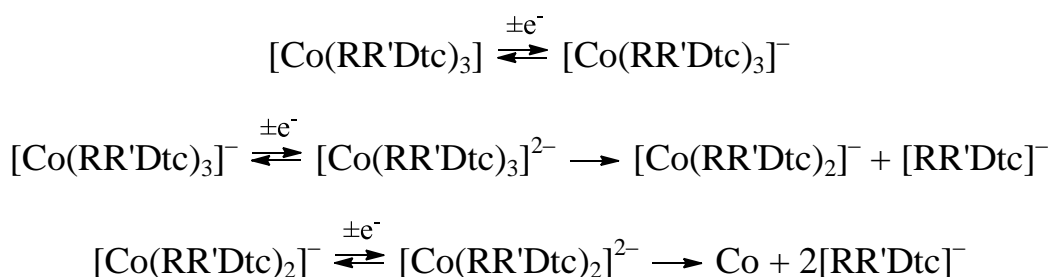
По аналогии с реакцией 2) взаимодействием стехиометрических количеств $\text{Sn}(\text{Tch})_2(\text{CoCl}_2)_2$ (H_2Tch – тиокарбогидразид) и $\text{Na}(\text{Et}_2\text{Dtc})$ в метаноле синтезирован разнометалльный трехъядерный комплекс [56]



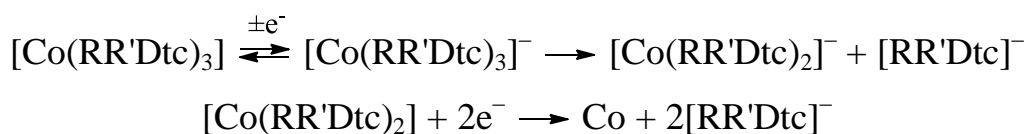
Дитиокарбаматы кобальта(II) в твердом состоянии устойчивы на воздухе в течение длительного периода. Они нерастворимы в воде, плохо растворимы в

ацетоне, метаноле, этаноле, бензоле, диоксане, CCl_4 , хлороформе, лучше – в нитробензоле, диметилформамиде (ДМФА), ДМСО. Большинство дитиокарбаматов кобальта(II) окрашено в зеленый цвет. Низкие значения молярной электропроводности 0,001 М растворов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ в нитробензоле (0,25-0,40 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [34, 39]), ДМФА (0,2-1,7 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [21] и ДМСО (17 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [30]) указывают на то, что они относятся к неэлектролитам.

Различные комплексные частицы, такие как $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^-$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]^-$ и др., обнаружены в процессе электрохимического восстановления $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ [8, 57-62]. Их образование сильно зависит от природы RR' -групп, растворителя и электродов. Так, на ртутном капельном электроде в ДМФА дитиокарбаматы кобальта(III) восстанавливаются постадийно с переносом трех электронов:

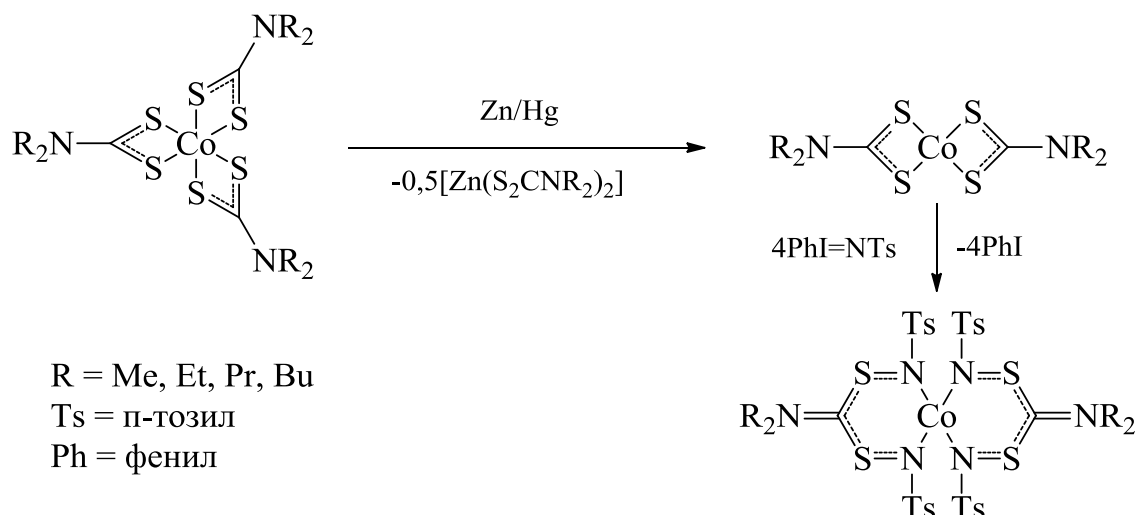


Первые одноэлектронные стадии восстановления являются обратимыми. Обратимость $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]/[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^-$ в ацетоне зависит от RR' -групп, тогда как в CH_2Cl_2 эта стадия практически необратима как на ртутном, так и на платиновом электродах. Авторы [57] полагают, что химическая необратимость связана не с заменой растворителя или дитиокарбаматного лиганда, а определяется относительной устойчивостью $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^-$ в различных растворителях. В отличие от ДМФА, в CH_2Cl_2 и других растворителях после первой одноэлектронной стадии восстановления следует вторая двухэлектронная:



Восстановление $[\text{Co}(\text{R}_2\text{Dtc})_3]$ до $[\text{Co}(\text{R}_2\text{Dtc})_2]$ косвенно подтверждено исследованием образования комплексов $[\text{Co}\{\text{TsNSC}(\text{NR}_2)\text{SNTs}\}_2]$, где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$; $\text{Ts} = \text{п-тозил}$ [63]. Реакция происходила только после предварительного

восстановления $[\text{Co}(\text{R}_2\text{Dtc})_3]$ цинковой амальгамой:



Строение $[\text{Co}\{\text{TsNSC}(\text{NEt}_2)\text{SNTs}\}_2]$ установлено методом РСА.

Ввиду практически полного отсутствия рентгеноструктурных исследований дитиокарбаматных комплексов кобальта(II), для решения вопроса об их электронном и геометрическом строении используют данные ИК, электронной, ЯМР, ЭПР спектроскопии и магнетохимии. К настоящему времени получить монокристаллы и провести прямое определение структуры методом РСА удалось только для двух смешаннолигандных дитиокарбаматных комплексов кобальта(II): $[\text{Co}(\text{L})(\text{Et}_2\text{Dtc})]$ (рис.1.1) и $[\text{Co}(\text{L})(\text{PyrDtc})]$, где L – трис(3,5-дифенилпиразолил)борат [64].

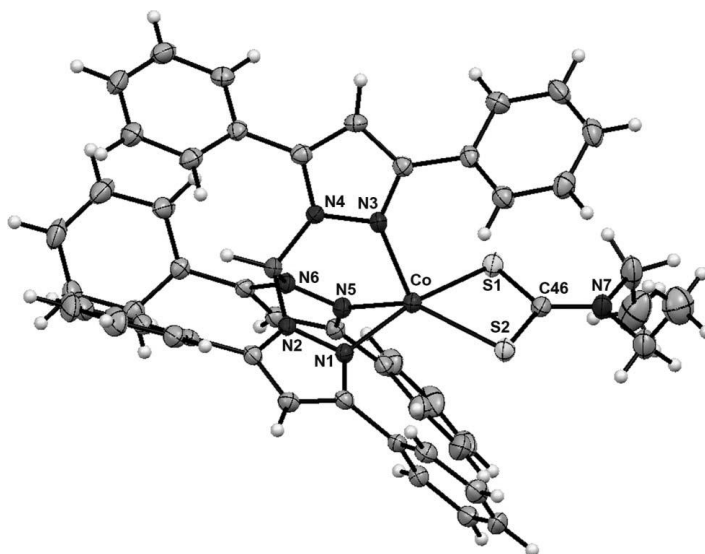


Рис. 1.1. Кристаллическая структура $[\text{Co}(\text{L})(\text{Et}_2\text{Dtc})]$

Эти соединения, а также $[\text{Co}(\text{L})(\text{Bn}_2\text{Dtc})]$, были получены с выходами 63-69% взаимодействием эквимольных количеств $[\text{Co}(\text{L})\text{Br}]$ и соответствующих

дитиокарбаматов натрия в CH_2Cl_2 в течение 3 ч. Их геометрическое строение является промежуточным между квадратно-пирамидальным и тригонально-бипирамидальным. Дитиокарбаматные лиганды координированы бидентатно асимметрично: длины связей Co-S1 и Co-S2 в $[\text{Co}(\text{L})(\text{Et}_2\text{Dtc})]$ равны 2,4267(8) и 2,3891(8) Å, а в $[\text{Co}(\text{L})(\text{PyrrDtc})]$ – 2,3676(10) и 2,4461(10) Å соответственно.

Моно- и бидентатно (симметрично или асимметрично) координированные дитиокарбаматные лиганды можно различить по числу полос поглощения в ИК спектрах соединений в области $1000 \pm 70 \text{ см}^{-1}$, где наблюдаются валентные колебания $\text{C}=\text{S}$. Присутствие только одной полосы в этой области свидетельствует о бидентатной симметричной координации, а при монодентатной она расщепляется на две с разницей, превышающей 20 см^{-1} . Для бидентатно асимметрично связанных групп разница меньше 20 см^{-1} . Этот диагностический критерий впервые предложен авторами [65] и всесторонне проанализирован в работах [66-69]. Несмотря на некоторую ограниченность, он и в настоящее время является весьма популярным и часто используется для определения способа связывания дитиокарбаматных лигандов. Для большинства дитиокарбаматных комплексов кобальта(II) в области $955\text{-}1010 \text{ см}^{-1}$ наблюдается одна полоса поглощения, что указывает на симметричную координацию. Асимметричное бидентатное связывание встречается значительно реже. Оно имеет место для упомянутых выше соединений $[\text{Co}(\text{L})(\text{RR}'\text{Dtc})]$ [64], а также для цвиттер-ионного комплекса $[\text{Co}(\text{4-MePzDtcH})_2(\text{ClO}_4)_2]$, в ИК спектре которого наблюдаются две полосы поглощения при 1013 и 995 см^{-1} [40]. Таким образом, во всех соединениях кобальта(II) дитиокарбаматные группы координированы бидентатно (симметрично или асимметрично), за исключением комплекса $[\text{Co}(\text{PipDtcPip})\text{Cl}]$, где PipDtcPip – пентаметилендитиокарбамат пиперидиния, в котором, как полагают авторы [70], лиганд координирован тридентатно через два атома серы дитиокарбаматной группы и пиперидиниевый азот, хотя такой способ координации маловероятен и нуждается в дополнительном подтверждении.

Информативными для определения электронных и структурных характеристик дитиокарбаматных комплексов являются еще две области в ИК спектрах:

- 1450-1550 см^{-1} , связанная с “тиоуроидной” полосой и обусловленная главным образом $\nu(\text{C}-\text{N})$ группы $\text{S}_2\text{C}-\text{NRR}'$;
- 350-370 см^{-1} , где наблюдаются $\nu(\text{Co}-\text{S})$.

“Тиюуроидная” полоса в дитиокарбаматных комплексах кобальта(II) смещена в высокочастотную область по сравнению со свободными лигандами и в зависимости от заместителя проявляется при 1423-1617 см^{-1} . Она занимает промежуточное положение между $\nu(\text{C}-\text{N})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$, что указывает на частично двойной характер связи между атомами углерода и азота.

Для дитиокарбаматных комплексов кобальта(II) известны различная стереохимия и спиновое состояние комплексообразователя ($S = 1/2$ и $S = 3/2$). Данные по геометрическому строению, магнитным и спектральным свойствам дитиокарбаматов кобальта(II) обобщены в табл. А1. Из нее видно, что эффективные магнитные моменты большинства соединений при комнатной температуре лежат в пределах 2,0-2,5 М.Б. Это соответствует одному неспаренному электрону для низкоспиновых комплексов кобальта(II) ($S = 1/2$) и плоскоквадратному стереохимическому окружению комплексообразователя. Косвенным подтверждением такого строения координационного полиэдра кобальта(II) являются данные электронной спектроскопии (табл. А1).

Более надежная информация, указывающая на искаженную плоскоквадратную геометрию координационного узла CoS_4 , получена из немногочисленных спектров ЭПР [25, 34]. Из анизотропных спектров ЭПР 2-, 3- и 4-метилпиперидинкарбодитиоатов кобальта(II) [25] при 135 К получены три значения g , наибольшее из которых g_{xx} (2,127-2,130), а наименьшее g_{zz} (1,979), что хорошо согласуется с данными ЭПР для дитиоацетилацетонатов кобальта(II) [71], плоскоквадратное строение которых установлено однозначно. Спектр ЭПР поликристаллического образца гексаметилендитиокарбамата кобальта(II) анизотропен как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота [34]. Небольшая разница в величинах g возникает из-за образования слабой аксиальной связи $\text{Co}-\text{S}$, а низкая величина $g_{||}$ (1,5262) обусловлена смешиванием $4s$ - и $3d_z^2$ -орбиталей и межмолекулярным взаимодействием кобальт-сера. Отсутствие

в спектре супер-сверхтонкой структуры позволяет предположить, что неспаренный электрон находится на d_z^2 -орбитали.

Обращает на себя внимание заметное различие в интерпретации геометрического строения 4-замещенных пиперазинкарбодитиоатов кобальта(II). Несмотря на достаточно близкие магнитные и спектральные характеристики этих комплексов (табл. A1), одни авторы [24, 26, 28] приписывают им плоскоквадратное строение, а другие – димерное квадратно-пирамидальное [37] или октаэдрическое [36]:



Существенно заниженные эффективные магнитные моменты $[\text{Co}_2(4\text{-PhPzDtc})_4]$, $[\text{Co}_2(4\text{-NO}_2\text{PhPzDtc})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}_2(4\text{-FPhPzDtc})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с чисто спиновым значением (3,87 М.Б.), авторы [36] объясняют сильным антиферромагнитным взаимодействием в октаэдрических димерных комплексах. Дополнительным аргументом в пользу димерного квадратно-пирамидального строения $[\text{Co}_2(\text{BnPzDtc})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ авторы [37] считают его растворимость в этаноле, ацетоне, хлороформе и CCl_4 . Очевидно, что этого недостаточно, и предлагаемое димерное квадратно-пирамидальное и октаэдрическое строение вышеуказанных комплексов нуждается в дополнительном подтверждении. Более реалистичным представляется их мономерное плоскоквадратное строение в соответствии с данными [36-37].

Смешаннолигандные комплексы дитиокарбаматов кобальта(II) с основаниями (табл. A1) являются высокоспиновыми и имеют октаэдрическую конфигурацию. В литературе [22, 30-31, 33, 48] имеются немногочисленные сведения о высокоспиновых дитиокарбаматах кобальта(II), для которых, исходя из спектральных данных и эффективных магнитных моментов (табл. A1), предложено тетраэдрическое строение, в том числе и для комплексов $[\text{Co}(\text{SucDtc})_2]$, $[\text{Co}(\text{PhtDtc})_2]$, $[\text{Co}(\text{PyrtrioneDtc})_2]$ и $[\text{Co}_2(\text{bisPyrtrioneDtc})_2]$, эффективные маг-

нитные моменты которых ниже чисто спинового значения (3,87 М.Б.).

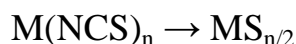
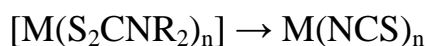
Особый интерес представляют два цвиттер-ионных комплекса $[\text{Co}(\text{4-MePzDtcH})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Co}(\text{4-MePzDtcH})_2\text{Br}_2]$. Значения их магнитных моментов при комнатной температуре (3,56 и 3,89 М.Б. соответственно) лежат между ожидаемыми для тетраэдрических ($S = 3/2$) и плоскочватратных ($S = 1/2$) комплексов кобальта(II) [28]. Уменьшение магнитных моментов этих соединений с понижением температуры, по мнению авторов [28], указывает на наличие равновесия: плоский квадрат \rightleftharpoons тетраэдр. Такой феномен для комплексов кобальта(II), в отличие от трис(дитиокарбаматов)железа(III) [72], встречается редко.

В литературе значительное внимание уделяется исследованию не только магнитных и спектральных свойств дитиокарбаматных комплексов кобальта(II), но и их термической устойчивости [21, 25-27, 29-30, 35-37, 39, 41-42, 44-45, 47-48, 52, 55]. Термодеструкция большинства соединений происходит выше 150 °С, за исключением кристаллогидратов, для которых потеря кристаллизационной воды начинается при более низких температурах [25-27, 36-37, 41-42, 44]. Термолиз на воздухе подобен разложению в инертной среде и приводит к образованию CoS [29-30, 35-36, 39, 48, 55], Co_2S_3 [27], CoS_2 [21] или $\text{CoS}_{2,5}$ [26, 44]. По мнению авторов [39], разложение N-(о-, м-, п-хлорофенил)дитиокарбаматов кобальта(II) протекает последовательно: вначале образуется $\text{Co}(\text{SCN})_2$, а затем – CoS , хотя эти две ступени неразличимы на кривых ТГ. Образование тиоцианатов кобальта(II) в виде устойчивых продуктов термолиза зафиксировано в работах [36-37]. Авторы [27] считают, что в среде азота дитиокарбаматные комплексы с бидентатной координацией разлагаются в две ступени с образованием $\text{Co}(\text{SCN})_2$ в качестве интермедиата, а с монодентатной – в одну. Конечными продуктами термолиза дитиокарбаматных комплексов кобальта(II) в воздушной среде являются Co_3O_4 [21, 27, 29, 39], Co_2O_3 [27], CoO [25, 41, 44] или металлический кобальт [35, 42, 47].

В литературе мало работ по определению кинетических и термодинамических параметров отдельных стадий термолиза дитиокарбаматов кобальта(II) [35, 39, 52]. Так, например, для первой ступени $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2] \rightarrow \text{CoS}$

они составляют: $E_a = 137,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $n = 0,77$, $\Delta H = 133,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta G = 158,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta S = -45,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [35].

Несмотря на некоторые отличия в идентификации промежуточных и конечных продуктов термического разложения дитиокарбаматов кобальта(II), можно считать, что термодеструкция $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ в основном протекает в соответствии с общей схемой термолиза дитиокарбаматов металлов [11]:

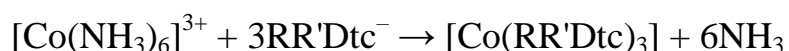


1.2. Синтез, свойства и реакционная способность дитиокарбаматов кобальта(III)

Хотя первые из известных дитиокарбаматов кобальта(III) получены еще в начале XX века, тем не менее, интерес к исследованию свойств и реакционной способности этих соединений не ослабевает и в настоящее время, о чем свидетельствуют многочисленные публикации о них.

Самым распространенным методом получения $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ является реакция взаимодействия солей кобальта(II) с дитиокарбаматами щелочных металлов или аммония в водной или водно-спиртовой среде с последующей перекристаллизацией образовавшихся продуктов из органических растворителей [28, 73-87]. Обычно синтез осуществляют на воздухе, иногда в реакционную смесь добавляют H_2O_2 [82, 88]. Значительно реже вместо дитиокарбаматов щелочных металлов используют соединения *p*- или *d*-элементов, например, $\text{P}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3$ [89] или $[\text{Zn}(\text{EtPhDtc})_2]$ [90]. Дитиокарбаматы кобальта(III) можно синтезировать и взаимодействием солей кобальта(II) с тиурамдисульфидами [91-94].

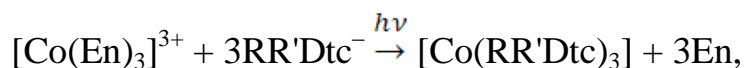
В ряде работ [95-96] дитиокарбаматы кобальта(III) получены по реакции:



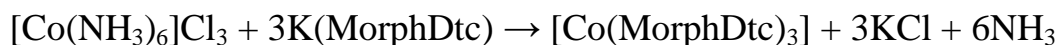
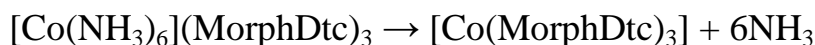
Примечательно, что $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ реагирует с диацетатодитиокарбаматом натрия $\text{Na}_3(\text{Ac}_2\text{Dtc})$ с образованием анионного комплекса кобальта(III) $[\text{Co}_2(\text{Ac}_2\text{Dtc})_5]^{6-}$ [97], тогда как аналогичная реакция между CoCl_2 и

$(\text{NH}_4)_3(\text{Ac}_2\text{Dtc})$ приводит к образованию биядерного комплекса кобальта(II) $[\text{Co}_2(\text{Ac}_2\text{Dtc})_5]^-$, легко окисляющегося до $[\text{Co}(\text{Ac}_2\text{Dtc})_3]$ [46].

Большой интерес представляет исследование механизма образования дитиокарбаматов кобальта(III). Так, авторами [98-99] установлено, что в водном растворе квантовый выход фотохимической реакции:

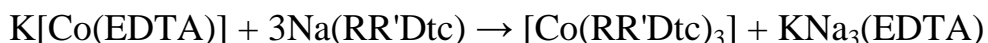


где En – этилендиамин, $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ зависит от длины волны используемого света, концентраций лиганда и комплекса. Для объяснения необычно высокого квантового выхода предложен цепной механизм реакции, включающий образование комплексных частиц кобальта(II), таких как $[\text{Co}(\text{En})_3]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^-$. В то же время кинетическое исследование твердофазных реакций образования трис(морфолин-4-карбодитиоато)кобальта(III) [100]:



показало, что в изотермических условиях первая реакция протекает по межфазному механизму, а вторая – методом неупорядоченного зародышеобразования.

Серия оптически активных комплексов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Bu}, i\text{-Bu}, \text{Bn}, \text{Ph}$; $\text{R} = t\text{-Bu}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{RR}' = \text{Pyr}, \text{Morph}$, получена взаимодействием избытка соответствующего дитиокарбамата натрия с оптически активным $(+)\text{}_{546}\text{-K}[\text{Co}(\text{EDTA})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (EDTA – этилендиаминтетраацетат) в водно-ацетоновой среде [101-103]:



Аналогично реагируют $(+)\text{}_{546}\text{-K}[\text{Co}((-)\text{PDTA})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDTA – 1,2-пропандиаминтетраацетат) и $(+)\text{}_{546}\text{-Na}[\text{Co}(\text{EDDS})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (EDDS – этилендиаминдисулфинат). Абсолютная конфигурация определена по знаку перехода ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}_g$ в спектрах кругового дихроизма растворов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ в хлороформе. Все дитиокарбаматы кобальта(III), синтезированные из $[\text{Co}((-)\text{PDTA})]^-$, имели Δ -конфигурацию, тогда как комплексы, полученные из $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ и $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$, были выделены как в Δ -, так и в Λ -формах в зависимости от заместителей в дитиокарбаматных лигандах. В работах [103-107] детально рас-

смотрена рацемизация $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, которая может протекать по диссоциативному или тригональному твист-механизму. Для $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{Dtc})_3]$ предложен диссоциативный механизм, включающий разрыв одной из связей $\text{Co}-\text{S}$, а для $[\text{Co}(\text{PyrDtc})_3]$ предпочтительнее твист-механизм [105], предполагающий установление равновесия между низко- и высокоспиновыми состояниями комплекса.

Реакция между $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ и оптически чистыми (–) и (+)-N-(α -фенилэтил)-дитиокарбаматами натрия протекает стереоселективно и приводит к образованию соответственно Λ - $[\text{Co}(-)(\text{S}_2\text{CNHCHMePh})_3]$ и Δ - $[\text{Co}(+)(\text{S}_2\text{CNHCHMePh})_3]$ в оптически чистых формах [108]. В неполярных или слабополярных растворителях происходит инверсия, приводящая к одному диастереомеру, который также был выделен в чистой форме.

Строение и свойства дитиокарбаматов кобальта(III) всесторонне исследованы методами ИК [28, 35, 46, 67, 78-88, 95-96, 109-112], ЯМР ^1H [46, 67, 78-79, 81, 83, 86, 88, 95, 106-108, 113-117], ^{13}C [46, 58, 78, 80-81, 83, 95-96, 116-118], ^{15}N [117], ^{59}Co [58, 62, 118-126], ЭПР [127], EXAFS [128], электронной [28, 46, 82-85, 87, 95-96, 108, 112, 119, 127, 129] спектроскопии, масс-спектрометрии [46, 58, 81, 111, 125, 130-133], термического анализа (ДТА, ТГ, калориметрия) [17, 35, 46, 78, 84, 109, 112, 134-136], электрохимии (вольтамперометрия, полярография, электролиз при контролируемом потенциале и др.) [57-62, 79, 88, 125-127, 133, 137-138].

Методом РСА установлено строение $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, где $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ [139], Me [73, 140], Et [74, 141-143], Pr [74], $i\text{-Pr}$ [141], $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ [80], CH_2COOH [46^{*a}], $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ [81], Ph [118], Bn [141]; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Et}$ [144]; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Ph}$ [118]; $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Ph}$ [90, 145]; $\text{RR}' = \text{C}_4\text{H}_4$ [96^b], Pyr [75, 76^c, 141], Morph [77, 109^d, 110^e, 111^f], 4-EtPz [78^g], $\text{C}_4\text{H}_8\text{NC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ [83], аза-15-краун-5 [79]. Каждый комплекс $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ образован тремя практически плоскими дитиокарбаматными лигандами, координированными к кобальту(III) через атомы серы. Координационный полиэдр CoS_6 представляет собой искаженный октаэдр с симметрией, приближающейся к D_3 . Средние величины длин связей $\text{Co}-\text{S}$ рав-

* Сольваты: ^a·7H₂O; ^b·0,5CH₂Cl₂; ^c·2CHCl₃; ^d·CH₃CN; ^e·2C₆H₆; ^f·CH₂Cl₂; ^g·3H₂O.

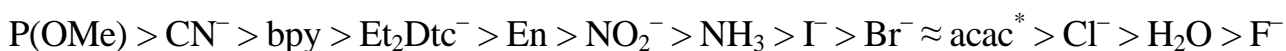
ны 2,270 Å, а углов S–Co–S – 76,46°. Среднестатистические значения длин связей S–C и C–N составляют 1,715 и 1,322 Å, т.е. они являются промежуточными между одинарными и двойными связями. Электронная плотность вокруг иона кобальта(III) в [Co(Me₂Dtc)₃] распределена асферично, линейное соотношение между электронной плотностью в “критической точке” связи и ее длиной служит хорошим индикатором прочности связи [140].

Практически все [Co(RR'Dtc)₃] – низкоспиновые и диамагнитные (основной терм ¹A_{1g}). Только два комплекса: биядерный [Co₂(2-MePz-1,4-Dtc)₃] и цвиттер-ионный [Co(4-MePzDtcH)₃Br₃] имеют при комнатной температуре эффективные магнитные моменты 2,50 и 3,45 М.Б. соответственно, лежащие между нулем для низкоспиновых и 5,8 М.Б. для высокоспиновых октаэдрических комплексов кобальта(III) [28]. Величины μ_{эфф} уменьшаются с понижением температуры. Правдоподобным объяснением такого аномального поведения является соблюдение спин-кроссоверового эффекта, связанного с пересечением низкоспинового ¹A_{1g}- и высокоспинового ⁵T_{2g}-термов.

Константы устойчивости диалкилдитиокарбаматов кобальта(III) в этаноле уменьшаются в ряду: Et > *i*-Pr > *n*-Pr > Me [74]. Исследования [Co(RR'Dtc)₃] методами ¹³C ЯМР спектроскопии в растворе и в твердом состоянии, а также ⁵⁹Co ЯМР спектроскопии в растворе показали, что сила поля лигандов увеличивается в ряду: Me₂ < Me, Ph < Ph₂ [58, 118]. Химические сдвиги в ⁵⁹Co ЯМР спектрах были также использованы для сравнения силы поля лигандов дитиокарбаматов и их селенсодержащих аналогов и на основании полученных результатов предложен следующий ряд [122]:



Разместив лиганды в порядке возрастания магнитного экранирования ядра кобальта(III), авторы [146] получили магнетохимическую серию, очень близкую к ряду силы поля лигандов:

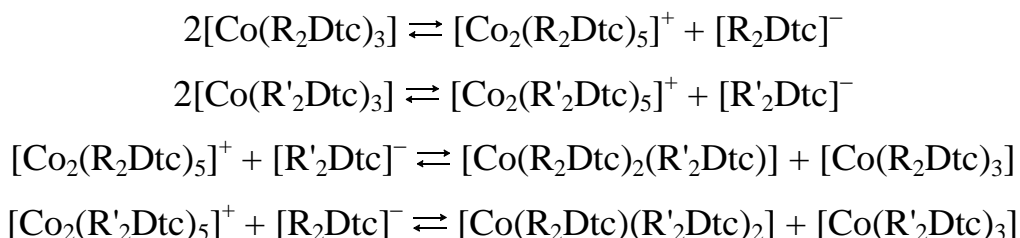


Исследование температурной зависимости ПМР спектров [Co(RR'Dtc)₃]

* ацетилацетонат

[86, 114-115, 117] указывает на заторможенное вращение вокруг связи C–N с величиной барьера вращения 60-85 кДж·моль⁻¹, зависящей от природы заместителей RR'. В работе [147] установлена линейная зависимость между химическими сдвигами протонов метиленовых групп в ПМР спектрах ряда симметрично координированных диэтилдитиокарбаматов и $\nu(\text{C–N})$ в их ИК спектрах. Найденная корреляция может быть использована для распознавания симметричного и асимметричного координирования дитиокарбаматных лигандов.

Метод ЯМР спектроскопии оказался очень полезным для исследования реакций лигандного обмена [58, 107, 113-114]. Установлено, что дитиокарбаматы кобальта(III), в отличие от дитиокарбаматов железа(III), никеля(II), ртути(II) и др., чрезвычайно устойчивы к реакциям обмена и замещения. Тем не менее, с помощью методов ⁵⁹Co ЯМР спектроскопии, электрохимии и масс-спектрометрии авторы [58] убедительно продемонстрировали, что при нагревании твердых [Co(R₂Dtc)₃] и [Co(R'₂Dtc)₃], а также их растворов в инертных органических растворителях дитиокарбаматы кобальта(III) подвергаются лигандному обмену с образованием [Co(R₂Dtc)₂(R'₂Dtc)] и [Co(R₂Dtc)(R'₂Dtc)₂] и предложили следующий механизм их образования:



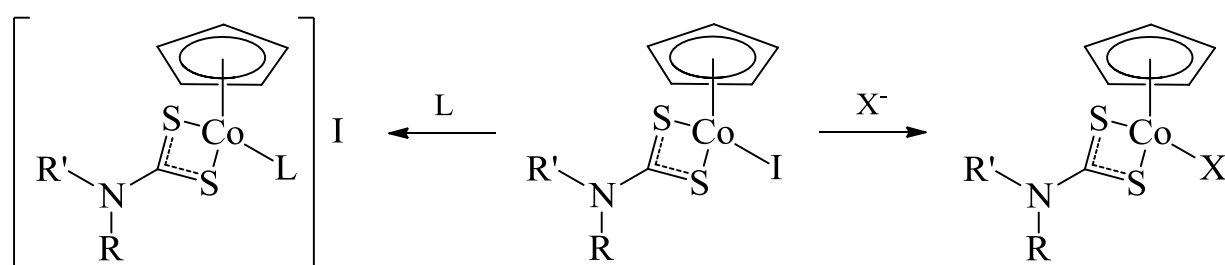
Осуществлен синтез смешаннолигандных комплексов [Co(L)(Me₂Dtc)₂], где L⁻ = Bn₂Dtc⁻, Cy₂Dtc⁻, PrOCS₂⁻, ацетилацетонат, дитиоацетилацетонат [87], в соответствии со схемой:



К настоящему времени получен и всесторонне исследован широкий ряд смешаннолигандных комплексов дитиокарбаматов кобальта(III) с различными фосфинами, фосфонитами, фосфинитами или фосфитами [137, 148-160], аминами [161-165], 1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом [166-170], имидазолами [164], дитиооксидами [171], биуретом (bi) [172], нитрозилом [173-177], цик-

лопентадиенилом (Cp) [178-180]. Строение многих из них установлено методом РСА [137, 148-156, 158-161, 164-165, 173, 175-176, 178]. Методы синтеза этих соединений весьма разнообразны. Так, например, комплексы $[\text{Co}(\text{NO})(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ получены добавлением дитиокарбаматов натрия к охлажденному насыщенному раствору $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в метаноле при интенсивном продувании NO [174, 177] или взаимодействием $[\text{Co}(\text{NO})(\text{En})_2](\text{ClO}_4)_2$ с дитиокарбаматами натрия [173, 176]. Реакция стехиометрических количеств $\text{K}[\text{Co}(\text{bi})_2]$ и $\text{RR}'\text{Dtc}^-$ при 0 °C приводит к образованию $[\text{Co}(\text{bi})_2(\text{RR}'\text{Dtc})]^{2-}$, а при комнатной температуре – $[\text{Co}(\text{bi})(\text{RR}'\text{Dtc})_2]^-$ [172]. Для синтеза соединений $[\text{Co}(\text{L})(\text{RR}'\text{Dtc})](\text{ClO}_4)_2$, где L = 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан, через реакционную смесь эквимольных количеств $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, L и $\text{Na}(\text{RR}'\text{Dtc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ продувают воздух [166-168].

Взаимодействием $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ с тиурамдисульфидами синтезированы комплексы $[\text{CpCo}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$, в которых дитиокарбаматные лиганды проявляют разную дентатность [178]. В результате реакции между дитиокарбаматами натрия и $[\text{CpCo}(\text{L})\text{I}_2]$ образуются $[\text{CpCo}(\text{L})(\text{RR}'\text{Dtc})_2]\text{I}$, где L = третичные фосфины, фосфиты, стибины, органические изоцианидные лиганды, и $[\text{CpCo}(\text{I})(\text{RR}'\text{Dtc})]$, где L = CO [179]. Последний был использован как прекурсор для синтеза широкого ряда циклопентадиенильных комплексов кобальта(III) с дитиокарбаматами [178-180] по схеме:

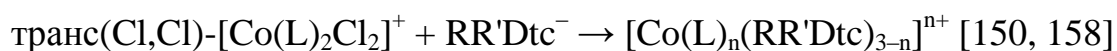
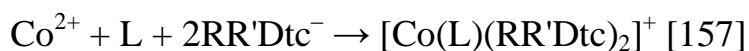


Комплексы $[\text{Co}(\text{L})(\text{RR}'\text{Dtc})_2]^+$, где L = бидентатные диамины, дитиооксамины, аминоимидазолы и 2,2'-бис(4,5-диметилимидазол), получены взаимодействием $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5][\text{BF}_4]$ и соответствующего L [162-164, 171]. Аналогично синтезированы комплексы $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{RR}'\text{Dtc})_2]^+$, где L = монодентатные имидазолы. Реакция между $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, этилендиамином и Me_4Tds дает в качестве основного продукта $[\text{Co}(\text{En})_2(\text{Me}_2\text{Dtc})](\text{ClO}_4)_2$ (85%) и только в небольшом количестве $[\text{Co}(\text{En})(\text{Me}_2\text{Dtc})_2]\text{ClO}_4$ (5%) [161]. Выход последнего увеличивается

до 73% при добавлении в реакционную смесь диметилдитиокарбамата натрия. Комплексы $[\text{Co}(\text{L})\{(\text{HOEt})_2\text{Dtc}\}_2]^+$, где $\text{L} = \text{En}$, N,N -диэтил-1,2-этандиамина, образуются в результате замещения карбоната в $[\text{Co}(\text{L})(\text{CO}_3)_2]^-$ или этилендиамина в $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$ на гидроксиэтилдитиокарбамат [165].

Окислением солей кобальта(II) тиурамдисульфидами в присутствии соответствующих L получено большое число смешаннолигандных комплексов дитиокарбаматов кобальта(III) с P -донорными лигандами [137, 148-149, 151-156, 160, 181]. С монодентатными фосфинами и фосфитами образуются комплексы $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{RR}'\text{Dtc})_2]^+$ и $[\text{Co}(\text{L})_4(\text{RR}'\text{Dtc})]^{2+}$, а с бидентатными – $[\text{Co}(\text{L})(\text{RR}'\text{Dtc})_2]^+$ или $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{RR}'\text{Dtc})_2]^{2+}$. Наиболее интересным представляется соединение $[\text{Co}(\text{L})(\text{Me}_2\text{Dtc})_2](\text{ClO}_4)_3$, полученное взаимодействием тетраметилтиурамдисульфида с метанольными растворами CoCl_2 и 4,6-дифенил-4,6-дифосфанонан-1,9-диамина в виде *rac*(P)- и *meso*(P)-изомеров [149]. В этом комплексе дважды протонированный L координирован бидентатно через атомы фосфора, а в побочном продукте синтеза $[\text{Co}\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)\}(\text{Me}_2\text{Dtc})_2]^+$ координация лиганда осуществляется через атомы фосфора и азота.

Смешаннолигандные комплексы $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с бидентатными P,P -, P,N - и P,S -донорными лигандами получены и альтернативными методами:

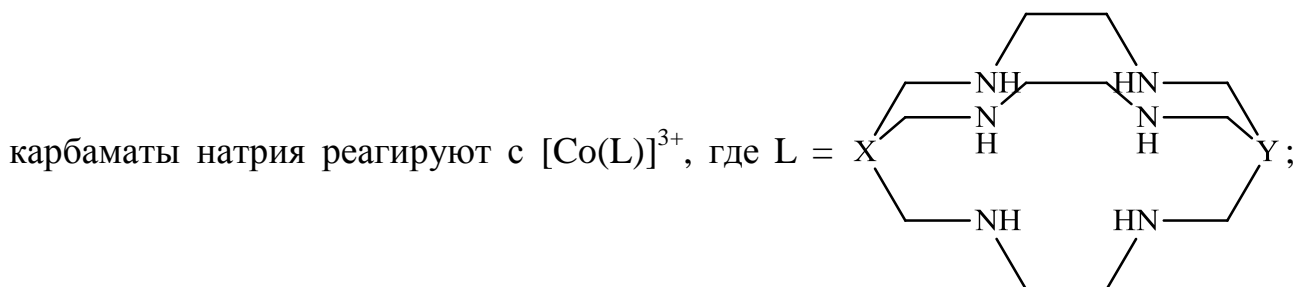


Примечательно, что реакция между $[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]\text{PF}_6$, где $\text{L} = \text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SR}$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et), и диметилдитиокарбаматом натрия приводит к образованию не только *транс*(P,S)- $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{Me}_2\text{Dtc})](\text{PF}_6)_2$ и $[\text{Co}(\text{L})(\text{Me}_2\text{Dtc})_2]\text{PF}_6$, но и координационных соединений $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{Me}_2\text{Dtc})_2]\text{PF}_6$, в которых лиганды координированы монодентатно через атомы фосфора [150].

В результате электрохимических исследований $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ и их смешаннолигандных комплексов с P - и N -донорными лигандами найдено линейное соотношение между разностью потенциалов $\Delta E = E_{1/2}(\text{ox}) - E_{1/2}(\text{red})$ и энергией первого $d-d$ -перехода [182]. Эта корреляция позволяет получать важную ин-

формацию не только об энергиях несвязывающих π_d - и разрыхляющих σ_d^* -молекулярных орбиталей, но и величинах σ - или π -взаимодействий между лигандами и центральным атомом.

Следует отметить, что дитиокарбаматы не всегда могут вытеснять из внутренней координационной сферы другие лиганды. Так, например, дитио-



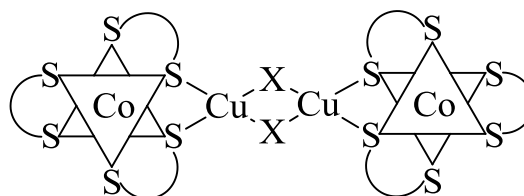
Одновременно смешаннолигандные и разнометалльные координационные соединения $[\text{Co}(\text{L})(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]_2[\text{MCl}_4]$, где $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{L} = 1,2$ -бис(дифенилфосфино)этан, получены по реакции:



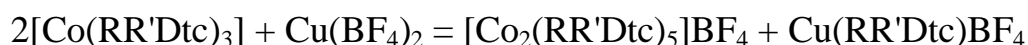
Замена M на Zn приводит к образованию соединения с таким же катионом, а вместо ожидаемого $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ образуется необычный анион $[\text{Cl}_3\text{ZnO}(\text{L})\text{OZnCl}_3]^{2-}$ [186].

Синтезировано также достаточно большое количество многоядерных дитиокарбаматных комплексов кобальта(III), в том числе и гетеробиметаллических. Строение большинства из них установлено методом РСА [87, 124, 181, 187-191]. Редокс-активные биядерные криптанды кобальта(III) получены методом металл-ориентированной самосборки из дитиокарбаматных лигандов на основе вторичных диаминов, в которых аминогруппы разделены полиэфирными или амидными спейсерами [192]. В результате нуклеофильной атаки диэтиламинном атомов углерода тиоксантогенатных групп в $[\text{Co}(\text{SEt})(\text{S}_2\text{CSEt})_2]$ синтезированы как смешаннолигандный моноядерный $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CSEt})(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]$, так и

биядерные комплексы $[\text{Co}_2(\text{SEt})_2(\text{S}_2\text{CSEt})_n(\text{Et}_2\text{Dtc})_{4-n}]$ ($n = 1-3$) с мостиковыми этилмеркаптидными группами [187]. Во время двукратной перекристаллизации транс- $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_2\{\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}\}_2]\text{PF}_6$ из $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$, а затем из $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ происходит диссоциация одного из лигандов $\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}$ и образование биядерного комплекса $[\text{Co}_2\{\mu(\text{S})\text{-Me}_2\text{Dtc}\}_2(\text{MeDtc})_2\{\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}\}_2](\text{PF}_6)_2$ [181]. Реакцией между $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4]$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RR}'\text{Dtc}^-$ получены трехъядерные комплексы $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]^+$ [193]. Взаимодействием галогенидов меди(I) с $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ в ацетонитриле получена и структурно охарактеризована серия гетеробиметаллических аддуктов с мольным соотношением CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) : $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ равным 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 и 5 : 2 [188-191]. Аддукты типа 1 : 1 представляют собой димеры, в которых два фрагмента $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с противоположной хиральностью соединены между собой мостиками Cu_2X_2 :



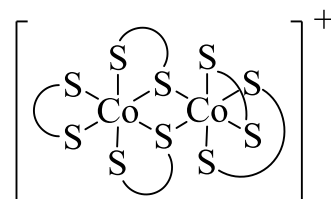
Остальные аддукты являются одно- или трехмерными полимерами, в которых роль мостиков могут выполнять как Cu_2X_2 , так и циклические Cu_3X_3 или centrosymmetric Cu_6I_6 . В отличие от галогенидов меди(I), $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ взаимодействует с $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ по уравнению [194]:



При действии AgBF_4 на $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ получены трехъядерные соединения $[\text{Ag}\{\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3\}_2]\text{BF}_4$, в которых фрагменты $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ координированы к серебру через два атома серы разных дитиокарбаматных лигандов, формируя тетраэдрическую геометрию вокруг серебра(I) [124]. Авторы [124] продемонстрировали, что в этих системах существует определенный баланс между реакциями комплексообразования и окисления ионом серебра(I).

Реакции окисления дитиокарбаматов кобальта(III), а также природа и устойчивость образующихся при этом продуктов привлекают внимание многих исследователей [57, 62, 87, 125-127, 195-198]. Еще в 1974 г. в работе [195] было

показано, что при взаимодействии $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с $\text{BF}_3 \cdot (\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O})$ образуются парамагнитные координационные соединения кобальта(IV) $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]\text{BF}_4$, а по данным [196] – диамагнитные олигомеры кобальта(IV) $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]\text{BF}_4$. В результате этой же реакции авторы [87, 197] синтезировали диамагнитные димеры кобальта(III) $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5]\text{BF}_4$. Строение $[\text{Co}_2(\text{Et}_2\text{Dtc})_5]\text{BF}_4$ было установлено методом PCA [87]. Катион $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5]^+$ можно рассматривать как молекулу $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$, координированную в цис-положении с октаэдрическим фрагментом $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]^+$ противоположной хиральности:

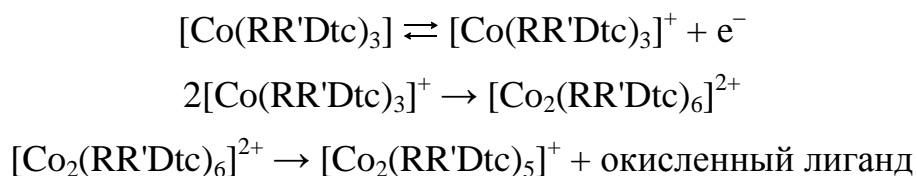


Геометрия фрагмента $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ аналогична найденной для трис(диэтилдитиокарбамато)кобальта(III) [74, 141-143]. Средние длины связей между атомами кобальта и немостиковыми атомами серы в $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]^+$ (2,247 Å) меньше, чем в $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ (2,266 Å), тогда как связи Co–S в мостике длиннее в $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]^+$ (2,333 Å), чем в $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ (2,298 Å). Поскольку строение $[\text{Co}_2(\text{Et}_2\text{Dtc})_5]\text{BF}_4$ установлено однозначно, то возникло сомнение о существовании парамагнитных мономеров кобальта(IV). Более того, спектральные характеристики {ИК, электронные спектры поглощения (ЭСП)} $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5]^+$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$ очень близки, что затрудняет их идентификацию. По утверждению авторов [199], только с помощью магнетохимических и электрохимических (электропроводность, циклическая вольтамперометрия) методов исследования можно различить эти комплексы.

При действии NOPF_6 , NOSbF_6 [62] или $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ [194] на $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ были получены димерные комплексы кобальта(III) $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5]^+$, а при использовании в качестве окислителя $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ – низкоспиновые ($\mu_{\text{эфф}} = 2,22\text{--}2,70$ М.Б.) соединения кобальта(IV) $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]\text{ClO}_4$ [199].

Выяснить причину такого разнообразия мнений удалось в результате всестороннего исследования окисления $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с использованием методов

вольтамперометрии, ЯМР ^{59}Co , ЭПР, электронной (УФ, видимая и ближняя ИК область) спектроскопии и масс-спектрометрии [57, 62, 125-127, 198]. Предложен следующий механизм окисления:



Установлено, что комплексные катионы $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$ устойчивы в течение нескольких часов в разбавленных растворах дихлорметана при низких температурах (233 К) и распадаются при более высоких. Время их жизни зависит от природы RR' -групп, при этом наиболее устойчивы катионы с циклогексильными заместителями. Данные спектроскопии ЭПР показывают, что неспаренный электрон находится преимущественно на металлическом центре и, тем самым, подтверждают формальную степень окисления кобальта +4. Спектры ЭПР катионов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$ в CH_2Cl_2 при температурах ниже 50 К показывают высокую степень анизотропии ($g_{\parallel} \approx 2,65$ и $g_{\perp} \approx 1,90$), согласующуюся с искаженной октаэдрической структурой. Регистрация спектров поглощения в УФ, видимой и ближней ИК областях в течение электрохимического *in situ* окисления $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ в CH_2Cl_2 при 213 К показала, что спектры образующегося $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$ содержат новый набор низкоэнергетических полос умеренной интенсивности при 9600, 13300 и 15500 см^{-1} , которые были интерпретированы как полосы переноса заряда с лиганда на вакантную t_{2g} -орбиталь металла [127].

Комплекс $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$ неустойчив и в результате внутренних редокс-реакций превращается в димер $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5]^+$. Оба комплекса очень чувствительны к природе растворителя. Наибольшая устойчивость наблюдается в дихлорметане. Мономер $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$ крайне неустойчив в ацетоне [57, 62], а димер $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5]^+$ в ацетонитриле распадается по схеме [126]:



Электроокисление раствора $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ в ацетонитриле на платиновых электродах в присутствии света (300-600 нм) вызывает ощутимые фотопотоки, которые, как полагают авторы [200], являются следствием образования

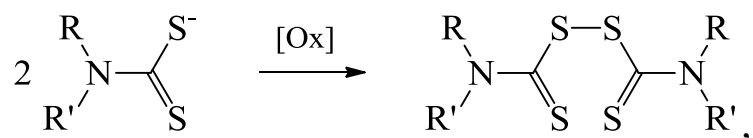
$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3]^+$. Этот катион в темноте подвергается реакции димеризации с образованием $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5]^+$, а при освещении происходит фотофрагментация:



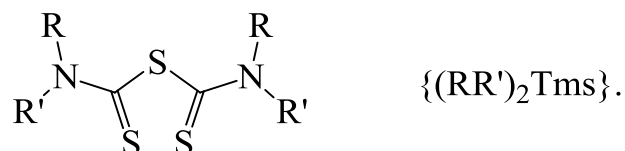
Продукты реакций окисления дитиокарбаматов кобальта(III) химическими окислителями сильно зависят от природы окислителя. Например, после добавления NOBF_4 к раствору $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ в CH_2Cl_2 методом масс-спектрометрии было зафиксировано образование следующих веществ: $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5\text{S}]^+$, $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5\text{S}_2]^+$, $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5]^+$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$ [198]. Следует подчеркнуть, что для препаративного выделения продуктов окисления дитиокарбаматов кобальта(III) применялся достаточно узкий ассортимент окислителей.

1.3. Состав и строение продуктов взаимодействия солей кобальта(II) с тиураммоно- и дисульфидами

Тиурамы выделяются среди лигандов тиолатного типа уникальными комплексообразующими свойствами, которые в значительной степени определяются строением их молекул. Тиурамдисульфиды получают действием различных окислителей на дитиокарбаматы, тиольная группа которых обуславливает их восстановительные свойства:



где R и R' H, алкил, арил, гетероцикл [3]. Если окисление проводить в присутствии цианида калия, то образуются тиураммоносульфиды [4]



Благодаря наличию двух донорных функциональных групп $\text{C}=\text{S}$ тиурамы могут координироваться ионами многих переходных металлов и образовывать катионные или нейтральные комплексы. Тиурамдисульфиды содержат лабильную связь $\text{S}-\text{S}$, определяющую их окислительные свойства, и поэтому для них также характерны редокс-реакции с ионами переменной валентности. В резуль-

тате восстановления тиурамдисульфидов или гомолитического разрыва связи S–S образуются дитиокарбаматные фрагменты, которые в дальнейшем связываются комплексообразователями с образованием соединений разнообразного состава и строения. Поэтому координационная химия тиурамов очень богата и не всегда предсказуема. Возможность взаимодействия ионов металлов с тиурамами и направление реакции во многом определяются соотношением величин редокс-потенциалов систем M^{n+}/M^{m+} (ионы металлов в различных степенях окисления) и тиурамдисульфид/дитиокарбаматный анион. В работах [3, 201] проанализированы и обобщены около ста публикаций, посвященных изучению взаимодействия порошков металлов, их оксидов и солей с тиурамами. Выделяют три основных типа реакций взаимодействия комплексообразователей с тиураммоно- и дисульфидами, в результате которых происходит:

- образование аддуктов;
- восстановление тиурамов и превращение их в дитиокарбаматные и (или) тиокарбоксамидные лиганды;
- окисление тиурамов до дикатионов 3,5-бис(диалкилиминиум)-1,2,4-три-тиолонов.

Такое разделение достаточно условно, поскольку многие описанные в литературе реакции нельзя отнести ни к одному из вышеприведенных типов.

Первое упоминание об исследовании взаимодействия солей кобальта(II) с тиурамами относится к 1950 г. [91]. В этой работе реакцией между Co(II) и Et₄Tds в водно-спиртовой среде был получен [Co(Et₂Dtc)₃], а не комплекс с тиурамом.

Авторы [92], изучавшие взаимодействие солей тяжелых металлов с Me₄Tds в органических растворителях (бензоле, CCl₄, смесях этанол/ацетон и этанол/бензол) показали, что CoCl₂ образует с Me₄Tds непрочный продукт присоединения, который легко разлагается водой до устойчивого диметилдитиокарбамата кобальта. Максимумы полос поглощения наблюдаются при 245, 268 и 323 ($\epsilon = 1,17 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) нм [202]. Эту реакцию предложено использовать для фотометрического [202-203] определения тетраметилтиурамдисульфида в

каучуке, сырых резиновых смесях и вулканизатах.

Показано, что $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ образуется не только при взаимодействии CoCl_2 с Me_4Tds , но и в результате реакции между $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Me_4Tms в этаноле [93]. В присутствии ионов переходных металлов связь C–S в Me_4Tms разрывается и образовавшийся диметилдитиокарбамат-ион связывается комплексообразователем. Выход продуктов почти количественный.

В результате детального спектрофотометрического исследования реакции между $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ и Et_4Tds [94] в смеси вода : циклогексанон : этанол (1 : 2 : 2) показано, что независимо от температуры, продолжительности взаимодействия, pH и соотношения реагирующих компонентов всегда образуется одно и то же соединение. Взаимодействием водных растворов CoCl_2 или $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ с раствором Et_4Tds в ацетоне или этаноле (молярные соотношения реагентов составляли от 2 : 1 до 1 : 2) это соединение было выделено и идентифицировано по данным элементного анализа и температуре плавления (257–259 °C) как $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$. Его образование может происходить как в результате восстановления Et_4Tds до Et_2Dtc^- и окисления кобальта(II) до кобальта(III), так и в результате гомолиза связи S–S в молекуле тиурама. Влияние температуры на вышеуказанную реакцию может служить доказательством справедливости как первого, так и второго взглядов, хотя, по мнению авторов [94], второй более предпочтителен.

Реакцией эквимольных количеств $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ и $(\text{RR}')_2\text{Tds}$, где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$, в дихлорметане, наряду с $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, выделены псевдооктаэдрические комплексы $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$, в которых один дитиокарбаматный лиганд координирован моно-, а второй – бидентатно [178].

Первые аддукты CoCl_2 с тиураммоно- и дисульфидами составов $[\text{Co}(\text{R}_4\text{Tms})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Co}(\text{R}_4\text{Tds})_2\text{Cl}_2]$, где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ [204], *i*-Pr, *i*-Bu [205], были выделены в 1970 г. Их получали взаимодействием эквимольных количеств безводного CoCl_2 , растворенного в абсолютном этаноле, с раствором тиурама в абсолютном этаноле (хлороформе) [204], или реакцией между безводным CoCl_2 и тиурамом (1 : 2) в ацетоне [205]. В последнем случае образующиеся осадки отфильтровывали и обильно промывали водой; при этом, ни о

каком разложении комплексов даже не упоминается. Координационные соединения аналогичного состава $[\text{Co}(\text{Me}_4\text{Tds})_2\text{X}_2]$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{NCS}$, были получены взаимодействием этанольных растворов гидратов солей кобальта(II) с трехкратным избытком Me_4Tds , растворенного в ацетоне [206]. При замене аниона на I^- или ClO_4^- в этих же условиях были выделены соединения $[\text{Co}(\text{Me}_4\text{Tds})_3]\text{X}_2$. К сожалению, авторы [206] только констатируют факт образования продуктов другого состава и не рассматривают причин такого различия. В отличие от данных [204], взаимодействием эквимольных количеств $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Me_4Tms [207-208] или с Et_4Tds [209] в этаноле были синтезированы комплексы с соотношением кобальт : тиурам равным 1 : 1, а не 1 : 2. Соединение $[\text{Co}(\text{Me}_4\text{Tms})_2\text{Cl}_2]$ было получено при использовании двукратного избытка Me_4Tms [207-208].

Комплексы кобальта(II) с тиурамами растворимы в ацетоне, нитробензоле, ацетонитриле, хлороформе, ДМСО и ДМФА. Соединения с Me_4Tds и Et_4Tds устойчивы при нагревании до 240-265 °С (табл. 1.1).

Обращает на себя внимание (табл. 1.1) заметное различие в спектральных свойствах комплексов $[\text{Co}(\text{Me}_4\text{Tms})_2\text{Cl}_2]$, описанных в работах [204] и [207-208]. Следует также отметить, что по сравнению с исходными тиурамами частоты валентных колебаний связей $\text{C}-\text{N}$ в ИК спектрах одних комплексов смещаются в высокочастотную область, а других – в низкочастотную. Несмотря на это, все авторы [204-209] едины во мнении, что лиганды координируются с кобальтом(II) бидентатно через тионные атомы серы с образованием шести- или семичленных хелатных циклов. Валентные колебания связей $\text{Co}-\text{S}$ наблюдаются при 340-422 cm^{-1} .

Комплексы кобальта(II) с Me_4Tds – высокоспиновые, значения их эффективных магнитных моментов лежат в пределах 4,7-5,2 М.Б. [206].

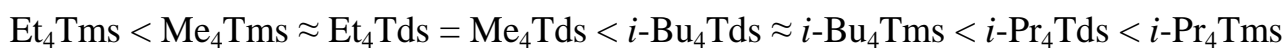
Полосы поглощения в ЭСП соединений $[\text{CoL}_2\text{X}_2]$ и $[\text{CoL}_3]\text{X}_2$ (табл. 1.1) в областях 15300-16100 и 20500-21600 cm^{-1} отнесены соответственно к переходам ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4A_{2g}(\text{F})$ (ν_2) и ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$ (ν_3) в октаэдрических комплексах кобальта(II) [204-208]. Из ЭСП соединений $[\text{Co}(\text{R}_4\text{Tds})_2\text{Cl}_2]$ были рассчитаны па-

Таблица 1.1

**Состав, спектральные свойства и термическая устойчивость
координационных соединений кобальта(II) с тиураммоно- и дисульфидами**

Соединение	L	X	Частоты колебаний, см ⁻¹			<i>d-d</i> -переходы, см ⁻¹	T _{пл.(разл.)} , °C	Литература
			$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{Co-S})$			
[CoLX ₂]	Me ₄ Tms	Cl	1472	1010	360	11235, 13322	145	207-208
	Et ₄ Tds		1630	1070	–	–	260	209
[CoL ₂ X ₂]	Me ₄ Tms	Cl	1488	1009	422	10492, 11612, 13112	116	207-208
	Me ₄ Tds	Cl	1550	977	–	15600-15700, 21000-21600	–	204
			1530	980	–	15500–15550, 21000	–	
			1505	980	360	15400-15500, 20530-20590	260	206
			1520	980	355		240	
		NO ₃	1500	980	360		250	
	Et ₄ Tms	NCS	1520	985	350		245	
		Cl	1500	1003	–	15300-15600, 20900	–	204
			1500	1005	–	15500-15600, 21000	–	
			1480	1042	–	16100, 21000	–	205
			1492	1050	–	15900, 20500	–	
[CoL ₃]X ₂	<i>i</i> -Pr ₄ Tms	I	1480	990	–	15700, 21000	–	
	<i>i</i> -Pr ₄ Tds		1485	992	–	15650, 21000	–	
	<i>i</i> -Bu ₄ Tms		1520	990	360	15400-15500, 20530-20590	265	206
	<i>i</i> -Bu ₄ Tds		1510	980	340-355		–	

раметры расщепления кристаллическим полем ($Dq = 751-870 \text{ см}^{-1}$) и нефеоауксетические коэффициенты ($\beta = 0,84-0,91$) [204-206]. Лиганды по возрастанию их влияния на Dq расположены в следующий спектروхимический ряд:



Авторы [207-208] полагают, что комплекс $[\text{Co}(\text{Me}_4\text{Tms})\text{Cl}_2]$ имеет тетраэдрическое строение. В качестве аргументов, привлекаемых в пользу такого строения, были использованы величина $\mu_{\text{эфф}} = 3,59 \text{ М.Б.}$ и полоса поглощения в области $11235-13322 \text{ см}^{-1}$, отнесенная к переходу ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$, хотя для большинства тетраэдрических комплексов кобальта(II) указанный переход наблюдается при более высоких частотах [210], а эффективные магнитные моменты больше, чем чисто спиновое значение ($3,87 \text{ М.Б.}$) [211].

Подводя итог критического анализа обзора литературы, сделанного в данном разделе, можно констатировать, что условия образования дитиокарбаматов кобальта(II) изучены явно недостаточно. Так, в результате реакций между солями кобальта(II) и дитиокарбаматами щелочных металлов в аналогичных условиях по одним данным образуются соединения кобальта(II), а по другим кобальта(III). Введение объемных заместителей у атомов азота в дитиокарбаматных лигандах позволяет стабилизировать степень окисления +2. Однако получение $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ с небольшими по объему группами, а $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ – с большими свидетельствует о том, что стерические эффекты заместителей имеют важное, но, вероятно, не определяющее значение для образования соединений кобальта в той или иной степени окисления. В литературе отсутствуют сведения о рентгеноструктурных исследованиях дитиокарбаматов кобальта(II), а выводы об их электронном и геометрическом строении, базирующиеся в основном на данных электронной спектроскопии и магнетохимии, зачастую неубедительны. Поэтому, для окончательного решения вопроса о строении $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ необходимо привлечение таких методов исследования как РСА или EXAFS спектроскопия.

Синтезировано и всесторонне изучено большое число дитиокарбаматных

комплексов кобальта(III) различного типа, включая смешаннолигандные и многоядерные (гомо- и гетеробиметаллические). Повышенный интерес вызывают реакции окисления дитиокарбаматов кобальта(III), в результате которых образуются комплексы кобальта(IV) $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$, легко превращающиеся в димеры кобальта(III) $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{Dtc})_5]^+$. Поскольку для осуществления таких реакций был использован ограниченный круг окислителей, то целесообразно расширить его за счет галогенов.

Также более детального изучения требует вопрос о составе и строении продуктов взаимодействия кобальта(II) с тиурамами.

Изложенное выше определило основные задачи данного исследования:

- разработать синтетические подходы к получению дитиокарбаматов кобальта(II) и установить их строение с помощью современных методов исследования, включая EXAFS спектроскопию;
- определить состав и строение продуктов взаимодействия дитиокарбаматов кобальта(III) с галогенами;
- всесторонне исследовать реакции между солями кобальта(II) и тиурамдисульфидами (влияние аниона соли, заместителей у атомов азота в $(\text{RR}')_2\text{Tds}$, природы растворителя и т.д.).

Их решению, а также изучению каталитической, вулканизационной и биологической активности синтезированных координационных соединений кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты посвящена настоящая диссертационная работа.

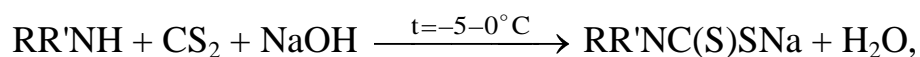
РАЗДЕЛ 2

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методики синтеза и очистки соединений

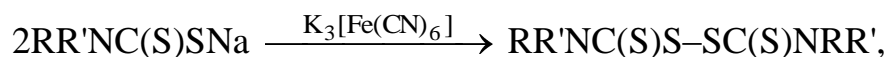
В качестве исходных веществ в работе использовали N,N-диметил- и N,N-диэтилдитиокарбаматы натрия “чда”, дипропил-, дибутил-, дициклогексил- и дибензиламины, пиперидин, гексаметиленимин, морфолин (Merck “for synthesis”), CS₂, NaOH “ч”, N,N,N',N'-тетраметил-, N,N,N',N'-тетраэтил- и N,N'-диэтил-N,N'-дифенилтиурамдисульфиды, K₃[Fe(CN)₆], CoCl₂·6H₂O, CoBr₂·6H₂O, CoI₂·6H₂O, Co(NCS)₂·3H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Co(ClO₄)₂·6H₂O “чда”, бром и иод “ч”. Хлор получали действием соляной кислоты на KMnO₄. Иод очищали возгонкой, а сероуглерод, амины и органические растворители – стандартными методами [212]. Галогениды кобальта(II) обезвреживали по методике [213].

Методика 2.1. Дитиокарбаматы натрия получали взаимодействием эквивалентных количеств соответствующего амина, сероуглерода и гидроксида натрия в охлажденном до –5–0 °С водном растворе [3]:



где R = R' = Pr, Bu, Bn; RR' = Pip, Hmi, Morph.

Методика 2.2. Тиурамдисульфиды {(RR)₂Tds} получали окислением охлажденных водных растворов соответствующих дитиокарбаматов натрия, используя в качестве окислителя K₃[Fe(CN)₆] [214]:



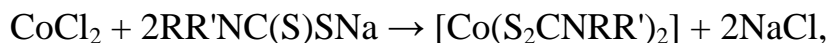
где R = R' = Pr, Bu, Cy, * Bn; RR' = Pip, Hmi, Morph.

N,N,N',N'-тетрабутилтиурамдисульфид был получен в виде маслянистой жидкости желтого цвета, остальные – в виде кристаллов белого цвета. Их очищали двукратной перекристаллизацией из смеси хлороформ-этанол (за исключением Bu₄Tds). Чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. В качестве элюента использовали смесь бензола и диэтилового

* Для синтеза N,N,N',N'-тетрациклогекситилтиурамдисульфида был использован дициклогексилдитиокарбамат дициклогексиламмония.

эфира (7 : 1).

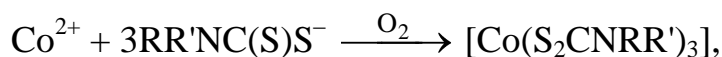
Методика 2.3. Синтез дитиокарбаматов кобальта(II) осуществляли взаимодействием на воздухе водных растворов (pH = 6-7) CoCl_2 и дитиокарбаматов натрия в стехиометрическом соотношении 1 : 2 при комнатной температуре:



где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me, Et, Pr, Bu, Bn}$; $\text{RR}' = \text{Pip, Hmi, Morph}$.

К 0,2 моль дитиокарбамата натрия в 100 мл воды при перемешивании на магнитной мешалке добавляли раствор HCl до pH 6-7, а затем – 0,1 моль $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды. Образующиеся сразу же при сливании растворов осадки зеленого цвета отфильтровывали, промывали водой до отсутствия в фильтрате хлорид-ионов, высушивали в вакуум-эксикаторе над свежeproкаленным CaCl_2 .

Методика 2.4. Дитиокарбаматы кобальта(III) получали взаимодействием на воздухе растворов CoCl_2 и дитиокарбаматов натрия в органических растворителях (метаноле, этаноле, ацетоне или ацетонитриле) в стехиометрическом соотношении 1 : 3:



где $\text{R} = \text{R}' = \text{R} = \text{R}' = \text{Me, Et, Pr, Bu, Bn}$; $\text{RR}' = \text{Pip, Hmi, Morph}$.

К 0,03 моль дитиокарбамата натрия в 100 мл этанола при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 0,01 моль CoCl_2 в 50 мл этанола. При сливании растворов сразу же выпадали осадки темно-зеленого цвета. Смесь перемешивали в течение 30-40 мин. Образующиеся дитиокарбаматы кобальта(III) отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе.

Методика 2.5. Дитиокарбаматы кобальта(III) синтезировали также взаимодействием CoCl_2 , CS_2 и соответствующего амина в органических растворителях. К смеси 0,01 моль CoCl_2 и 0,03 моль CS_2 в 100 мл метанола (этанола, ацетона или ацетонитрила) при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 0,03 моль амина (диметил-, диэтил-, дипропил-, дибутил-, дициклогексил-, дибензиламина, пиперидина, гексаметиленimina или морфолина). Смесь перемешивали в течение 1 ч. Осадки отфильтровывали, промывали метанолом и вы-

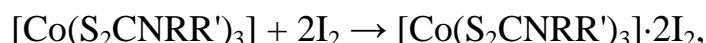
сушивали на воздухе.

Дитиокарбаматы кобальта(III) очищали переосаждением диэтиловым эфиром или этанолом из их насыщенных растворов в хлороформе. Трис(морфолин-4-карбодитиоато)кобальт(III) получен в виде сольвата $[\text{Co}(\text{MorphDtc})_3] \cdot \text{CHCl}_3$.

Методика 2.6. Дитиокарбаматы кобальта(II) при растворении в органических растворителях (хлороформе, ацетоне, бензоле и др.) окислялись кислородом воздуха до соединений кобальта(III).

0,03 моль дитиокарбамата кобальта(II) в 30 мл хлороформа (растворитель дополнительно не очищали) перемешивали на воздухе в течение 10-15 мин. Раствор окрашивался в зеленый цвет, его фильтровали, а нерастворившийся остаток промывали небольшим количеством хлороформа. Процедуру растворения повторяли несколько раз до прекращения окрашивания раствора. Независимо от заместителей в дитиокарбаматах кобальта(II) масса нерастворимого соединения кремового цвета составляла около 1,3 г (0,01 моль $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). После отгонки хлороформа из фильтрата получали 0,02 моль соответствующего дитиокарбамата кобальта(III).

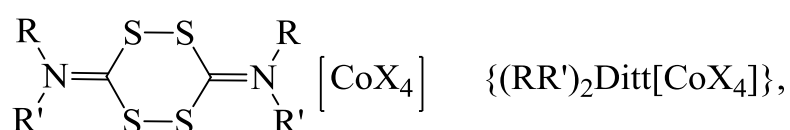
Методика 2.7. Молекулярные комплексы $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ синтезировали взаимодействием дитиокарбаматов кобальта(III) с трехкратным избытком иода:



где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cy}$; $\text{RR}' = \text{Pip}, \text{Hmi}, \text{Morph}$.

К раствору 0,005 моль $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ в 30 мл хлороформа при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям 0,015 моль I_2 в 30 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Выпавшие осадки темно-коричневого цвета отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали диэтиловым эфиром и высушивали при 70 °C.

Методика 2.8. Координационные соединения

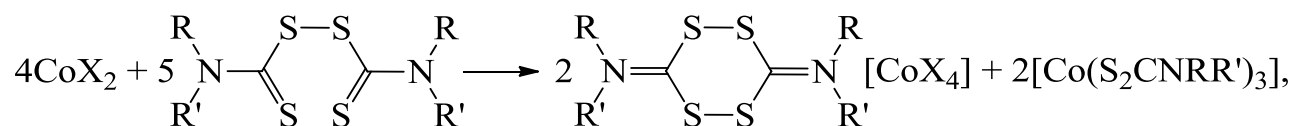


где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cy}$; $\text{RR}' = \text{Pip}, \text{Hmi}, \text{Morph}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, синтезировали взаи-

модействием растворов дитиокарбаматов кобальта(III) в хлороформе (дихлорметане, бензоле или ацетонитриле) с хлором (бромом). Через раствор, содержащий 0,01 моль $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ в 50 мл CHCl_3 , при интенсивном перемешивании медленно пропускали предварительно очищенный газообразный Cl_2 до исчезновения темно-зеленой окраски раствора. Образующиеся осадки голубого цвета отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали хлороформом, ацетонитрилом, диэтиловым эфиром и высушивали над свежепрокаленным CaCl_2 .

Продукты взаимодействия $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с бромом получали по аналогичной методике, используя вместо газообразного Cl_2 хлороформный раствор Br_2 . Выделенные осадки имели светло-зеленый цвет.

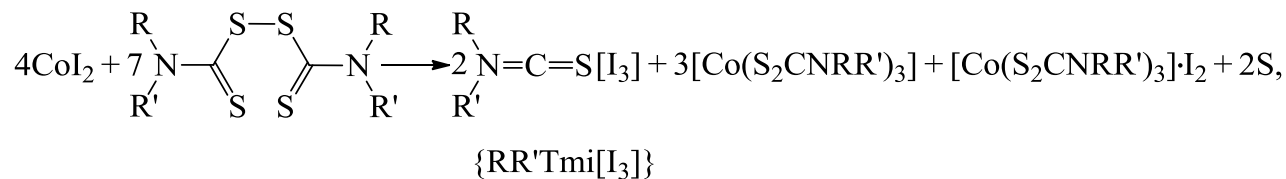
Методика 2.9. Взаимодействие хлоридов и бромидов кобальта(II) с тиурамдисульфидами протекало в соответствии со схемой:



где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cy}$; $\text{RR}' = \text{Pip}, \text{Hmi}, \text{Morph}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

К раствору 0,0125 моль $(\text{RR}')_2\text{Tds}$ в 20 мл хлороформа при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 0,01 моль безводного CoX_2 в 35 мл ацетонитрила. Образовавшийся осадок $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали хлороформом, ацетоном и высушивали над свежепрокаленным CaCl_2 . При добавлении к фильтрату диэтилового эфира выпадал осадок $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$. Его отфильтровывали, промывали этанолом, а затем дважды перекристаллизовывали из смеси хлороформа и этанола.

Методика 2.10. Иодид кобальта(II) реагировал с тиурамдисульфидами с образованием продуктов, представленных на схеме:



где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Cy}$.

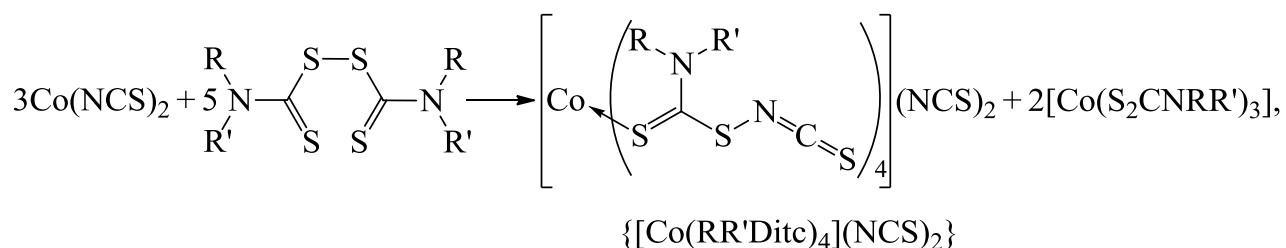
К раствору, содержащему 0,035 моль $(\text{RR}')_2\text{Tds}$ в 80 мл хлороформа, при интенсивном перемешивании прибавляли 0,02 моль безводного CoI_2 в 80 мл ди-

этилового эфира. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Образовавшийся осадок $RR'Tmi[I_3]$ коричневого цвета отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали хлороформом, диэтиловым эфиром и высушивали при 60 °С.

При добавлении к фильтрату диэтилового эфира выпадал кристаллический осадок $[Co(RR'Dtc)_3] \cdot I_2$ темно-коричневого цвета. Его отфильтровывали, промывали этанолом, а затем дважды переосаждали из хлороформного раствора диэтиловым эфиром.

Фильтрат помещали в фарфоровую чашку и оставляли на сутки для испарения растворителей. Выпавшие темно-зеленые кристаллы $[Co(RR'Dtc)_3]$ механически отделяли от следовых количеств элементной серы, образующейся по краям чашки, промывали этанолом, а затем дважды перекристаллизовывали из смеси хлороформ-этанол.

Методика 2.11. Взаимодействие $Co(NCS)_2$ с тиурамдисульфидами протекало в соответствии со схемой:



где $R = R' = Me$; $RR' = Pip, Morph$.

К раствору 0,025 моль $(RR')_2Tds$ в 45 мл хлороформа при интенсивном перемешивании прибавляли 0,015 моль $Co(NCS)_2$ в 25 мл ацетонитрила. Образовавшийся осадок $[Co(RR'Dtc)_4](NCS)_2$ ярко-зеленого цвета отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали хлороформом, ацетоном и высушивали над свежепрокаленным $CaCl_2$.

При добавлении к фильтрату диэтилового эфира выпадал осадок $[Co(S_2CNRR')_3]$. Его отделяли и очищали по описанной выше методике.

Методика 2.12. Реакция между $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и Me_4Tds протекала в соответствии со схемой:



К раствору 0,02 моль Me_4Tds в 50 мл ацетона при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке прибавляли по каплям 0,01 моль $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл ацетона. Процесс сопровождался выделением газа и образованием розового осадка ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Из фильтрата, после его концентрирования до 20 мл и добавления диэтилового эфира, выпадал осадок $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$. Его отфильтровывали, промывали этанолом, а затем дважды перекристаллизовывали из смеси хлороформ-этанол.

При замене $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, наряду с $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$, образовывалось соединение розового цвета, обладающее детонирующими свойствами.

2.2. Методики анализов и физико-химических исследований

Кобальт в синтезированных соединениях определяли методом комплексометрического титрования [215], галогены и серу – колбовым методом Шенигера [216], азот – методом Дюма [216].

Молярную электропроводность соединений рассчитывали из значений сопротивлений их 0,001 М растворов в органических растворителях, измеренных с помощью автоматического моста переменного тока Р 5010 в стеклянной ячейке с платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью, при 25 °С.

Масс-спектры электронного удара снимали на приборе МХ-1320 путем прямого ввода пробы в область ионизации при температуре испарения 100-150 °С, температуре ионизационной камеры 150-170 °С и энергии ионизации 70 эВ.

ИК спектры поглощения соединений (таблетки с KBr или с CsI) в интервале частот 200-4000 cm^{-1} регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Frontier FT-IR компании PerkinElmer.

Спектры диффузного отражения (СДО) записывали на спектрофотометрах Shimadzu MPS-50 L (4000-25000 cm^{-1}) с приставкой диффузного рассеивания и Specord M 42/М 400 (11111-25000 cm^{-1}) с приставкой для измерения диф-

фузного отражения 45/0.

Электронные спектры поглощения растворов соединений в органических растворителях регистрировали на спектрофотометрах Specord UV VIS и Specord M40 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Дифрактограммы соединений получали на дифрактометре ДРОН-3 с CoK_α -излучением и Fe-фильтром.

Для получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, открытый сосуд, наполовину заполненный насыщенным раствором комплекса ($[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$, $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$ или $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$) в хлороформе, помещали в бюкс с диэтиловым эфиром, бюкс закрывали и оставляли на сутки для кристаллизации.

Темно-зеленые кристаллы $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CoN}_3\text{S}_6$, $M = 419,58$) моноклинные, $a = 13,573(3)$, $b = 14,017(3)$, $c = 9,791(2)$ Å, $\gamma = 101,49(1)^\circ$, $V = 1825,70(6)$ Å³, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $F(000) = 863,85$. Рентгеновский эксперимент монокристаллов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ проводили на автодифрактометре Syntex P1 ($\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование до $2\theta = 48^\circ$, переменная скорость сканирования 4,0-12,0 град·мин⁻¹). С образца размерами 0,25×0,25×0,10 мм³ измеряли интенсивности 2134 отражений с $I \geq 3\sigma(I)$. Структура расшифрована методом Патерсона и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Координаты атомов водорода найдены из разностного синтеза и уточнены в изотропном приближении. Окончательное значение $R = 0,025$. Все расчеты выполнены по программам SHELXTL и XTL комплекса Nicolet-R3 на мини-ЭВМ NOVA-3.

Монокристаллы комплекса $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$ ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CoI}_2\text{N}_3\text{S}_6$, $M = 546,45$) триклинные при 293 К, $a = 9,4281(15)$, $b = 9,5223(15)$, $c = 12,642(2)$ Å, $\alpha = 102,009(13)^\circ$, $\beta = 94,086(13)^\circ$, $\gamma = 116,056(11)^\circ$, $V = 980,1(3)$ Å³, $Z = 2$, количество измеренных отражений 3454, из них 2723 с $F^2 > 2\sigma(I)$, $d_{\text{выч}} = 1,852$ г·см⁻³, $\mu = 3,21$ см⁻¹, $R_1 = 0,0383$, $wR_2 = 0,0939$. Параметры элементарной ячейки определены и уточнены по 24 эквивалентным рефлексам с $2\theta < 24-28^\circ$. Эксперимен-

тальные наборы отражений получали на четырехкружном автоматическом дифрактометре Siemens R3v/m ($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha}$, $\lambda = 0,71074 \text{ \AA}$). Три сильных отражения с $0 < \chi < 65^\circ$ измерялись в качестве стандартных через каждые 100 рефлексов. В процессе съемки не отмечалось изменения интенсивностей этих отражений, поэтому специальные поправки не вводили. Структура комплекса расшифрована прямыми методами и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода метильных заместителей в лиганде Me_2Dtc генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия) [217].

Темно-красные пластинчатые кристаллы $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CoI}_4\text{N}_3\text{S}_6$, $M = 927,15$) моноклинные, при 110 K $a = 10,8578(14)$, $b = 13,8767(18)$, $c = 17,141(2) \text{ \AA}$, $\beta = 104,368(3)^\circ$, $V = 2501,8(6) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 2,462 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 12456 отражений измеряли на дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD при 110 K ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71072 \text{ \AA}$, ω -сканирование с шагом $0,3^\circ$ и десятисекундной экспозицией каждого фрейма, $2\theta \leq 63,46^\circ$). Для расшифровки и уточнения структуры были использованы 3892 независимых отражения ($R_{\text{int}} = 0,0385$). Поглощение ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 6,123 \text{ мм}^{-1}$) учтено при использовании программы SADABS [218] в процессе обработки исходного экспериментального массива данных. Структура решена прямым методом. Уточнение проведено МНК по F^2_{hkl} в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Окончательные факторы недостоверности: $R_1 = 0,0364$ (рассчитано по F_{hkl} для 3374 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0,1084$ (рассчитано по F^2_{hkl} для всех независимых отражений), 142 уточняемых параметра. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [219-220].

Рентгеноэлектронные спектры образцов снимали на спектрометре ESCA-3 VG.

Рентгеновские флуоресцентные SK_{β} -эмиссионные спектры получали на рентгеновском спектрометре Стеаpам в первом порядке отражения. В качестве кристалла-анализатора использовали кварц (плоскость $10\bar{1}1$).

Рентгеновские СоК-края поглощения дитиокарбаматов кобальта(II) в твердом состоянии получали в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре (станция Структурного материаловедения в Курчатовском синхротронном центре, Москва). Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, 2,5 ГэВ, ток 80-100 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовали двукристальный Si(111) монохроматор. Твердые образцы комплексов помещали между тонкими лавсановыми пленками. Обработку спектров осуществляли путем стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка К-края и выделения атомного поглощения μ_0 [221], после чего проводили Фурье-преобразование EXAFS (χ)-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от 3,0 до 13,0 \AA^{-1} с весовой функцией k^3 . Полученные модули Фурье-преобразований (МФП) представляли собой псевдорadiaльное распределение атомов ближайших координационных сфер (КС) вокруг поглощающего атома кобальта со значениями радиусов КС, получаемых с точностью до фазовых поправок. Пороговую энергию ионизации E_0 выбирали по значению максимума первой производной К-края и в дальнейшем варьировали при подгонке. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения ионов кобальта(II) в соединениях определяли путем нелинейной подгонки параметров соответствующих КС при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS спектра методом Фурье-фильтрации МФП. Указанную нелинейную подгонку производили с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11 [222]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали с использованием программы FEFF7 [223] и атомных координат соединений с близкой атомной структурой. Число параметров, варьируемых при многосферной подгонке, во всех случаях не пре-

вышало числа независимых параметров N_{ind} , которое можно достоверно установить из данного EXAFS спектра в заданных интервалах Δk и Δr по формуле:

$$N_{\text{ind}} = (2\Delta r\Delta k/\pi) + 1,$$

где Δk – анализируемая область EXAFS спектра в пространстве волновых векторов фотоэлектрона; Δr – область R-пространства, в которой проводилась Фурье-фильтрация. Функцию качества подгонки Q , минимизация которой проводилась при нахождении параметров структуры ближайшего окружения, рассчитывали по формуле:

$$Q(\%) = \frac{\sum [\chi_{\text{exp}}(k) - k\chi_{\text{th}}(k)]^2}{\sum [\chi_{\text{exp}}(k)]^2} \cdot 100$$

Магнитную восприимчивость при комнатной температуре и в интервале температур 105-300 К определяли методом Гуи. Удельную магнитную восприимчивость χ_g ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) рассчитывали по формуле:

$$\chi_g = \chi_g^0 \frac{m^0}{\Delta m^0} \frac{\Delta m}{m},$$

где χ_g^0 – удельная магнитная восприимчивость вещества-стандарта, в качестве которого использовали $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ ($\chi_g^0 = \frac{4800}{T+1,9} 10^{-6} \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ [224]); m^0 и m – массы вещества-стандарта и исследуемого образца; Δm^0 и Δm – кажущиеся изменения масс стандартного и изучаемых веществ в магнитном поле.

Суммарную молярную магнитную восприимчивость исследуемых образцов χ_M ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) рассчитывали по формуле:

$$\chi_M = \chi_g M,$$

где M – молярная масса, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для получения молярной парамагнитной восприимчивости χ_M' из суммарной χ_M вычитали диамагнитную восприимчивость χ_d , расчет которой проводили по атомным инкрементам и конститутивным поправкам, взятым из [224]. Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$ (М.Б.) рассчитывали по формуле:

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{8\chi_M} T,$$

где T – температура, К.

Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на Q-дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (MOM, Будапешт) в воздушной среде в интервале температур 20-1000 °С. Управление работой дериватографа, усовершенствованного системой автоматического управления и регистрации явлений, и обработку дериватограмм осуществляли с помощью персонального компьютера. Нагревание проводили со скоростью 10 К·мин⁻¹. Масса образцов составляла 200 мг. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

По термогравиметрическим данным для первых стадий термолиза дитиокарбаматов кобальта(II, III) рассчитывали кажущуюся энергию активации (E_a , Дж·моль⁻¹) и предэкспоненциальный множитель (k_0 , с⁻¹), являющиеся коэффициентами в уравнении Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k – константа скорости превращения образцов; R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – абсолютная температура, К.

Математическую обработку термогравиметрических измерений, выполненных в неизотермическом режиме в условиях линейно повышающейся температуры, проводили с использованием аппроксимационного метода Горовица-Метцгера [225], основанного на определении опорной температуры T_s , которая соответствует максимальной скорости образования вещества. После определения опорных температур строили зависимость $\ln \ln \frac{W_0 - W_t}{W - W_t}$ от θ , где W – остаточная масса при данной температуре; W_0 и W_t – соответственно начальная и конечная массы; $\theta = T - T_s$. При правильном определении порядка реакции (n) эта зависимость имеет линейный вид. Для $n \approx 1$ тангенс угла наклона указанной зависимости определяет величину, равную $\frac{E_a}{RT_s^2}$, из которой рассчитывали энергию активации. Предэкспоненциальный множитель находили из уравнения:

$$k_0 = \frac{qE_a}{RT_s^2 e^{-\frac{E_a}{RT_s}}},$$

где q – скорость нагрева вещества.

2.3. Методики исследования каталитического влияния дитиокарбаматных комплексов кобальта(III) на распад инициаторов в модельных системах и при полимеризации стирола

Стирол (технический) очищали от гидрохинона 10%-ным раствором КОН, промывали водой до нейтральной среды, сушили над CaCl_2 и осуществляли фракционную перегонку в атмосфере аргона при 1,3 кПа. Чистоту мономера определяли по показателю преломления и плотности. Хлорбензол и этилбензол очищали, согласно [212]. В качестве инициаторов полимеризации использовали пероксид дикумила, 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (Merck “for synthesis”) и технические пероксид бензоила, трет-бутилпербензоат, гидропероксид кумола, которые очищали по методикам [226]. Содержание основного продукта в очищенных инициаторах составляло 97,5-98,6%.

Кинетические опыты по разложению ТВРВ и СНР, катализированному дитиокарбаматами кобальта(III), проводили в среде хлорбензола и этилбензола, выполняющих роль моделей мономера стирола, в реакторе барботажного типа в атмосфере азота. В нагретый до заданной температуры (343-363 К) раствор инициатора ($C = 10^{-1}$ - 10^{-2} моль·л $^{-1}$) вводили раствор $[\text{Co}(\text{RR'Dtc})_3]$, где $R = R = \text{Me}$, Et ($C = 10^{-3}$ - 10^{-4} моль·л $^{-1}$) и по ходу реакции отбирали пробы, которые подвергали анализу на содержание неразложившегося инициатора методом иодометрии.

Кинетику полимеризации стирола в массе изучали дилатометрическим методом [227]. Дилатометр, заполненный определенным количеством реакционной смеси, содержащей мономер, инициатор и катализатор, помещали в термостат, нагретый до заданной температуры. Температура в термостате регулировалась с помощью контактного термометра через электронное реле с точ-

ностью $\pm 0,1$ °C.

Глубину полимеризации мономера рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{\Delta V}{g \cdot \left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_n} \right)} \cdot 100,$$

где S – глубина полимеризации, %; g – масса мономера в дилатометре, г; d_m, d_n – плотность мономера и полимера при температуре полимеризации, г·мл⁻¹; ΔV – контракция полимеризационной системы за определенный промежуток времени, мл.

Скорость полимеризации ($W_{\text{пол}}$, моль·л⁻¹·с⁻¹) для стационарной стадии процесса находили по тангенсу угла наклона кинетической кривой зависимости “глубина полимеризации – время”, используя программу Microsoft Office Excel, а скорость инициирования ($W_{\text{ин}}$) рассчитывали по формуле:

$$W_{\text{ин}} = \frac{W_{\text{пол}}^2}{(K_p / K_0^{1/2})^2 \cdot [M]^2},$$

где K_p – константа скорости роста цепи, л·моль⁻¹·с⁻¹; K_0 – константа скорости обрыва цепи, л·моль⁻¹·с⁻¹; $[M]$ – концентрация мономера, моль·л⁻¹. Значения $K_p/K_0^{1/2}$ при температурах опытов взяты из [228].

Порядки реакций полимеризации по инициаторам и дитиокарбаматам кобальта(III) находили по тангенсу угла наклона зависимостей $\lg W_{\text{пол}}$ от $\lg C_{\text{компонента}}$, используя программу Microsoft Office Excel.

Константу скорости инициирования ($K_{\text{ин}}$) рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{ин}} = \frac{W_{\text{ин}}}{C_{\text{ин}}^{2n} \cdot C_{\text{Co(RR'Dtc)}_3}^{2m}},$$

где $C_{\text{ин}}$ – концентрация инициатора, моль·л⁻¹; $C_{[\text{Co(RR'Dtc)}_3]}$ – концентрация дитиокарбамата кобальта(III), моль·л⁻¹; n, m – порядки реакции соответственно по инициатору и дитиокарбамату кобальта(III).

Эффективные энергии активации полимеризации стирола (E_a , Дж·моль⁻¹) рассчитывали по формуле:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{W_2}{W_1} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1},$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; W_2 и W_1 – скорости полимеризации при температурах T_2 и T_1 .

Образцы полистирола для определения молекулярных масс получали по достижению 20%-ной степени конверсии мономера, их дважды переосаждали из бензольных растворов в метанол, сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Характеристическую вязкость бензольных растворов полимеров $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Уббелоде при $298 \pm 0,1$ К. Молекулярную массу полистирола рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где $K = 2,7 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,66$ [229].

2.4. Методики приготовления и испытания резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука

В состав резиновых смесей входили следующие ингредиенты, мас. ч.: каучук синтетический бутадиен-стирольный СКС-30 АРКМ-15 (ГОСТ 11138-78) – 100; сера техническая сорт 9995 или 9990 (ГОСТ 127.4-76) – 1,0-2,75; алтас {ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид} (ГОСТ 7087-75) – 3,0-3,75; сульфенамид Ц (N-циклогексилбензотиазол-2-сульфенамид) (ТУ 6-14-868-81) – 0,6-1,1; кальция гидроксид (ГОСТ 9179-77) – 1,5-5,0; углерод технический марки П-324 (ГОСТ 7885-86) – 35-65; мел природный обогащенный марки ММО (ГОСТ 17498-72) – 35-60; кислота стеариновая техническая (ГОСТ 6484-64) – 1,0; координационное соединение $(RR')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$, где $R = R' = \text{Me, Et}$; $RR' = \text{Pip, Hmi, Morph}$; $X = \text{Cl, Br}$, – 0,1-2,0.

Ненаполненные и наполненные техуглеродом или мелом резиновые смеси готовили, согласно [230], на лабораторных вальцах при 50 ± 5 °С. Ингредиенты вводили равномерно по всей длине волокна. Продолжительность смешения составляла 35 мин.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей, такие как минимальный и максимальный крутящие моменты, время начала вулканизации (τ_s , мин) и оптимальное время (τ_{90} , мин), определяли, согласно [231], по реограммам, снятым на реометре фирмы Monsanto при 143 °С. Показатель скорости вулканизации (R_v , мин⁻¹) вычисляли по формуле:

$$R_v = \frac{100}{\tau_{90} - \tau_s}$$

О скорости структурирования судили по изменению параметра C , рассчитанного по формуле:

$$C = \frac{\Delta M}{\tau_{90} - \tau_s},$$

где ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов, Н·м.

Способность к преждевременной вулканизации определяли, согласно [232], при 120 °С на приборе типа Муни и оценивали по показателю τ_5 , характеризующему время в минутах от начала испытания, при котором вязкость образца превышает минимальную на 5 единиц по Муни.

Упругопрочностные свойства при растяжении резин определяли в соответствии с [233] на разрывной машине РМИ-250 при температуре 23±2 °С и скорости растяжения 500 мм·мин⁻¹.

Испытание резин на тепловое старение в воздушной среде проводили в соответствии с [234] при температуре 100 °С в течение 72 ч. За результат испытания принимали коэффициенты старения резины по пределу прочности (K_σ) и относительному удлинению при разрыве (K_L). Коэффициенты теплового старения резин вычисляли по формуле:

$$K = \frac{\Pi_1}{\Pi_2},$$

где Π_1 – показатель, характеризующий свойство резины до старения; Π_2 – показатель, характеризующий свойство резины после старения.

Твердость резин (в международных единицах) определяли, согласно [235].

Испытания на эластичность по отскоку проводили на приборе типа Шоба,

измеряя величины отскока бойка маятника, падающего с определенной высоты на образец резины [236]. Эластичность по отскоку (R, %) вычисляли по формуле:

$$R = \frac{h}{H} \cdot 100,$$

где h – высота отскока бойка маятника после удара, мм; H – высота подъема бойка маятника в исходном положении, мм.

2.5. Методики определения биологической активности координационных соединений кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты

Для изучения влияния синтезированных комплексов кобальта(II, III) на активность энзимов использовали внеклеточные пептидазы *Bacillus thuringiensis* ИМВ В-7324 с эластолитической и фибринолитической активностью [237], внеклеточные α -L-рамнозидазы *Eupenicillium erubescens* 248 и *Cryptococcus albidus* 1001, α -амилазы *Aspergillus flavus* var. *oryzae* 80428 и *Bacillus subtilis* 147.

Штамм *B. thuringiensis* ИМВ В-7324 культивировали на жидких питательных средах, оптимизированных для синтеза эластолитической пептидазы 1 и фибринолитической пептидазы 2 [238-240]. Штамм выращивали в течение 18 ч (для получения пептидазы 1) и 48 ч (для получения пептидазы 2) в колбах на качалках (150-200 мл среды, 42 °С, 200 об·мин⁻¹). Инокулюм получали на соответствующих средах в течение 18 ч и засеивали в колбы в концентрации 10⁵-10⁶ КОЕ·мл⁻¹ (КОЕ – колониеобразующие единицы). Пептидазы из супернатанта культуральной жидкости продуцента очищали хроматографически [239, 241]. В результате очистки получили пептидазу 1 со специфичностью к эластину и фибрину и пептидазу 2, специфичную только к фибрину. Эластазную активность определяли колориметрически по интенсивности окрашивания раствора при энзиматическом гидролизе эластина, окрашенного конго красным [242]. За единицу активности принимали количество энзима, которое катализирует гидролиз 1 мг субстрата за 1 мин в стандартных условиях. Фибринолитическую активность измеряли по методу Masada [243], используя в качестве субстрата

фибрин. За единицу фибринолитической активности принимали такое количество фермента, которое в условиях опыта повышает оптическую плотность реакционной смеси на 0,01 за 1 мин. Активность пептидазы 1 составляла 197,3 ед·мг⁻¹ протеина (для эластазной активности) и 100 ед·мг⁻¹ протеина (для фибринолитической активности), а для пептидазы 2 с фибринолитической активностью – 87,9 ед·мг⁻¹ протеина. Содержание протеина – 0,1 мг·мл⁻¹.

Продуценты α -L-рамнозидаз *C. albidus* и *E. erubescens* выращивали глубинным способом в течение 4 сут при 28 °C на качалках при 220 об·мин⁻¹. *C. albidus* культивировали на оптимизированной среде [244], а *E. erubescens* – на среде Чапека [244]. Энзимные препараты α -L-рамнозидаз выделяли из культуральных фильтратов продуцентов осаждением сухим (NH₄)₂SO₄ до 90%-ного насыщения, а затем очищали хроматографически на колонках с нейтральными и заряженными TSK-гелями Toyopearl HW-60 и DEAE-650(S) [245-246]. α -L-Рамнозидазную активность определяли методом Davis [247], используя в качестве субстрата нарингин. За единицу активности энзима принимали такое его количество, которое в условиях опыта гидролизует 1 мкмоль субстрата за 1 мин. Удельную активность рассчитывали как количество единиц активности, отнесенное к 1 мг белка. Она составляла 12 ед·мг⁻¹ протеина (содержание – 0,01 мг·мл⁻¹) для *C. albidus* и 120 ед·мг⁻¹ для *E. erubescens*.

Продуценты α -амилаз *A. flavus* var. *oryzae* и *B. Subtilis* культивировали глубинным способом на жидких питательных средах [248] на качалках со скоростью вращения 220 об·мин⁻¹ при 25 °C (*A. flavus* var. *oryzae*) и 42 °C (*B. Subtilis*) в течение 5 и 3 суток соответственно. Для очистки энзимов использовали методы гель-фильтрации, ионообменной хроматографии, а также аффинной сорбции на крахмале [248]. Амилолитическую активность определяли, как описано в работе [249]. Содержание протеина определяли спектрофотометрически, а его количество – методом Lowry [250]. Определение общей протеолитической активности осуществляли по методу Ансона в модификации Петровой [251].

При изучении влияния соединений кобальта(II, III) на активность энзимов содержание комплексов в реакционной смеси составляло 0,01 и 0,001%, время

экспозиции 60 мин при комнатной температуре. Комплексы добавляли в соответствующие реакционные смеси в виде 0,1%-ных растворов в ДМСО. Во всех опытах за 100% принимали энзиматическую активность в отсутствие соединений кобальта(II, III) (контроль).

Для исследования антибактериальных свойств комплексов кобальта(II, III) в качестве тест-микроорганизмов использовали штамм бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, полученный из музея культур микроорганизмов института эпидемиологии и инфекционных болезней им. Л.В. Громашевского АМН Украины. Для исследований использовали суточную культуру, выращенную на скошенном мясо-пептонном агаре при 37 °C. Культуру смывали стерильным физиологическим раствором, концентрацию бактериальных клеток определяли спектрофотометрически. Для оценки влияния соединений кобальта(II, III) на рост условно-патогенной бактерии *S. aureus* растворы комплексов в ДМСО добавляли средой Гисса с глюкозой без индикатора Андреде до концентраций 25, 50 и 100 ммоль·л⁻¹. Число параллельных образцов каждой из концентраций равнялось 5. Пробирки со средой стерилизовали в автоклаве при 50 кПа [252]. Суспензию тест-культуры вносили в пробирки до концентрации 1·10³ КОЕ·мл⁻¹. Культивирование осуществляли при 37 °C в течение 24 ч. Концентрацию бактериальных клеток в суспензии оценивали спектрофотометрически при длине волны 540 нм. Интенсивность роста выражали в процентах от контроля, не содержащего комплексов (100%).

Все результаты исследований обрабатывали статистически при помощи программы Microsoft Office Excel. Отклонение от среднего арифметического значения трех повторностей не превышало 5%.

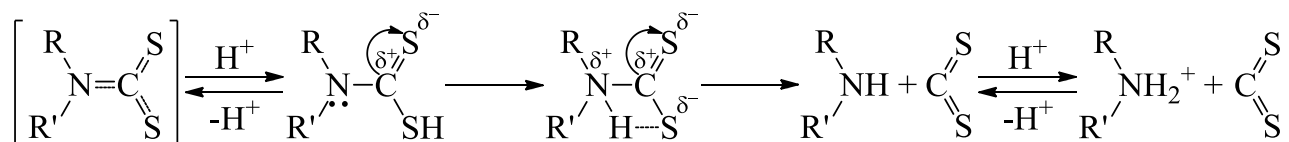
РАЗДЕЛ 3

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II, III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИТИОКАРБАМОВОЙ КИСЛОТЫ

3.1. Условия получения, строение и сравнительная характеристика дитиокарбаматов кобальта(II) и кобальта(III)

Анализ имеющихся в литературе данных (раздел 1) показал, что при взаимодействии солей кобальта(II) с дитиокарбаматами щелочных металлов обычно образуются соединения кобальта(III). Возможность получения дитиокарбаматов кобальта(II) до сих пор вызывает у исследователей много разногласий и в настоящее время является предметом дискуссий. С целью выявления факторов, влияющих на образование дитиокарбаматов кобальта в различных степенях окисления, опробованы три методики (2.3-2.5) их синтеза с использованием растворителей различной природы: вода, метанол, этанол, ацетонитрил и ацетон. Растворители выбраны, исходя из наиболее высокой растворимости исходных веществ в них.

По результатам элементного анализа (табл. 3.1) установлено, что при взаимодействии CoCl_2 с дитиокарбаматами натрия в воде образуются дитиокарбаматы кобальта(II) **1-8** (методика 2.3), а в метаноле, этаноле, ацетонитриле или ацетоне – дитиокарбаматы кобальта(III) **9-16** (методика 2.4). Синтез соединений **1-8** необходимо проводить при pH 6-7, поскольку в щелочных растворах в качестве побочного продукта образуется $\text{Co}(\text{OH})_2$, а в кислых средах дитиокарбамовые кислоты распадаются на сероуглерод и амин в соответствии со схемой [3]:



При непосредственном взаимодействии CoCl_2 , CS_2 и соответствующего амина в органических растворителях (методика 2.5) образуются дитиокарбаматы кобальта(III) **9-17**, а в воде – смесь $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$.

Рентгенофазовый анализ комплексов **1-16** (табл. Б.1) показал, что каждое

Таблица 3.1

Результаты химического анализа дитиокарбаматов кобальта(II, III)

Соединение		Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
№	Аббревиатура	N	S	Co		N	S	Co
1	[Co(Me ₂ Dtc) ₂]	9,45	43,05	19,76	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Co	9,36	42,84	19,69
2	[Co(Et ₂ Dtc) ₂]	7,81	35,91	16,52	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Co	7,88	36,08	16,58
3	[Co(Pr ₂ Dtc) ₂]	6,87	31,31	14,39	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ S ₄ Co	6,81	31,16	14,32
4	[Co(Bu ₂ Dtc) ₂]	6,05	27,28	12,66	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ S ₄ Co	5,99	27,42	12,60
5	[Co(Bn ₂ Dtc) ₂]	4,68	21,14	9,81	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ S ₄ Co	4,64	21,24	9,76
6	[Co(PipDtc) ₂]	7,45	33,96	15,46	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ S ₄ Co	7,38	33,80	15,53
7	[Co(HmiDtc) ₂]	6,93	31,31	14,53	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ S ₄ Co	6,87	31,47	14,46
8	[Co(MorphDtc) ₂]	7,38	33,60	15,31	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₄ Co	7,31	33,45	15,37
9	[Co(Me ₂ Dtc) ₃]	10,11	45,78	14,02	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ Co	10,01	45,85	14,05
10	[Co(Et ₂ Dtc) ₃]	8,37	37,56	11,88	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ Co	8,34	38,19	11,70
11	[Co(Pr ₂ Dtc) ₃]	7,35	32,06	9,96	C ₂₁ H ₄₂ N ₃ S ₆ Co	7,15	32,72	10,02
12	[Co(Bu ₂ Dtc) ₃]	6,31	28,79	8,88	C ₂₇ H ₅₄ N ₃ S ₆ Co	6,25	28,63	8,77
13	[Co(Bn ₂ Dtc) ₃]	4,88	21,79	6,64	C ₄₅ H ₄₂ N ₃ S ₆ Co	4,80	21,96	6,73
14	[Co(PipDtc) ₃]	7,83	35,46	10,78	C ₁₈ H ₃₀ N ₃ S ₆ Co	7,78	35,64	10,92
15	[Co(HmiDtc) ₃]	7,29	32,89	10,21	C ₂₁ H ₃₆ N ₃ S ₆ Co	7,22	33,06	10,13
16	[Co(MorphDtc) ₃]·CHCl ₃	6,44	29,09	8,94	C ₁₆ H ₂₅ N ₃ O ₃ S ₆ Cl ₃ Co	6,32	28,93	8,86
17	[Co(Cy ₂ Dtc) ₃]	5,14	23,36	7,04	C ₃₉ H ₆₆ N ₃ S ₆ Co	5,07	23,23	7,11
18*	[Co(EtPhDtc) ₃]	6,54	29,44	9,06	C ₂₇ H ₃₀ N ₃ S ₆ Co	6,49	29,70	9,10

*Синтезировано реакцией между CoCl₂ и N,N'-диэтил-N,N'-дифенилтиурамдисульфидом по методике 2.9.

соединение является индивидуальным. Комплексы **5** и **8** рентгеноаморфны, а остальные характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей. Дитиокарбаматы кобальта(II) не содержат примесей соединений кобальта(III), что отчетливо видно при сравнении штрих-рентгенограмм комплексов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_2]$ и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$, приведенных для примера на рис. 3.1.

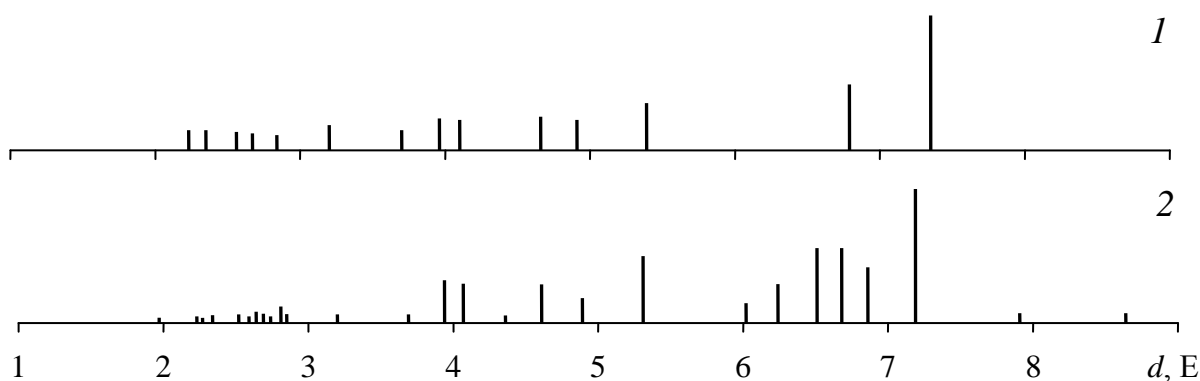


Рис. 3.1. Штрихрентгенограммы диметилдитиокарбаматов кобальта(II) (1) и кобальта(III) (2)

Дитиокарбаматы кобальта(II, III) представляют собой кристаллические порошки зеленого цвета. Соединения кобальта(III) хорошо растворимы в хлороформе, дихлорметане, бензоле, толуоле, этилацетате, ацетоне, ДМФА, хуже – в этаноле, ацетонитриле, нерастворимы в воде.

Дитиокарбаматы кобальта(II) устойчивы в твердом виде, однако при растворении в органических растворителях, таких как хлороформ, ацетон и др., легко окисляются кислородом воздуха до дитиокарбаматов кобальта(III) (методика 2.6) в соответствии со схемой:



Методом гравиметрии установлено, что этот процесс протекает количественно. Следовательно, именно природа растворителя является определяющим фактором самопроизвольного окисления дитиокарбаматов кобальта(II) до кобальта(III).

Некоторые идентифицированные пики металлсодержащих фрагментов в масс-спектрах электронного удара дитиокарбаматов кобальта(III) представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Относительные интенсивности (I, %) металлосодержащих фрагментов
в масс-спектрах дитиокарбаматов кобальта(III) [Co(RR'Dtc)₃]**

Ион	R = R' = Me	R = R' = Et	R = R' = Pr	R = R' = Bu	RR' = Pip	RR' = Hmi	RR' = Morph
[M] ⁺	19,7	15,9	15,6	9,3	11,6	16,6	14,1
[Co(RR'Dtc) ₂ + S] ⁺	1,3	0,8	0,6	0,6	0,5	0,3	1,6
[Co(RR'Dtc) ₂] ⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
[Co(RR'Dtc) ₂ – H] ⁺	7,2	1,1	2,8	3,2	0,8	30,3	3,1
[Co(RR'Dtc) ₂ – S] ⁺	3,3	2,3	2,8	2,0	2,7	1,9	1,6
[Co(RR'Dtc) ₂ – 2S] ⁺	27,0	15,9	4,4	1,2	8,4	8,6	17,2
[Co(RR'Dtc) ₂ – 2S – R] ⁺	7,9	3,0	1,6	0,8	–	–	–
[CoRR'Dtc + S] ⁺	2,0	1,9	0,8	0,7	0,8	0,8	1,6
[CoRR'Dtc + H] ⁺	24,3	15,2	5,0	2,2	9,7	9,7	28,1
[CoRR'Dtc] ⁺	21,1	13,6	6,3	4,4	4,1	7,2	12,5
[CoRR'Dtc – R] ⁺	5,3	4,2	1,9	1,2	–	–	–
[CoRR'Dtc – HS] ⁺	7,2	7,2	4,7	0,9	5,4	9,7	9,4
[Co] ⁺	11,8	42,4	0,9	3,0	27,0	4,4	35,9
[Co(RR'Dtc) ₃] ²⁺	–	–	0,8	–	–	0,1	–
[Co(RR'Dtc) ₂] ²⁺	–	0,8	0,3	0,2	–	0,8	–

Как видно из табл. 3.2, в спектрах этих соединений присутствуют пики молекулярных ионов. Диссоциативная ионизация комплексов **9-16** (рис. 3.2) протекает путем последовательного отщепления дитиокарбаматных лигандов и (или) атомов серы. Основные процессы фрагментации хелатов [Co(RR'Dtc)₃] включают выброс дитиокарбаматного лиганда с образованием очень интенсивного пика [Co(RR'Dtc)₂]⁺. Другой особенностью фрагментации рассматриваемых соединений являются выбросы S, S₂ и SCNRR' из частиц [M]⁺ и [Co(RR'Dtc)₂]⁺.

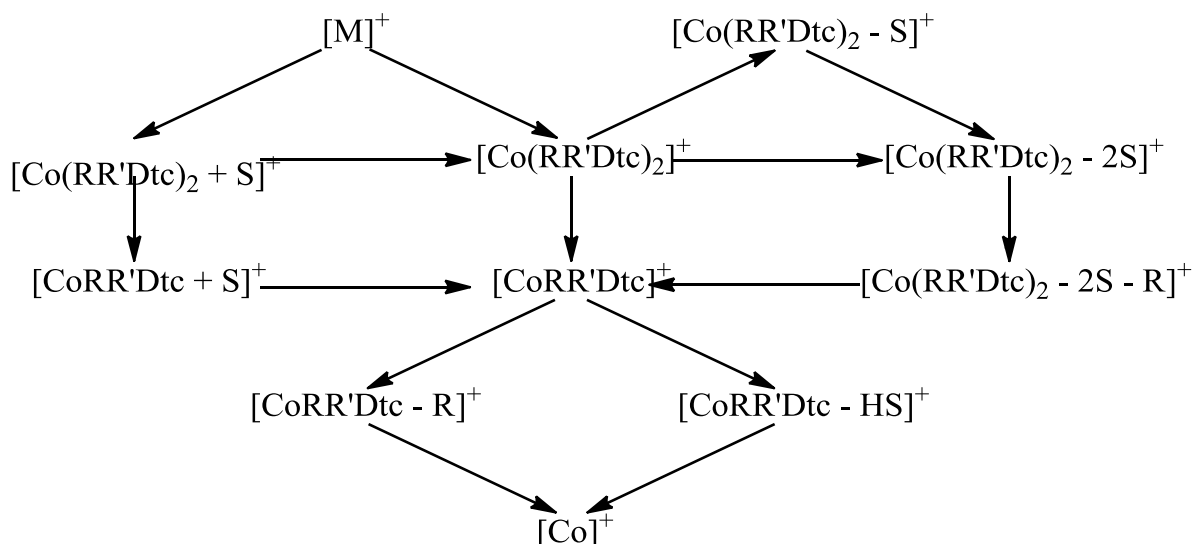


Рис. 3.2. Схема фрагментации дитиокарбаматов кобальта(III)

Примечательно, что масс-спектры дитиокарбаматов кобальта(II), наряду с пиками молекулярных ионов, содержат пики ионов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$, образующихся при электронном ударе исходных веществ. Возникновение этих ионов может быть результатом как внутримолекулярных перегруппировочных процессов, сопровождающихся образованием новой связи, так и ион-молекулярных реакций. Вероятность столкновения ионов с незаряженными частицами с образованием новых ионов в условиях глубокого вакуума невелика, тем не менее, в ряде случаев такие явления имеют место [253].

В ИК спектрах дитиокарбаматов кобальта(II, III) достаточно сложно различить колебания отдельных связей C–N, C=S, C–C и др. из-за их существенного смещения, характерного для соединений с тиамидной группой $>\text{N}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}=\text{S}$. Поэтому для интерпретации ИК спектров была использована концепция “тиоамидных полос” I-V [254-256]. Полосы I ($1480-1540\text{ см}^{-1}$), IV ($960-980\text{ см}^{-1}$) и V ($530-585\text{ см}^{-1}$) обусловлены в основном вкладами $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$ и $\delta(\text{NCS})$ соответственно, а II ($1230-1280\text{ см}^{-1}$) и III ($1120-1160\text{ см}^{-1}$ и $1010-1050\text{ см}^{-1}$) следует рассматривать как скелетные колебания со значительным вкладом всех связей тиамидной системы и ее ближайшего окружения [256]. Теоретически строение дитиокарбаматного иона можно представить в виде трех равновероятных кано-

нических структур, отличающихся длиной и кратностью связи C–N (рис. 3.3):

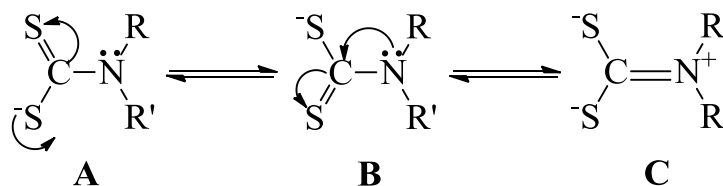


Рис. 3.3. Резонансные формы дитиокарбаматной группы

Сравнительный анализ ИК спектров дитиокарбаматов кобальта(II) и кобальта(III) с одинаковыми заместителями у атомов азота, проведенный с использованием программного обеспечения Spectrum 10, показал, что их спектры практически полностью совпадают (коэффициент корреляции составлял 0,96-0,99). Тиоамидная полоса I в ИК спектрах этих соединений наблюдается при 1486-1525 см^{-1} (табл. 3.3), т.е. занимает промежуточное положение между $\nu(\text{C}=\text{N})$ (1640-1690 см^{-1}) и $\nu(\text{C}-\text{N})$ (1250-1360 см^{-1}). Увеличение кратности связи $\text{C}=\text{N}$ из-за мезомерного смещения электронного облака группы NCS_2 к иону металла предполагает большой вклад резонансной формы **C** в структуру дитиокарбамата. Такая симметричная форма реализуется при бидентатной координации дитиокарбаматных лигандов. Валентные колебания связи $\text{Co}-\text{S}$ проявляются при 359-372 см^{-1} .

Таблица 3.3

Основные колебательные частоты в ИК спектрах, $d-d$ -переходы в СДО и эффективные магнитные моменты ($T = 292,5 \text{ К}$) дитиокарбаматов кобальта(II)

Соединение	Тиоамидные полосы, см^{-1}					$\nu(\text{Co}-\text{S})$, см^{-1}	λ_{max} , нм	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б.
	I	II	III	IV	V			
1	1525	1253	1143, 1050	985	580	362	640	2,19
2	1493	1271	1148, 1077	1002	582	362	645	2,30
3	1491	1241	1155, 1101	984	618	362	642	2,31
4	1494	1290	1149, 1109	983	615	362	645	2,45
5	1495, 1479	1218	1155, 1080	992	560	372	641	2,36
6	1489	1236	1129, 1020	1004	545	360	651	2,27
7	1489	1267	1168, 1097	986	560	359	653	2,21
8	1486	1232	1111, 1066	1005	550	360	649	2,22

Измерение молярной магнитной восприимчивости соединений **9-17** показало, что все они диамагнитны и являются низкоспиновыми комплексами кобальта(III). Эффективные магнитные моменты соединений **1-8** при комнатной температуре лежат в пределах 2,19-2,45 М.Б. (табл. 3.3), что соответствует одному неспаренному электрону для низкоспиновых комплексов кобальта(II) ($S = 1/2$) с искаженным плоскоквадратным лигандным окружением. Более высокие величины $\mu_{\text{эфф}}$, чем чисто спиновое значение (1,73 М.Б.), обусловлены орбитальным вкладом, который является функцией поля лигандов и симметрии комплексов.

Анализ СДО комплексов **1-8** показал, что природа заместителей в дитиокарбаматных лигандах не оказывает существенного влияния на положение и форму полос поглощения, все они подобны и имеют вид, аналогичный спектру бис(диэтилдитиокарбамато)кобальта(II) (рис. 3.4).

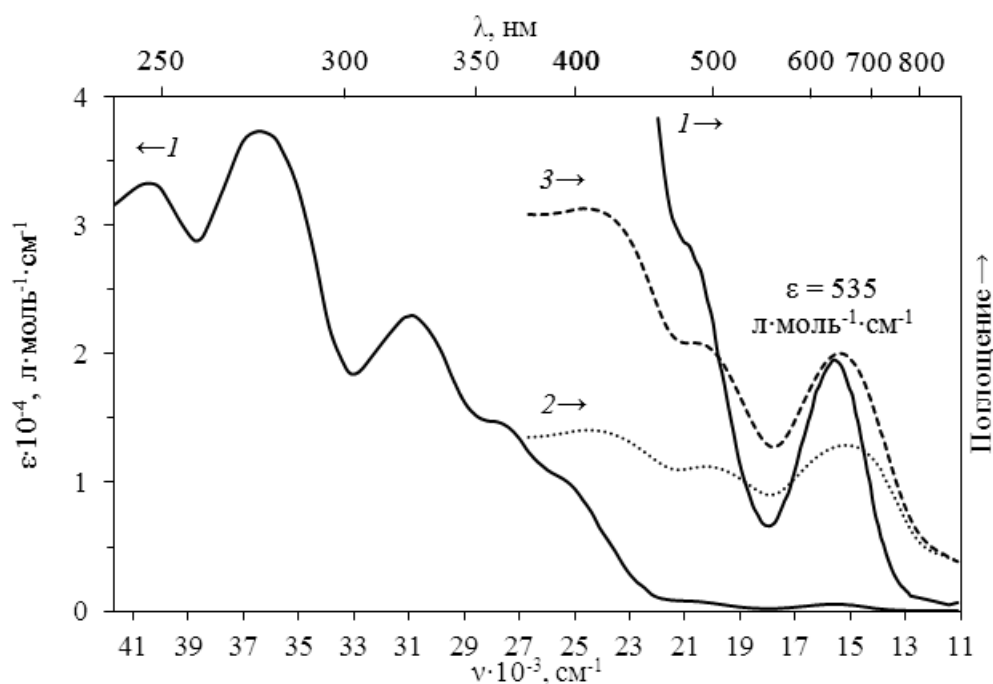


Рис. 3.4. Электронный спектр поглощения $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ в хлороформе (1) и СДО комплексов $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ (2), $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]$ (3)

Три полосы поглощения в видимой области спектра свидетельствуют о D_{2h} симметрии плоскоквадратных комплексов кобальта(II) и согласуются с результатами магнетохимических исследований. Отчетливо выраженная полоса с

максимумом при 640-653 нм (табл. 3.3) отнесена к $d-d$ -переходам ${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{1g}$ ($d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$) и ${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{3g}$ ($d_{xz} \rightarrow d_{xy}$), а плечи при ≈ 490 и ≈ 400 нм – к переходам с переносом заряда от металла к лиганду ${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{2u}$ ($d_{xz} \rightarrow L(\pi^*)$) и ${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{3u}$ ($d_{yz} \rightarrow L(\pi^*)$) соответственно [28, 40].

Изучение ЭСП растворов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ в растворителях различной полярности показало, что ни среда, ни природа заместителей в дитиокарбаматных лигандах не оказывают существенного влияния на положение, интенсивность и форму полос поглощения. Поэтому спектр поглощения раствора $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ в хлороформе (рис. 3.4, табл. 3.4) можно рассматривать как типичный для всех изученных в работе дитиокарбаматов кобальта(III) и описать следующим образом [3]:

- полоса низкой интенсивности ($\lg \epsilon = 2,69-2,73$) при 641-644 нм обусловлена характерным для октаэдрических низкоспиновых комплексов кобальта(III) спин-разрешенным переходом ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$;
- плечо при ≈ 475 нм ($\lg \epsilon \approx 2,85$) относится ко второму разрешенному по спине переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$;
- полосы, отвечающие переносу зарядов между центральным атомом металла и атомами лигандов ($d \rightarrow \pi$ -переходы), наблюдаются в виде плечей при ≈ 390 нм ($\lg \epsilon \approx 3,7$) и ≈ 360 нм ($\lg \epsilon \approx 3,8$);
- полоса при 323-326 нм ($\lg \epsilon = 4,35-4,39$) обусловлена $n \rightarrow \pi^*$ -переходом;
- полоса высокой интенсивности ($\lg \epsilon = 4,55-4,62$) при 270-278 нм отнесена к $n \rightarrow \sigma^*$ -переходам в группе $\text{N}-\text{C}=\text{S}$, что характерно только для дитиокарбаматов;
- еще одна полоса высокой интенсивности ($\lg \epsilon = 4,52-4,54$) при 246-251 нм отнесена к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам электронов со связывающей орбитали основного состояния на орбиталь с более высокой энергией в группе $\text{S}-\text{C}=\text{S}$.

**Спектроскопические данные в ближней УФ и видимой областях для
дитиокарбаматов кобальта(III) в хлороформе**

Соединение	λ_{\max} , нм (lgε)			
[Co(Me ₂ Dtc) ₃]	642 (2,68)	323 (4,35)	270 (4,55)	246 (4,54)
[Co(Et ₂ Dtc) ₃]	643 (2,73)	323 (4,36)	274 (4,57)	248 (4,52)
[Co(Pr ₂ Dtc) ₃]	642 (2,73)	324 (4,39)	278 (4,61)	249 (4,54)
[Co(Bu ₂ Dtc) ₃]	642 (2,73)	323 (4,38)	276 (4,60)	248 (4,53)
[Co(PipDtc) ₃]	642 (2,71)	326 (4,36)	275 (4,59)	249 (4,52)
[Co(HmiDtc) ₃]	641 (2,70)	324 (4,36)	275 (4,58)	249 (4,52)
[Co(MorphDtc) ₃]·CHCl ₃	644 (2,69)	326 (4,35)	278 (4,62)	251 (4,52)
[Co(EtPhDtc) ₃]	640 (2,74)	—	287 (4,69)	—

Плоскоквадратное строение дитиокарбаматов кобальта(II) **1-8** нашло подтверждение в результате анализа нормированных XANES CoK-края рентгеновских спектров поглощения и их первых производных. Как видно из рис. 3.5, форма и характеристики спектров XANES для всех исследованных соединений очень близки, что указывает на сходство геометрии ближайшего окружения кобальта(II) в этих комплексах. Исключение составляет только спектр бис(диметилдитиокарбамато)кобальта(II), где есть некоторые отличия в области основного максимума поглощения **D**. Тонкая структура спектров XANES соединений **1-8** в области непосредственно края поглощения и выше его до ≈ 50 эВ обусловлена, прежде всего, $1s \rightarrow 4s$ - и $1s \rightarrow 4p$ -электронными переходами совместно с многоэлектронными (shake-down) переходами лиганд-металл (особенности края **В-Е**, рис. 3.5). Спектры XANES дитиокарбаматов кобальта(II) имеют сложную структуру, которая определяется наличием нескольких максимумов. Особенно четко проявляется плечо **С**, обусловленное типичным для плоскоквадратных комплексов электронным переходом $1s \rightarrow 4p_z$ (ось z перпендикулярна плоскости S_4). Проявление предкраевого пика **А** в области 7110 эВ связано как с малоинтенсивными квадрупольными электронными переходами $1s \rightarrow 3d$, так и с ди-

полными переходами на свободные орбитали, образованные в результате p - d -гибридизации атомных орбиталей металла. Однако такая p - d -гибридизация строго запрещена для centrosymmetричных координационных полиэдров [257], т.е. в случае октаэдрического и плоскочватного окружения поглощающего атома. В случае дитиокарбаматов кобальта(II), энергетическое положение, тонкая структура и заметная интенсивность предкраевого пика **A** в области 7110 эВ указывают на искаженную структуру плоскочватной конфигурации координационного узла CoS_4 .

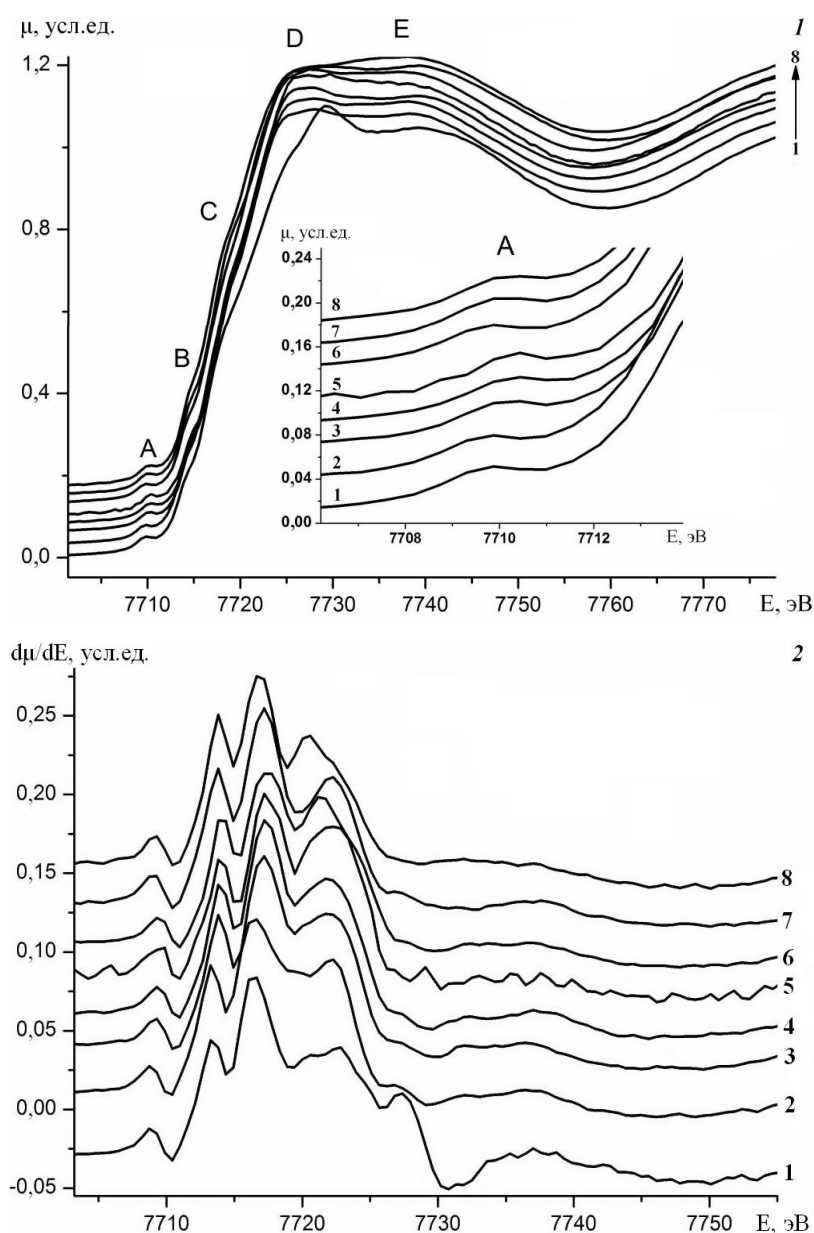


Рис. 3.5. Спектры XANES CoK-краев поглощения дитиокарбаматов кобальта(II) **1-8** (1) и соответствующие первые производные краев (2). На вставке показана предкраевая область.

В комплексах $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ атом кобальта окружен по вершинам искаженного октаэдра шестью атомами серы трех дитиокарбаматных лигандов. Рентгеноструктурное исследование трис(диметилдитиокарбамато)кобальта(III) (рис. 3.6, табл. Б.2-Б.3) показало, что кристаллы $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ имеют мономерную молекулярную структуру. Молекула содержит один симметричный и два асимметричных четырехатомных хелатных цикла $\{\text{CoS}_2\text{C}\}$.

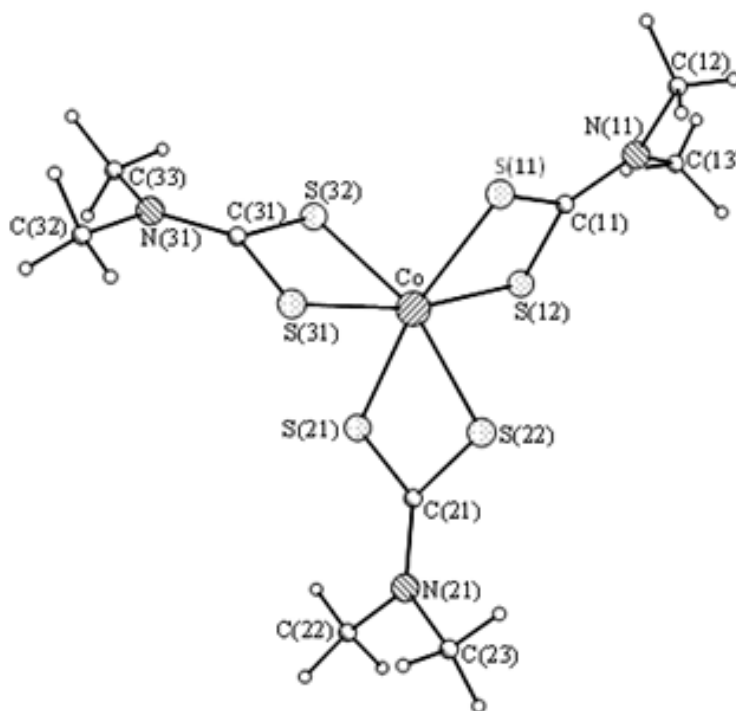


Рис. 3.6. Строение молекулы трис(диметилдитиокарбамато)кобальта(III)

Длины связей $\text{Co}-\text{S}$ в несимметричных циклах существенно различаются: одна связь (2,280(2) и 2,275(1) Å) значительно больше другой (2,261(2) и 2,258(1) Å). В третьем цикле длины связей $\text{Co}-\text{S}$ равны 2,274(2) и 2,271(2) Å. Связи $\text{C}-\text{S}$ (1,706(10)-1,711(4) Å) и $\text{C}-\text{N}$ (1,323(5)-1,333(11) Å) практически одинаковы во всех циклах и близки к соответствующим среднестатистическим значениям в дитиокарбаматных комплексах (1,715 и 1,322 Å [2] соответственно). Средние значения углов $\text{S}-\text{Co}-\text{S}$, $\text{Co}-\text{S}-\text{C}$ и $\text{S}-\text{C}-\text{S}$ в циклах составляют 76,4, 86,5 и 110,5° соответственно. Дитиокарбаматные лиганды в $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ практически плоские (табл. 3.5). Наибольшие отклонения от плоскостей наблюдаются в первой группе CoS_2CNC_2 . Диэдрические углы между плоскостями I и II составляют 85,9°, I и III – 82,8°, II и III – 94,1°.

Отклонения атомов от плоскостей I-III в структуре $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_3]$

I		II		III	
Атом	Отклонение, Å	Атом	Отклонение, Å	Атом	Отклонение, Å
Co	–0,019	Co	0,004	Co	–0,002
S(11)	0,027	S(21)	–0,006	S(31)	0,003
S(12)	0,027	S(22)	–0,006	S(32)	0,003
C(11)	–0,035	C(21)	0,008	C(31)	–0,004
N(11)	–0,144	N(21)	0,039	N(31)	–0,025
C(12)	–0,151	C(22)	0,088	C(32)	–0,009
C(13)	–0,255	C(23)	0,061	C(33)	–0,046

Из-за высокой склонности дитиокарбаматов кобальта(II) к окислению при растворении в органических растворителях не удалось получить их кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований. Поэтому для определения структурных параметров ближайшего окружения кобальта(II) в этих соединениях был использован метод EXAFS спектроскопии, позволяющий получать такие параметры, как межатомные расстояния (с точностью до 0,02 Å), координационные числа, среднеквадратичные отклонения атомов в комплексах, находящихся в любых агрегатных состояниях.

Количественные характеристики локального атомного строения дитиокарбаматов кобальта(II) **1-8** получены из анализа EXAFS CoK-края рентгеновских спектров поглощения этих соединений. Из рис. 3.7 видно, что все МФП EXAFS состоят из основного пика при $r = 1,80$ Å, который однозначно соответствует рассеянию на ближайших координационных сферах, состоящих из атомов серы дитиокарбаматных лигандов, и пика при $r = 2,34$ Å, который в соответствии со строением фрагмента $\text{S}_2\text{CNRR}'$ можно отнести к атомам углерода, ближайшим к кобальту(II). Пики при малых $r = 1,40$ Å не отвечают структурным особенностям и проявляются в силу Фурье-преобразования сигнала и особенностей амплитудной функции рассеяния на атомах серы.

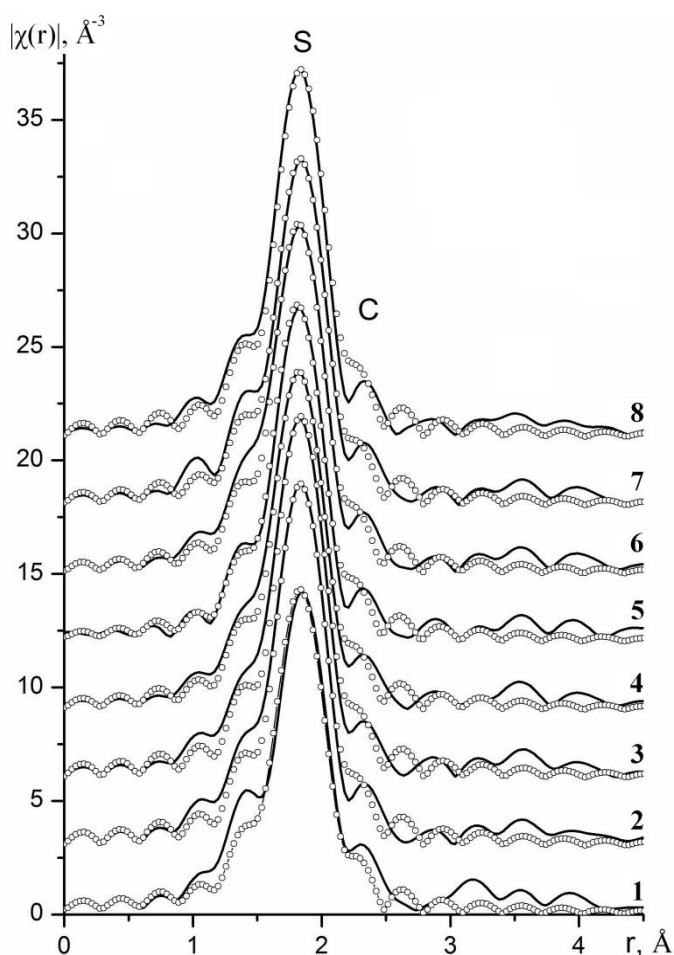


Рис. 3.7. МФП EXAFS спектров CoK-краев поглощения дитиокарбаматов кобальта(II) **1-8** (сплошной линией показаны экспериментальные данные, кружками – результаты расчета)

Результаты расчетов параметров локального атомного окружения кобальта(II) в соединениях **1-8** при выборе соответствующих моделей атомного строения координационного узла (табл. 3.6) указывают на близкие структурные параметры ближайшего окружения во всех комплексах. Вокруг кобальта(II) на расстояниях 2,22-2,26 Å находятся четыре атома серы и на расстояниях 2,73-2,74 Å – два атома углерода двух фрагментов S_2CNRR' .

Таблица 3.6

Структурные параметры дитиокарбаматов кобальта(II), полученные из многосферной подгонки EXAFS данных (R – межатомные расстояния, N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, Q – функция качества подгонки, в сноске показана область аппроксимации)

Соединение	N	R, Å	σ^2 , Å ²	атом	Q*, %
1	2	2,24	0,0039	S	1,6
	2	2,25	0,0039	S	
	2	2,74	0,0039	C	
2	2	2,24	0,0030	S	1,5
	2	2,25	0,0030	S	
	2	2,74	0,0030	C	
3	2	2,24	0,0031	S	1,7
	2	2,26	0,0031	S	
	2	2,74	0,0031	C	
4	2	2,24	0,0035	S	1,4
	2	2,25	0,0035	S	
	2	2,74	0,0035	C	
5	2	2,22	0,0036	S	1,5
	2	2,24	0,0036	S	
	2	2,73	0,0036	C	
6	2	2,23	0,0033	S	1,7
	2	2,24	0,0033	S	
	2	2,73	0,0033	C	
7	2	2,24	0,0034	S	1,4
	2	2,25	0,0034	S	
	2	2,74	0,0034	C	
8	2	2,24	0,0030	S	1,6
	2	2,25	0,0030	S	
	2	2,74	0,0030	C	

* r-пространство $\Delta r = 1,0-2,1$ Å.

О достоверности результатов исследования, получаемых методом EXAFS спектроскопии, можно судить на основании того, что для $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ в бензольном растворе абсолютное значение расстояния Co–S равно 2,26 Å, а в твердом состоянии – 2,28 Å [128], что хорошо согласуется с рентгеноструктурными данными (табл. 3.7).

Таблица 3.7

**Средние значения длин связей в структурах
дитиокарбаматов кобальта(III)**

Соединение	<i>d</i> , Å				Литература
	Co–S	S–C	C–N	N–R	
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$	2,264	1,705	1,320	1,450	[73]
	2,268	1,713	1,323	1,462	[140]
	2,270	1,708	1,328	1,449	[258]
$[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$	2,267	1,718	1,309	1,466	[142]
	2,258	1,704	1,319	1,496	[143]
	2,267	1,710	1,328	1,460	[141]
	2,269	1,718	1,316	–	[74]
$[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Dtc})_3]$	2,262	1,703	1,340	–	[74]
$[\text{Co}(\text{Bn}_2\text{Dtc})_3]$	2,269	1,712	1,318	1,467	[141]
$[\text{Co}(\text{MorphDtc})_3]$	2,270	1,716	1,321	1,467	[77]
$[\text{Co}(\text{MorphDtc})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2,273	1,708	1,321	1,465	[109]
$[\text{Co}(\text{MorphDtc})_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	2,275	1,706	1,330	1,467	[110]
$[\text{Co}(\text{MorphDtc})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,273	1,714	1,318	1,472	[111]

Полученные длины связей Co–S в комплексах **1-8** несколько меньше, чем в соответствующих дитиокарбаматах кобальта(III), хотя известно, что при понижении степени окисления комплексообразователя длины связей металл-лиганд должны увеличиваться. Правда, если учесть, что обычно эти связи короче в плоскоквадратных комплексах, чем в октаэдрических, а также то, что

при понижении степени окисления кобальта от +3 до +2 изменяется геометрия координационного узла от октаэдрической до искаженной плоскоквадратной, можно заключить, что эти два фактора компенсируют друг друга. Важно отметить, что ключевой особенностью кристаллографических исследований дитиокарбаматов кобальта(III) является то, что семь атомов $\text{CoS}_2\text{CNC}_2\ldots$ лежат практически в одной плоскости, а дитиокарбаматные лиганды являются стереохимически жесткими. Этот факт, а также идентичность ИК спектров дитиокарбаматов кобальта(II) и кобальта(III) с одинаковыми заместителями у атомов азота позволяют заключить, что геометрические параметры дитиокарбаматных лигандов практически не будут изменяться при переходе от кобальта(III) к кобальту(II), трансформироваться будет в основном ближайшее атомное окружение кобальта(II).

Исследование термической устойчивости дитиокарбаматов кобальта(II, III) в неизотермических условиях на воздухе показало, что их термолиз имеет сходный характер. На рис. 3.8 представлены дериватограммы соединений $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_2]$ и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$, которые являются типичными для большинства исследуемых комплексов. Из рис. 3.8 видно, что эти соединения устойчивы при нагревании до 280 и 310 °C соответственно. Отличительной особенностью термического поведения $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_2]$ в интервале 20-280 °C является плавное уменьшение массы образца на 2,5%, тогда как масса $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ в этом же температурном интервале не изменяется. Такие же различия были зафиксированы и для остальных дитиокарбаматов кобальта(II) и кобальта(III). Потеря массы $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ при нагревании до 250-290 °C составляла 2,5-8,8% (табл. 3.8). Длительное нагревание этих соединений в сублиматоре с внутренней трубкой, охлаждаемой водой, при температурах, предшествующих разложению, и атмосферном давлении, а также идентичность ИК спектров исходных хелатов, сублиматов и остатков показали, что изменение массы образцов обусловлено их сублимацией. В аналогичных условиях дитиокарбаматы кобальта(III) оказались практически нелетучими, хотя, согласно литературным данным [259], процент сублимации $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ при 180 °C и давлении $2,25\text{-}3,75 \cdot 10^{-4}$ Па

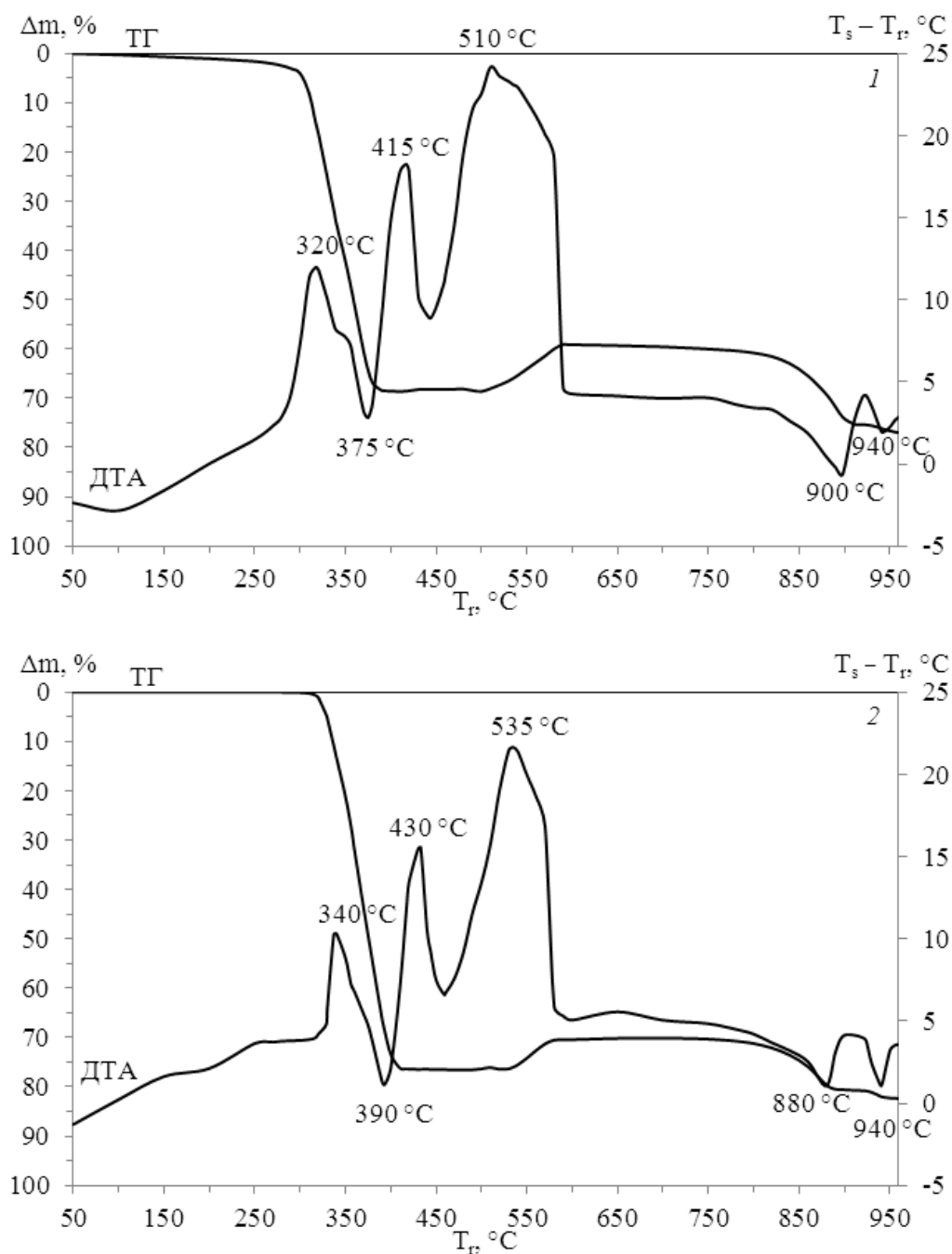


Рис. 3.8. Дериватограммы $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_2]$ (1) и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ (2)

составлял 4,5%, а теплота сублимации – $2,22 \pm 0,05$ кДж·моль⁻¹ [17]. Таким образом, дитиокарбаматы кобальта(II) более летучи, чем соединения кобальта(III). Первые эндотермические пики на кривых ДТА исследуемых соединений (табл. 3.8) обусловлены их плавлением, что подтверждалось визуальными наблюдениями. Только в случае соединения $[\text{Co}(\text{MorphDtc})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ два первых эндотермических эффекта связаны со ступенчатым удалением сольватированного хлороформа.

**Результаты анализа начальных стадий термического разложения
дитиокарбаматов кобальта(II, III)**

Соединение	Интервал температур, °C	T_{\max} и T_{\min} экзотических (↑) и эндотермических (↓), °C	Суммарная потеря массы, %	k_0 , с ⁻¹	E_a , кДж·моль ⁻¹
[Co(Me ₂ Dtc) ₂]	20-280	—	2,5	—	—
	280-390	320 (↑), 375 (↓)	68,4	$2,8 \cdot 10^9$	142
[Co(Et ₂ Dtc) ₂]	20-275	265 (↓)	5,4	—	—
	275-375	305 (↑), 350 (↓)	70,6	$8,3 \cdot 10^{11}$	166
[Co(Pr ₂ Dtc) ₂]	20-285	175 (↓)	5,4	—	—
	285-375	330 (↓)	74,4	$5,5 \cdot 10^{12}$	179
[Co(Bu ₂ Dtc) ₂]	20-290	145 (↓)	4,5	—	—
	290-360	330 (↓)	75,9	$6,5 \cdot 10^{17}$	233
[Co(Bn ₂ Dtc) ₂]	20-285	225 (↓)	7,5	—	—
	285-330	300 (↓)	68,3	—	—
[Co(PipDtc) ₂]	20-285	215 (↓)	8,8	—	—
	285-360	305 (↑), 335 (↓)	68,6	$4,6 \cdot 10^{10}$	146
[Co(HmiDtc) ₂]	20-250	—	3,5	—	—
	250-320	295 (↑), 310 (↓)	58,9	—	—
[Co(MorphDtc) ₂]	20-285	215 (↓)	6,2	—	—
	285-345	315 (↓)	69,3	$5,3 \cdot 10^{18}$	236
[Co(Me ₂ Dtc) ₃]	310-410	340 (↑), 390 (↓)	76,2	$2,1 \cdot 10^{11}$	171
[Co(Et ₂ Dtc) ₃]	20-285	275 (↓)	0	—	—
	285-375	355 (↓)	78,6	$3,6 \cdot 10^{17}$	235
[Co(Pr ₂ Dtc) ₃]	20-310	175 (↓)	0	—	—
	310-385	330 (↑), 370 (↓)	82,5	$1,3 \cdot 10^{24}$	320

Продолжение табл. 3.8

Соединение	Интервал температур, °C	T_{\max} и T_{\min} экзо- (↑) и эндоэффектов (↓), °C	Суммарная потеря массы, %	k_0 , с ⁻¹	E_a , кДж·моль ⁻¹
[Co(Bu ₂ Dtc) ₃]	20-220	145 (↓)	0	—	—
	220-360	225 (↓), 285 (↓), 340 (↓)	83,4	—	—
[Co(Bn ₂ Dtc) ₃]	20-275	230 (↓)	4,7	—	—
	275-335	305 (↓)	75,1	—	—
[Co(PipDtc) ₃]	20-310	265 (↓)	1,6	—	—
	310-375	330 (↑), 345 (↓)	77,4	$8,4 \cdot 10^{13}$	194
[Co(HmiDtc) ₃]	20-250	240 (↓)	2,5	—	—
	250-335	275 (↑), 315 (↓)	69,9	$3,1 \cdot 10^{29}$	355
[Co(MorphDtc) ₃]·CHCl ₃	20-110	100 (↓)	9,6	—	—
	110-200	190 (↓)	18,4	—	—
	200-270	265 (↓)	20,6	—	—
	270-350	295 (↑), 330 (↓)	75,2	$5,8 \cdot 10^{17}$	227
[Co(Cy ₂ Dtc) ₃]	20-240	215 (↓)	3,1	—	—
	240-360	255 (↑), 290 (↑), 320 (↓), 340 (↓)	82,8	$3,4 \cdot 10^{16}$	219
[Co(EtPhDtc) ₃]	20-310	235 (↓)	5,0	—	—
	310-375	355 (↓)	77,7	$6,2 \cdot 10^{19}$	261

При дальнейшем нагревании диметилдитиокарбаматов кобальта(II, III) на кривых ДТА в интервале температур 280-410 °C наблюдаются следующие один за другим экзо- и эндоэффекты, сопровождающиеся потерей значительной части первоначальной массы образцов (68,4 и 76,2% соответственно). Расчеты по кривым ТГ, а также анализ продуктов разложения показали, что термолиз на

этой стадии протекает с образованием CoS . Большинство исследованных в работе соединений разлагаются до CoS в одну стадию (рис. 3.8). Только на кривых ТГ гексаметилендитиокарбаматов кобальта(II, III) (рис. 3.9) отчетливо видны две ступени, первая из которых обусловлена разложением образцов до $\text{Co}(\text{NCS})_3$, а вторая – образованием CoS . Это согласуется с мнением авторов [10-11] о том, что термическое разложение дитиокарбаматов переходных металлов до соответствующих сульфидов, как правило, протекает через промежуточное образование изотиоцианатов этих металлов.

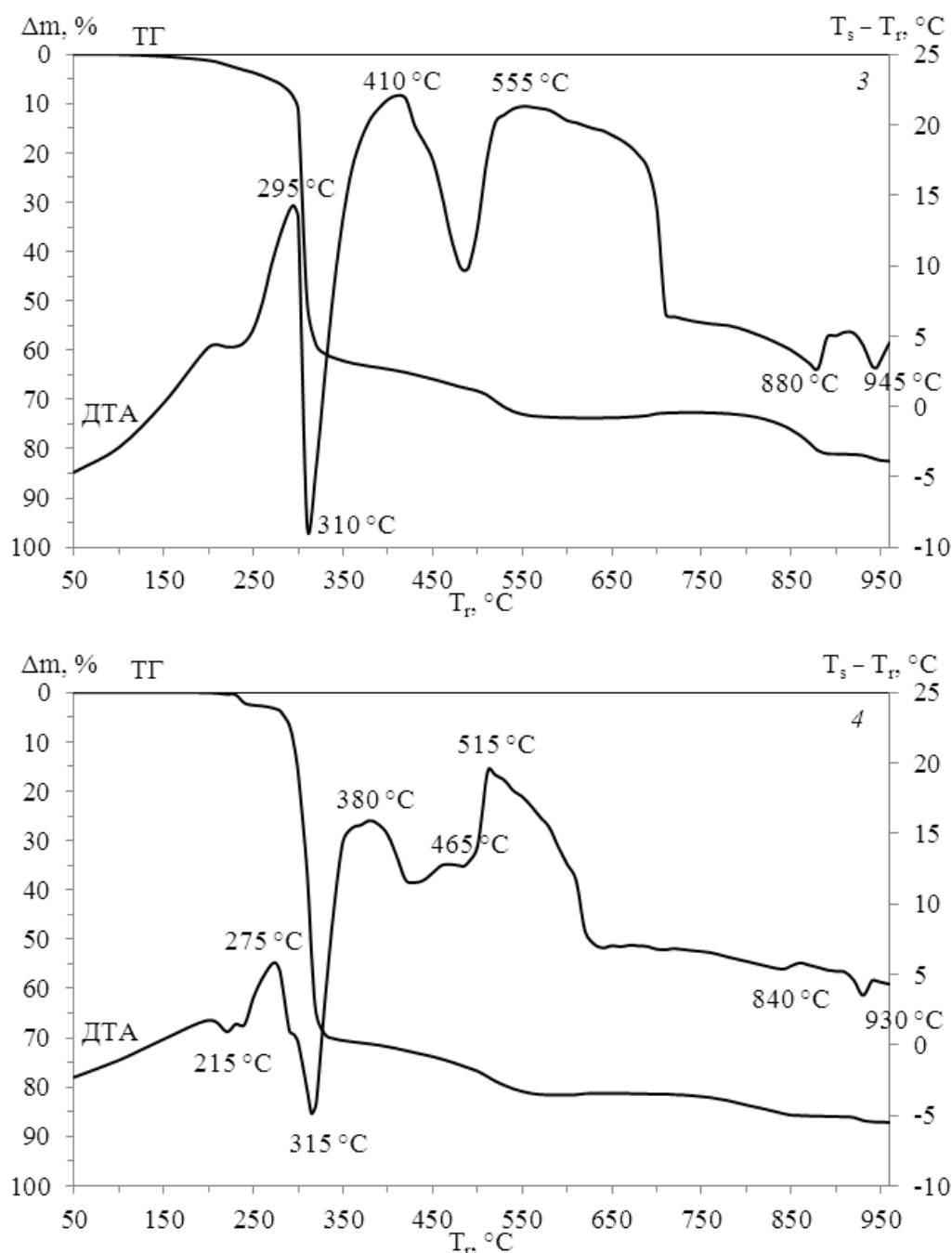
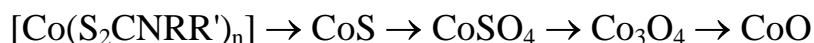


Рис. 3.9. Дериватограммы $[\text{Co}(\text{HmiDtc})_2]$ (1) и $[\text{Co}(\text{HmiDtc})_3]$ (2)

Для топохимических процессов $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_n] \rightarrow \text{CoS}$ ($n = 2, 3$) и $[\text{Co}(\text{HmiDtc})_3] \rightarrow \text{Co}(\text{NCS})_3$ были определены кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса (табл. 3.8). Результаты линеаризации исходных данных динамической термогравиметрии образцов, для которых расчетные точки укладывались на прямые линии, представлены на рис. Б.1-Б.2. Анализ полученных кинетических параметров показал, что повышение степени окисления комплексообразователя, а также удлинение цепи алкильных заместителей приводят к увеличению энергий активации.

При нагревании выше 450°C сульфид кобальта(II), образующийся в результате термоллиза дитиокарбаматов кобальта(II, III), окисляется кислородом воздуха до CoSO_4 , что сопровождается экзоэффектом на кривой ДТА и приростом массы на кривой ТГ (рис. 3.8). При температуре выше 800°C CoSO_4 разлагается до Co_3O_4 , который при нагревании выше 900°C превращается в CoO . Эти процессы сопровождаются двумя эндоэффектами на кривой ДТА и незначительной потерей массы на кривой ТГ.

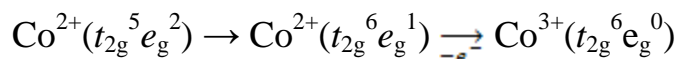
Основываясь на полученных результатах и литературных данных [10-11], общую схему термического разложения дитиокарбаматов кобальта(II, III) можно представить следующим образом:



Не исключено, что первая стадия протекает с образованием $\text{Co}(\text{NCS})_3$ в качестве интермедиата термоллиза.

Таким образом, приведенные выше данные указывают на то, что, несмотря на высокую склонность дитиокарбаматов кобальта(II) к окислению (особенно в органических растворителях), их можно синтезировать в воде, даже не прибегая к созданию инертной атмосферы. Относительную устойчивость разных степеней окисления центрального атома можно оценить, исходя из энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). Известно, что в водном растворе кобальт(III) неустойчив и восстанавливается до кобальта(II) [260], тогда как в органических растворителях в присутствии дитиокарбаматных лигандов, характеризующихся сильным полем, кобальт(II) самопроизвольно окисляется до

кобальта(III). Состояние кобальта(III) стабилизируется, чему способствуют значения энергии спин-спаривания и ЭСКП, особенно при сильном поле лигандов. Окисление кобальта(II) до кобальта(III) приводит к переходу высокоспинового состояния центрального атома в низкоспиновое. Предположительно, процесс окисления происходит в две стадии: первая из них – перегруппировка электрона в низкоспиновое состояние, вторая – удаление седьмого электрона с образованием кобальта(III):



Данный механизм не означает, что реакция действительно протекает таким образом, но эти стадии удобны для рассмотрения термодинамики процесса. Первая стадия включает спаривание электронов, причем энергия спаривания частично компенсируется повышенной ЭСКП для низкоспиновой конфигурации. Лиганды с сильным полем способствуют протеканию этой стадии. Вторая стадия, т.е. удаление электрона, занимающего высокоэнергетический e_g -уровень, будет эндотермической из-за высокого значения энергии ионизации I_3 для перехода $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, но ЭСКП способствует ионизации, причем, чем сильнее поле, тем больше значение параметра расщепления. Кроме того, надо учитывать также энтропийный фактор при образовании хелатных циклов.

Следует подчеркнуть, что дитиокарбаматы кобальта(II) и кобальта(III) существенно различаются по составу, магнитным свойствам, строению координационного полиэдра, хотя их спектроскопические (ИК, ЭСП) и термические характеристики очень близки. Таким образом, в результате данного исследования был разрешен дискуссионный вопрос о возможности получения дитиокарбаматов кобальта(II) и их строении.

3.2. Молекулярные комплексы дитиокарбаматов кобальта(III) с иодом

Согласно данным элементного анализа (табл. 3.9), при взаимодействии $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с трехкратным избытком I_2 в среде хлороформ-диэтиловый эфир по методике 2.7 получены продукты состава $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ (**19-24**).

Синтезированные соединения хорошо растворимы в хлороформе, бензоле,

Таблица 3.9

Результаты химического анализа молекулярных комплексов дитиокарбаматов кобальта(III) с иодом

Соединение		Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
№	Аббревиатура	N	S	I	Co		N	S	I	Co
19	[Co(Me ₂ Dtc) ₃]·2I ₂	4,58	20,85	54,51	6,33	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ I ₄ Co	4,53	20,75	54,75	6,36
20	[Co(Et ₂ Dtc) ₃]·2I ₂	4,19	19,11	50,43	5,84	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ I ₄ Co	4,15	19,02	50,19	5,83
21	[Co(Cy ₂ Dtc) ₃]·2I ₂	3,19	14,04	38,26	4,39	C ₃₉ H ₆₆ N ₃ S ₆ I ₄ Co	3,15	14,40	38,00	4,41
22	[Co(PipDtc) ₃]·2I ₂	4,02	18,28	48,62	5,61	C ₁₈ H ₃₀ N ₃ S ₆ I ₄ Co	4,01	18,37	48,46	5,63
23	[Co(HmiDtc) ₃]·2I ₂	3,91	17,74	46,44	5,38	C ₂₁ H ₃₆ N ₃ S ₆ I ₄ Co	3,86	17,66	46,59	5,41
24	[Co(MorphDtc) ₃]·2I ₂	4,03	18,35	48,43	5,61	C ₁₅ H ₂₄ N ₃ O ₃ S ₆ I ₄ Co	3,99	18,26	48,19	5,60

этилацетате, ДМФА, ацетонитриле, хуже – в этаноле, диэтиловом эфире, практически нерастворимы в воде. Следует отметить, что их растворы в хлороформе, бензоле имеют коричневый цвет, такой же, как в твердом виде, а в ацетонитриле, ДМФА – зеленый. Это свидетельствует об отсутствии сольватации в первом случае и о ее наличии – во втором.

Измерение молярной магнитной восприимчивости соединений $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ показало, что все они диамагнитны и являются низкоспиновыми комплексами кобальта(III).

Для выяснения природы связей в комплексах **19-24** был проведен сравнительный анализ ИК спектров этих соединений и соответствующих дитиокарбаматов кобальта(III). Отнесение основных колебательных частот в ИК спектрах приведено в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Основные колебательные частоты в ИК спектрах дитиокарбаматов кобальта(III) и их молекулярных комплексов с иодом

Соединение	Тиоамидные полосы, см^{-1}					$\nu(\text{Co-S}), \text{см}^{-1}$
	I	II	III	IV	V	
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$	1525	1253	1143, 1050	984	580	362
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$	1538	1249	1149, 1052	974	577	355
$[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$	1486	1267	1148, 1077	1001	578	361
$[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$	1506	1272	1147, 1076	987	570	360
$[\text{Co}(\text{Cy}_2\text{Dtc})_3]$	1472	1241	1150, 1055	1003	582	368
$[\text{Co}(\text{Cy}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$	1484	1244	1151, 1056	1000	585	362
$[\text{Co}(\text{PipDtc})_3]$	1489	1236	1129, 1024	1005	544	361
$[\text{Co}(\text{PipDtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$	1509	1243	1135, 1021	976	550	359
$[\text{Co}(\text{HmiDtc})_3]$	1498	1267	1168, 1097	985	560	359
$[\text{Co}(\text{HmiDtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$	1506	1268	1167, 1095	976	554	359
$[\text{Co}(\text{MorphDtc})_3]$	1488	1233	1111, 1066	1004	550	361
$[\text{Co}(\text{MorphDtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$	1501	1236	1109, 1064	988	547	365

Из таблицы видно, что частоты тиаамидных полос II, III и V в спектрах дитиокарбаматов кобальта(III) и их комплексов с иодом мало различаются. Изменения претерпевают полосы I и IV. Смещение в низкочастотную область на $3\text{--}16\text{ см}^{-1}$ тиаамидной полосы IV, ответственной в основном за валентные колебания связи C=S, указывает на участие атомов серы в связывании с иодом. При этом тиаамидная полоса I смещается в высокочастотную область на $8\text{--}20\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о незначительном увеличении кратности связи C–N.

Подробная информация о строении **19–24** была получена в результате РСА соединения $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ (табл. Б.4–Б.5), структура которого представляет собой молекулярный комплекс и состоит из комплексных молекул $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ (рис. 3.10) и молекул I_2 .

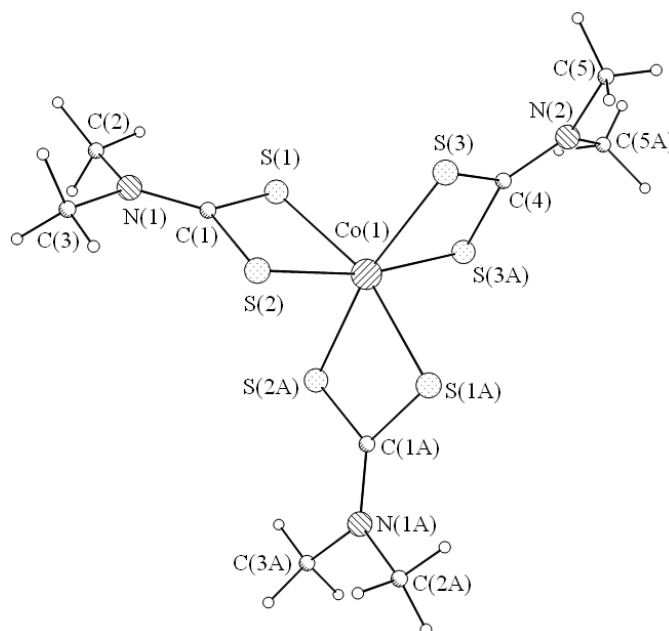


Рис. 3.10. Строение комплексной молекулы $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ в структуре $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$

В структуре $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ молекула $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ располагается на кристаллографической оси 2, тогда как в исходном $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ – в общем положении, т.е. не содержит элементов симметрии. Она также состоит из двух одинаковых асимметричных и одного симметричного четырехатомных хелатных циклов $\{\text{CoS}_2\text{C}\}$. Координационный полиэдр атома Co – тетраэдрически искаженный октаэдр, двугранные углы между плоскостями CoSS отклоняются

от идеального значения (90°) и равны $83,3-96,7^\circ$. Длины связей Co–S существенно различаются: наименьшее значение ($2,2600(8)$ Å) имеет связь Co(1)–S(2) в неплоском хелатном цикле Co(1)S(1)S(2)C(1), в котором перегиб цикла по связи S...S составляет $6,7^\circ$; вторая связь Co(1)–S(1) самая длинная ($2,2786(8)$ Å). В симметричном плоском хелатном цикле Co(1)S(3)S(3#)C(4) связь Co(1)–S(3) имеет промежуточное значение ($2,2722(8)$ Å). При этом длины связей C–S и C–N в обоих хелатных циклах практически (в пределах 2σ) одинаковы: C–S – $1,722(3)$, $1,725$ и $1,731(3)$ Å; C–N – $1,310(4)$ и $1,317(5)$ Å.

В молекулах I_2 , входящих в состав комплекса, связи I–I ($2,7540(6)$ и $2,7784(7)$ Å) длиннее, чем в структуре чистого I_2 ($2,72$ Å [261]). Некоторое ослабление связей I–I, а также различие в длинах связей Co–S можно объяснить спецификой межмолекулярного взаимодействия между атомами иода и серы. Упаковка молекул в кристалле слоистая (рис. 3.11).

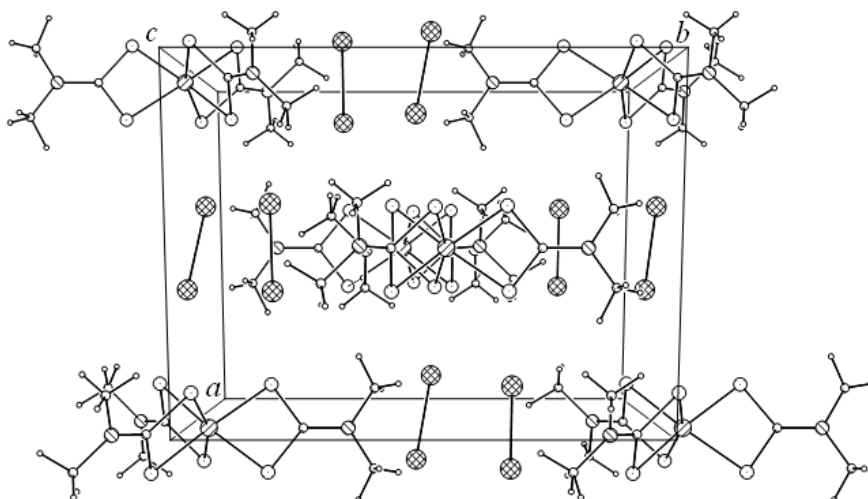


Рис. 3.11. Слоистое расположение молекул в структуре $[Co(Me_2Dtc)_3] \cdot 2I_2$

Слои, параллельные плоскости bc , состоят из молекул $[Co(Me_2Dtc)_3]$ и димеров $I_2 \cdots I_2$, в которых расстояние между атомами иода разных молекул равно $4,249(1)$ Å, что несколько меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов ($4,29$ Å [262]). В слоях межмолекулярные расстояния S(1)⋯I(1) ($3,817(1)$ Å) и S(2)⋯I(1) ($3,836(1)$ Å) близки к величине, характеризующей специфическое взаимодействие между атомами ($3,82$ Å), и существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ($3,97$ Å), тогда как между слоями наблюдается более силь-

ное взаимодействие между атомами серы и иода – расстояния $I \cdots S$ необычайно короткие ($I(1) \cdots S(3) = 3,148(1) \text{ \AA}$, $I(2) \cdots S(2) = 3,144(1) \text{ \AA}$) (рис. 3.12).

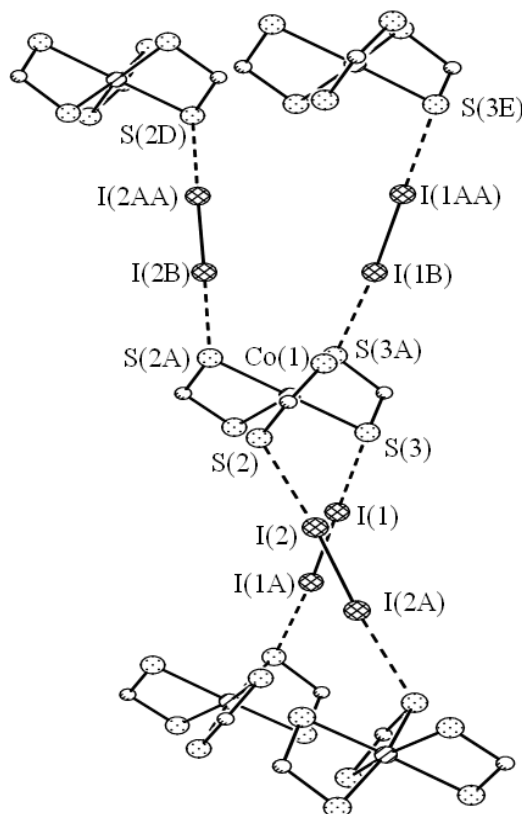


Рис. 3.12. Контакты $I \cdots S$ между слоями молекул в структуре $[Co(Me_2Dtc)_3] \cdot 2I_2$

Следует отметить, что длины связей $Co-S$ с участием атомов $S(2)$ и $S(3)$, вовлеченных в такое межмолекулярное взаимодействие, короче по сравнению со связью $Co(1)-S(1)$, причем есть определенная логика в изменении длин этих связей. Атом $S(2)$ участвует в двух контактах ($3,144$ и $3,836 \text{ \AA}$), атом $S(3)$ – в одном ($3,148 \text{ \AA}$), атом $S(1)$ – тоже в одном, но более слабом ($3,817 \text{ \AA}$), и длины связей $Co-S$ симбатны участию атомов серы в контактах и равны соответственно $2,2600$, $2,2714$ и $2,2786 \text{ \AA}$. Можно полагать, что обнаруженное межмолекулярное взаимодействие сера-иод определяется взаимодействием неподеленных электронных пар (НЭП) атомов серы и иода и является направленным взаимодействием. В самых прочных контактах ($3,14 \text{ \AA}$) значения углов $I(1A)-I(1) \cdots S(3)$ и $I(2A)-I(2) \cdots S(2)$ близки к 180° , а угол $I(1) \cdots S(2) \cdots I(2)$ между прочным и более слабым ($3,84 \text{ \AA}$) контактами близок к 120° , т.е. соответствует ориентации НЭП атома $S(2)$. Если принять такую модель взаимодействия, то далее следует

рассматривать “выведение” НЭП атомов серы как фактор, приводящий к понижению эффективного отрицательного заряда на атоме серы, а значит к уменьшению ионной компоненты связи Co–S, т.е. к упрочению этой связи. Найденные в $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ длины связей Co–S согласуются с участием двух НЭП атома S(2) и по одной НЭП атомов S(3) и S(1). Данные, полученные в результате РСА, подтвердили правильность выводов о характере связей в комплексах $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, сделанных при интерпретации ИК спектров.

Состояние молекулярных комплексов **19-24** в растворах определено сравнением их ЭСП со спектрами исходных соединений в растворителях различной полярности (тетрахлорметан, бензол, хлороформ, 1,4-диоксан, этилацетат, тетрагидрофуран, ДМФА, ацетонитрил). В качестве иллюстрации на рис. 3.13 представлены спектры поглощения $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]^*$ в хлороформе, а также иода и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ в ацетонитриле и в хлороформе. Молярные коэффициенты светопоглощения $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ в области 450-800 нм рассчитаны для концентрации комплекса $3 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, а в области 250-450 нм – $2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

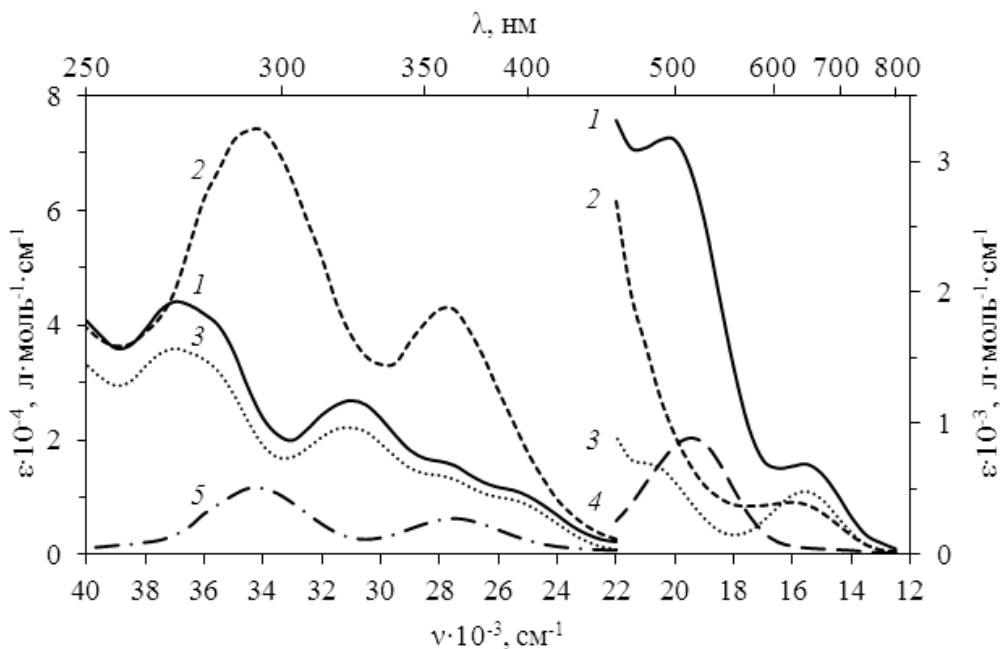


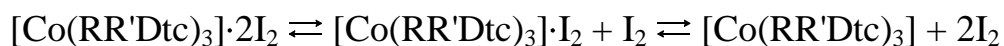
Рис. 3.13. ЭСП растворов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ в хлороформе (1) и в ацетонитриле (2), $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ в хлороформе (3), I_2 в хлороформе (4) и в ацетонитриле (5)

* Отнесение полос поглощения для дитиокарбаматов кобальта(III) приведено в подразделе 3.1.

Из рис. 3.13 видно, что спектры иода в хлороформе (кривая 4) и в ацетонитриле (кривая 5) резко различаются. Первый имеет единичную полосу поглощения около 515 нм, характерную для I_2 и наблюдающуюся также в спектре паров иода [263-264]. Во втором появляются две новые интенсивные полосы, которые в соответствии с литературными данными [263-264] типичны для комплексов иода с донорными растворителями и приписываются поглощению, связанному с переносом заряда при переходе из основного состояния в возбужденное.

ЭСП растворов $[Co(RR'Dtc)_3] \cdot 2I_2$, содержащих различные заместители у атомов азота в дитиокарбаматных лигандах, однотипны, что свидетельствует об аналогичном строении этих соединений. Различия наблюдаются только в интенсивностях полос поглощения. Так, оптическая плотность 0,001 М растворов $[Co(RR'Dtc)_3] \cdot 2I_2$ в хлороформе при ≈ 641 нм (переход $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$) убывает в ряду: Pip (1,32), Hmi (1,30), Et₂ (1,12), Me₂ (0,79), Morph (0,76).

Более сильное влияние на положение, интенсивность и форму полос поглощения оказывает изменение среды. В ЭСП растворов $[Co(RR'Dtc)_3] \cdot 2I_2$ в неполярных апротонных растворителях (CCl_4 , C_6H_6 , $CHCl_3$) наблюдается увеличение интенсивностей всех полос поглощения по сравнению с исходными компонентами. При этом иодная полоса претерпевает небольшой гипсохромный сдвиг (табл. 3.11). Обращает на себя внимание тот факт, что при разбавлении растворов интенсивности полос поглощения комплексов уменьшаются в большей степени, чем это следует из закона Бугера-Ламберта-Бера, и только очень разбавленные растворы подчиняются основному закону светопоглощения. Очевидно, что при изменении концентраций $[Co(RR'Dtc)_3] \cdot 2I_2$ состояние поглощающих частиц меняется, и в неполярных растворителях устанавливаются равновесия между молекулярными комплексами и продуктами их диссоциации:



В полярных растворителях (этилацетат, тетрагидрофуран, ДМФА, ацетонитрил) в ЭСП комплексов **19-24** наблюдается полоса при ≈ 360 нм. Согласно литературным данным [265], такую полосу в спектрах комплексов тиокарбонильных соединений с иодом связывают с переносом заряда ($n \rightarrow \sigma^*$ -переход). Сле-

Таблица 3.11

**Полосы поглощения в ЭСП растворов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]\cdot 2\text{I}_2$
в растворителях с различной сольватирующей способностью**

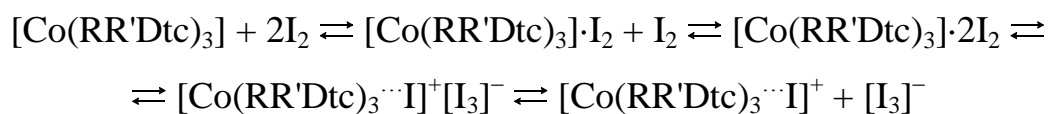
Растворитель	ε	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	DN_{SbCl_5}	AN	E_T	Z	λ_{max} , нм (lgε)					
Тетрахлорметан	2,2	0	0	8,6	32,5	–	≈640 (≈2,88)	504 (3,48)	≈393 (≈3,89)	364 (4,07)	323 (4,58)	278 (4,81)
1,4-Диоксан	2,2	1,63	14,8	10,8	36,0	–	641 (2,76)	≈484 (≈3,30)	≈382 (≈4,17)	≈357 (≈4,24)	≈315 (≈4,48)	282 (4,66)
Бензол	2,3	0	0,1	8,2	34,5	54,0	640 (2,99)	494 (3,57)	≈393 (≈4,08)	≈360 (≈4,12)	315 (4,52)	–
Хлороформ	4,8	4,23	–	23,1	39,1	63,2	640 (2,90)	496 (3,50)	≈392 (≈4,05)	≈356 (≈4,21)	324 (4,43)	272 (4,66)
Этилацетат	6,0	6,03	17,1	9,3	38,1	59,4	642 (2,65)	≈483 (≈2,82)	≈391 (≈3,92)	≈365 (4,05)	–	–
Тетрагидрофуран	7,6	5,7	20,0	8,0	37,4	58,8	643 (2,75)	–	–	361 (4,36)	–	–
ДМФА	36,1	12,7	26,6	16,0	42,8	68,5	643 (2,67)	–	–	360 (4,38)	321 (4,44)	–
Ацетонитрил	38,8	10,7	14,1	18,9	46,0	71,3	641 (2,68)	–	–	360 (4,62)	292 (4,80)	–

ε – диэлектрическая проницаемость; μ – дипольный момент; DN_{SbCl_5} – донорное число по Гутману, ккал·моль^{–1}; акцепторные числа:

AN – по Гутману, E_T – по Димроту и Рейхардту, Z – по Косову, ккал·моль^{–1} [268-270].

дует отметить, что ее интенсивность в ЭСП соединений **19-24** увеличивается симбатно росту диэлектрической проницаемости и акцепторной способности растворителей (табл. 3.11), а интенсивность полосы иода в видимой области спектров комплексов уменьшается вплоть до полного ее исчезновения. Кроме того, в спектрах растворов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ в ацетонитриле появляется еще одна интенсивная полоса при $\approx 290\text{ нм}$. Полосы при ≈ 360 и ≈ 290 нм обусловлены $\pi_g \rightarrow \sigma_u^*$ - и $\sigma_g \rightarrow \sigma_u^*$ -переходами в симметричном трийодид-ионе [266], характерными для большинства комплексов иода с различными донорами. Появление указанных полос в ЭСП соединений **19-24** связано с образованием в полярных растворителях ионных ассоциатов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3 \cdots \text{I}]^+[\text{I}_3]^-$ и продуктов их диссоциации. Это заключение, сделанное на основании спектральных данных, подтверждается кондуктометрическими исследованиями. Значения молярной электропроводности 0,001 М растворов $\text{Co}[\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ (в ДМФА и в ацетонитриле) составляли соответственно 137 и 268 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, что характерно для электролитов [267].

Из вышеизложенного следует, что в растворах $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ устанавливаются равновесия, на смещение которых существенно влияет природа растворителя. Эти равновесия с учетом теоретических представлений в упрощенной форме можно представить следующим образом:



Изучение процесса термического разложения соединений **19-24** показало, что их термолиз протекает в несколько стадий, имеет сложный механизм, который не сводится к последовательному отщеплению двух молекул иода и дальнейшему разложению образующихся дитиокарбаматов кобальта(III). Представленная на рис. 3.14 дериватограмма $[\text{Co}(\text{PipDtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ является типичной для соединений **19-24**.

Первой стадией разложения комплексов является процесс инконгруэнтного плавления, которому соответствует эндотермический пик на кривой ДТА без потери массы при 140 (Et), 150 (Pip), 165 (Me), 190 (Morph) и 200 °С (Hmi).

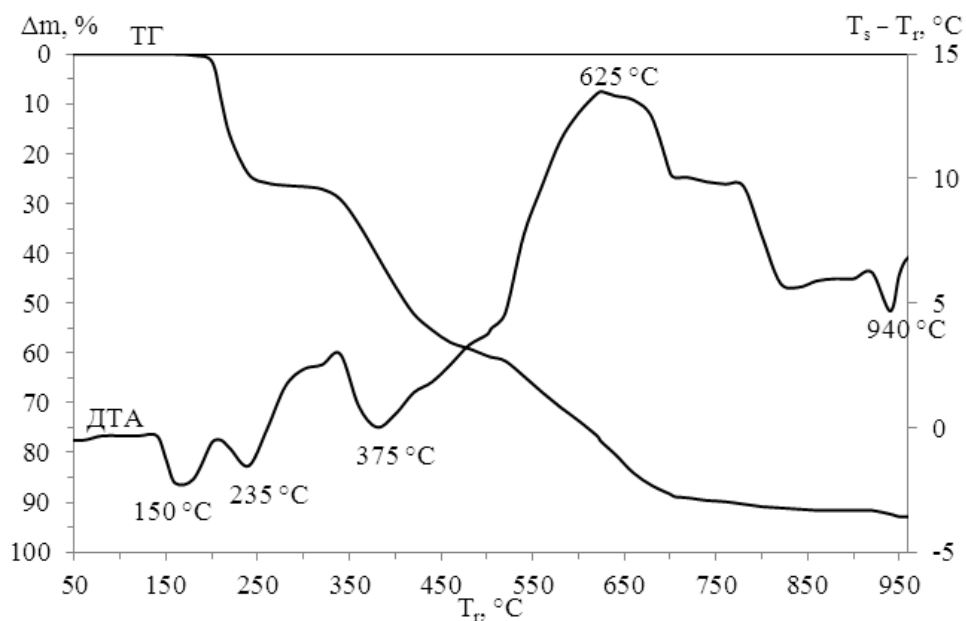


Рис. 3.14. Дериватограмма $[\text{Co}(\text{PipDtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$

Второй эндоэффект на кривых ДТА при 210-260 °C соответствует потере одного моль иода, что подтверждается сходимостью рассчитанных и наблюдаемых на кривых ТГ убылей масс, а также визуальными наблюдениями.

Третий эндоэффект на кривых ДТА при 290-380 °C сопровождается более значительной потерей массы, свидетельствующей о том, что, наряду с удалением иода, происходит термодеструкция дитиокарбаматного лиганда. Примерно в этом же температурном интервале исходные $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ разлагаются до CoS (рис. 3.8, табл. 3.8), чего не наблюдается в случае $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$.

Характерно, что экзоэффекты на кривых ДТА выше 470 °C сопровождаются в отличие от $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ не приростом, а ступенчатой убылью массы на кривой ТГ и обусловлены глубокой окислительной термодеструкцией образцов с образованием в качестве конечного продукта термолитиза Co_3O_4 . При нагревании выше 900 °C он разлагается до CoO , что сопровождается обратимым эндоэффектом на кривой ДТА и незначительной убылью массы на кривой ТГ.

Таким образом, установлено, что соединения $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ образуются в результате донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами иода (акцептором) и дитиокарбаматными лигандами (донором) и представляют собой комплексы с переносом заряда.

3.3. Особенности взаимодействия дитиокарбаматов кобальта(III) с хлором и бромом

В отличие от иода, при взаимодействии $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cy}, \text{RR}' = \text{Pip}, \text{Hmi}, \text{Morph}$) с хлором или бромом (методика 2.8) образуются соединения, в которых, согласно брутто-формулам (табл. 3.12), на один атом кобальта приходится два дитиокарбаматных лиганда, обозначенных как $(\text{RR}')_2\text{Ditt}$, и четыре атома галогена. Независимо от растворителя (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_6H_6 , CH_3CN и др.), если $\text{R} = \text{R}' = \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Bn}$, новые соединения выделить не удалось.

Полученные соединения $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, практически нерастворимы в органических растворителях (хлороформ, бензол, ацетонитрил, ацетон и др.), а в воде и формамиде растворяются с разложением. Их индивидуальность подтверждена данными РФА (табл. Б.1).

Энергия электронных переходов и мультиплетная структура полос поглощения в ближней ИК и видимой областях СДО соединений $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ (рис. 3.15) не зависят от природы заместителей RR' , а определяются только наличием в их составе атомов хлора или брома. Сопоставление полученных спектров отражения с ЭСП соединений, содержащих $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -ионы [271], позволяет сделать вывод, что в исследуемых комплексах атом кобальта находится в тетраэдрическом окружении четырех ионов галогена. Полосы в области $4400\text{--}6100\text{ см}^{-1}$ отнесены к переходу ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F}) (\nu_2)$, а более высокочастотные ($13800\text{--}15900\text{ см}^{-1}$) – к переходу ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P}) (\nu_3)$. Ширина и мультиплетность полос в СДО соединений $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ свидетельствуют об их колебательной структуре, спин-орбитальном взаимодействии и искажении симметрии комплексов.

Величины эффективных магнитных моментов соединений **25-36** при комнатной температуре составляют $4,63\text{--}4,91$ М.Б. (табл. Б.6), что указывает на высокоспиновое состояние кобальта(II) ($S = 3/2$) и тетраэдрическое строение исследуемых комплексов. Измеренные величины $\mu_{\text{эфф}}$ превышают чисто спиновое значение ($3,87$ М.Б.). Обусловлено это тем, что за счет спин-орбитального взаи-

Таблица 3.12

Результаты химического анализа продуктов взаимодействия дитиокарбаматов кобальта(III) с хлором (бромом)

Соединение		Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
№	Аббревиатура	N	S	Cl (Br)	Co		N	S	Cl (Br)	Co
25	Me ₄ Ditt[CoCl ₄]	6,46	28,94	32,21	13,29	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cl ₄ Co	6,35	29,07	32,14	13,36
26	Me ₄ Ditt[CoBr ₄]	4,62	20,61	51,78	9,61	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Br ₄ Co	4,53	20,72	51,64	9,52
27	Et ₄ Ditt[CoCl ₄]	5,74	25,88	28,39	11,78	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cl ₄ Co	5,63	25,79	28,52	11,85
28	Et ₄ Ditt[CoBr ₄]	4,08	19,11	47,43	8,78	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Br ₄ Co	4,15	19,00	47,34	8,73
29	Cy ₄ Ditt[CoCl ₄]	4,03	18,11	19,73	8,22	C ₂₆ H ₄₄ N ₂ S ₄ Cl ₄ Co	3,93	17,97	19,87	8,26
30	Cy ₄ Ditt[CoBr ₄]	3,19	14,44	35,96	6,69	C ₂₆ H ₄₄ N ₂ S ₄ Br ₄ Co	3,14	14,39	35,85	6,61
31	Pip ₂ Ditt[CoCl ₄]	5,42	24,51	27,08	11,26	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cl ₄ Co	5,37	24,60	27,20	11,30
32	Pip ₂ Ditt[CoBr ₄]	4,14	18,23	45,76	8,54	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ S ₄ Br ₄ Co	4,01	18,35	45,72	8,43
33	Hmi ₂ Ditt[CoCl ₄]	5,18	23,26	25,84	10,69	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ S ₄ Cl ₄ Co	5,10	23,35	25,81	10,73
34	Hmi ₂ Ditt[CoBr ₄]	3,82	17,71	44,03	8,14	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ S ₄ Br ₄ Co	3,85	17,64	43,95	8,10
35	Morph ₂ Ditt[CoCl ₄]	5,41	24,34	26,94	11,16	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₄ Cl ₄ Co	5,33	24,42	27,00	11,22
36	Morph ₂ Ditt[CoBr ₄]	4,04	18,11	45,52	8,37	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₄ Br ₄ Co	3,98	18,24	45,46	8,38

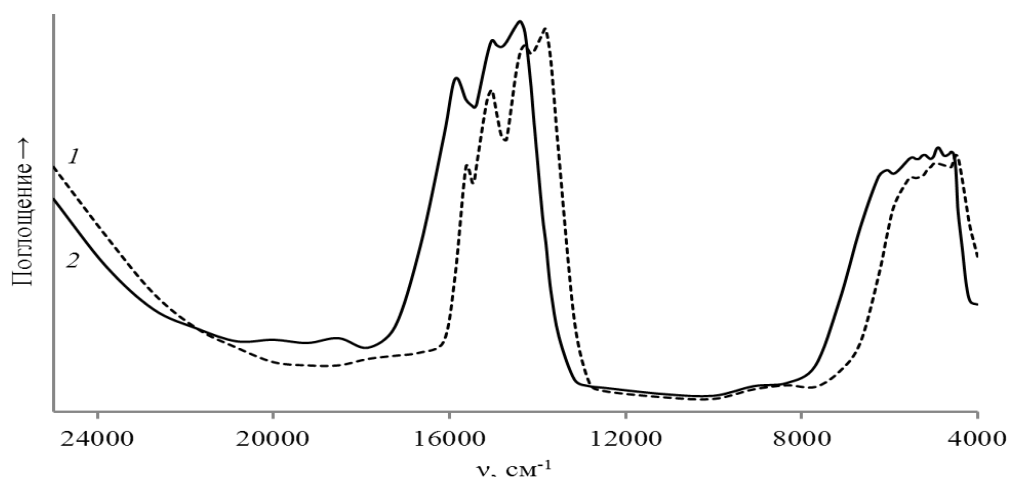


Рис. 3.15. СДО соединений $(RR')_2\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ (1) и $(RR')_2\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$ (2)

модействия происходит смешивание основного состояния 4A_2 с возбужденным магнитным состоянием, которое в тетраэдрических комплексах кобальта(II) сравнительно мало по энергии [211]. Из зависимости $\chi_M'^{-1}$ от T для соединения $\text{Et}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ (рис. 3.16), а также данных, приведенных в табл. Б.6, следует, что изменение молярной магнитной восприимчивости $(RR')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ в интервале температур 105-300 К подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$$\chi_M' = \frac{C}{T - \Theta},$$

где χ_M' – молярная парамагнитная восприимчивость, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; C – константа Кюри, $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$; Θ – константа Вейсса, К.

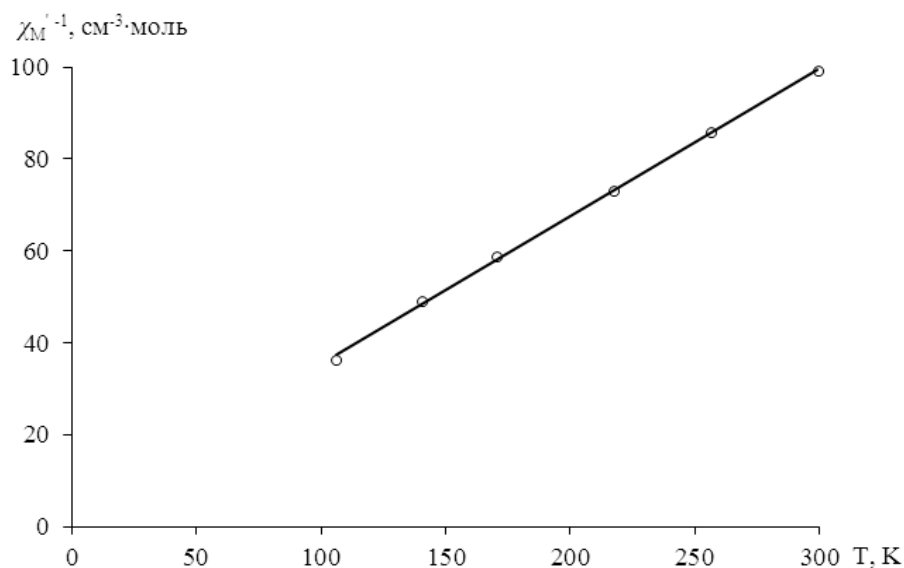


Рис. 3.16. Температурная зависимость $\chi_M'^{-1}$ соединения $\text{Et}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$

Константы Кюри, Вейсса и магнитные моменты μ_0 , рассчитанные с учетом констант Вейсса по формуле $\mu_0 = \sqrt{8\chi_M'(T - \Theta)}$, приведены в табл. 3.13. Соблюдение закона Кюри-Вейсса указывает на мооядерный характер соединений **25-36**. При понижении температуры до 105 К их эффективные магнитные моменты уменьшаются до 4,29-4,79 М.Б. (табл. Б.6), что связано с расщеплением (δ) основного терма 4A_2 в нулевом поле. В поле симметрии, более низкой, чем T_d , этот терм расщепляется на два Крамерсовых дублета с $M_S = \pm 1/2$ и $M_S = \pm 3/2$. Магнитные данные показывают, что нижним является дублет с $M_S = \pm 1/2$ ($\delta > 0$) и, согласно [272], тетраэдр сжат по оси третьего порядка.

Таблица 3.13

Константы Кюри, Вейсса и магнитные моменты μ_0 , рассчитанные с учетом констант Вейсса, для соединений $(RR')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$

Соединение	$C, \text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Theta, \text{К}$	$\mu_0, \text{М.Б.}$
$\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$	3,18	-16,1	5,04
$\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$	2,96	-3,6	4,87
$\text{Et}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$	3,11	-10,4	4,99
$\text{Et}_4\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$	3,07	-8,5	4,96
$\text{Pip}_2\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$	2,91	-13,0	4,82
$\text{Pip}_2\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$	2,89	-13,9	4,81
$\text{Hmi}_2\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$	3,02	-17,1	4,92
$\text{Hmi}_2\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$	2,99	-31,0	4,89
$\text{Morph}_2\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$	3,22	-42,3	5,08
$\text{Morph}_2\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$	3,27	-30,4	5,11

Тетраэдрическое окружение кобальта(II) четырьмя хлорид-ионами в $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ согласуется с данными рентгеноэлектронной спектроскопии (табл. 3.14). Уровень $\text{Co}2p$ расположен в нем выше, чем в исходном $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$. Рентгеноэлектронный спектр $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ отвечает состоянию кобальта, довольно близкому к его состоянию в $\text{Cs}_2[\text{CoCl}_4]$ и $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\}_2[\text{CoCl}_4]$, в которых энергия связи $\text{Co}2p$ равна 781,2 эВ [273].

Данные рентгеноэлектронной спектроскопии

Соединение	*Энергия связи, эВ			
	C1s	S2p	Co2p	N1s
Me ₄ Tds	284,8	160,2	—	—
	286,8	164,2		
[Co(Me ₂ Dtc) ₃]	284,8	159,7	783,3	—
	286,3			
Me ₄ Ditt[CoCl ₄]	284,8	162,5	781,1	402,0
	286,1			

*Энергии связи приведены относительно C1s в углеводородах (284,8 эВ).

Наличие в составе соединений **25-36** тетрагалогенокобальтат(II)-ионов подтверждается и данными ИК спектроскопии. В ИК спектрах (RR')₂Ditt[CoX₄] исчезает характерная для исходных [Co(RR'Dtc)₃] полоса при 359-368 см⁻¹, ответственная за колебания связи Co—S, и появляются новые полосы в области 278-315 и 215-245 см⁻¹ (табл. 3.15), обусловленные валентными колебаниями связей Co—Cl и Co—Br соответственно [274].

Таким образом, данные элементного анализа, магнетохимии и спектральных исследований однозначно указывают на то, что в результате взаимодействия [Co(RR'Dtc)₃] с Cl₂ (Br₂) образуются анионные комплексы кобальта(II), в которых комплексообразователь находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов хлора (брома).

Для выяснения строения органического катиона (RR')₂Ditt²⁺ был проведен сравнительный анализ ИК спектров соответствующих дитиокарбаматов кобальта(III) (табл. 3.10), тиурамдисульфидов и соединений **25-36** (табл. 3.15). Следует отметить, что в спектральном диапазоне 350-4000 см⁻¹ ИК спектры соединений (RR')₂Ditt[CoCl₄] и (RR')₂Ditt[CoBr₄], содержащих одинаковые заместители у атомов азота, практически полностью совпадают. Это указывает на идентичное строение катионов в обоих случаях. Отличия наблюдаются только в области валентных колебаний связей Co—Cl и Co—Br.

Таблица 3.15

Основные колебательные частоты в ИК спектрах тиурамдисульфидов и координационных соединений (RR')₂Ditt[CoX₄]

Соединение	Тиоамидные полосы, см ⁻¹					$\nu(\text{S-S})$, см ⁻¹	$\nu(\text{Co-X})$, см ⁻¹
	I	II	III	IV	V		
Me ₄ Tds	1498	1236	1147, 1039	970	562	440	—
Me ₄ Ditt[CoCl ₄]	1598, 1584	1249	1170, 1060	—	569	430	306, 289
Me ₄ Ditt[CoBr ₄]	1598, 1585	1250	1169, 1059	—	569	430	235, 218
Et ₄ Tds	1497	1273	1150, 1060	967	554	431	—
Et ₄ Ditt[CoCl ₄]	1581, 1557	1270	1146, 1074	—	567	438	302, 283
Et ₄ Ditt[CoBr ₄]	1578, 1556	1270	1142, 1073	—	566	437	231, 218
Cy ₄ Tds	1487	1238	1163, 1034	987	560	458	—
Cy ₄ Ditt[CoCl ₄]	1630, 1576	1242	1158, 1043	—	550	446	307, 284
Cy ₄ Ditt[CoBr ₄]	1627, 1579	1245	1153, 1050	—	547	446	235, 222
Pip ₂ Tds	1479	1242	1137, 1020	957	545	415	—
Pip ₂ Ditt[CoCl ₄]	1563, 1552	1238	1130, 1018	—	541	428	310, 278
Pip ₂ Ditt[CoBr ₄]	1562, 1549	1237	1130, 1023	—	544	429	240, 215
Hmi ₂ Tds	1496	1266	1165, 1043	937	563	442	—
Hmi ₂ Ditt[CoCl ₄]	1565, 1547	1283	1168, 1096	—	553	443	315, 300, 281
Hmi ₂ Ditt[CoBr ₄]	1565, 1547	1282	1168, 11096	—	553	443	245, 215
Morph ₂ Tds	1474	1228	1116, 1060	977	535	412	—
Morph ₂ Ditt[CoCl ₄]	1584, 1563	1277	1110, 1062	—	545	410	307, 290
Morph ₂ Ditt[CoBr ₄]	1583, 1562	1275	1112, 1064	—	545	411	242

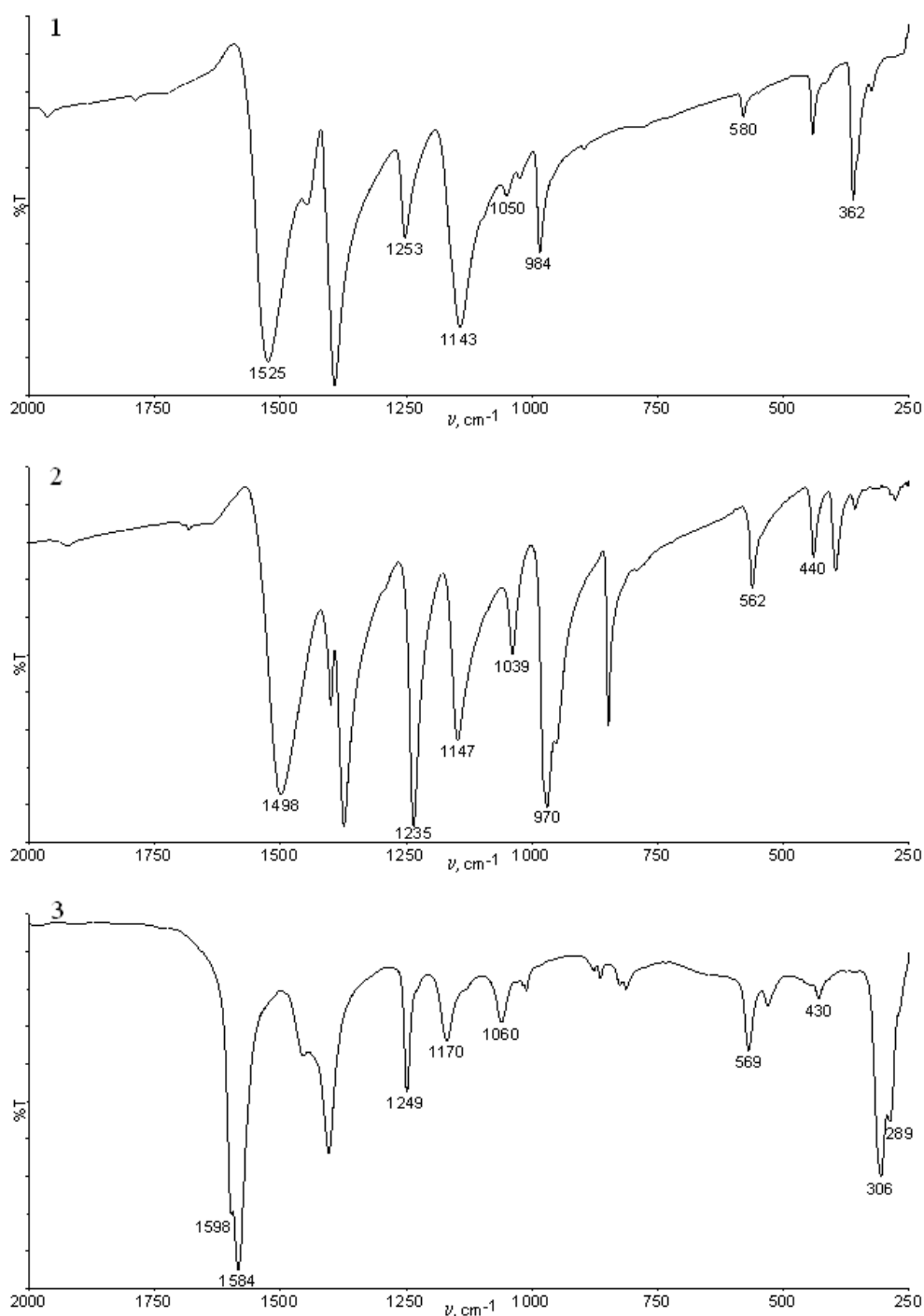


Рис. 3.17. ИК спектры $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ (1), Me_4Tds (2) и $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ (3)

Из рис. 3.17 видно, что ИК спектры $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$, Me_4Tds и $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ сильно различаются, причем самые большие изменения претерпевают тиамидные полосы I и IV. Подобные трансформации отмечены и в ИК спектрах соединений с другими RR' -группами.

Тиамидная полоса I наиболее чувствительна к структурным изменениям, в ИК спектрах $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ именно она существенно смещается в высоко-

частотную область по сравнению с ее положением в спектрах $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ ($1486\text{--}1525\text{ см}^{-1}$) и $(\text{RR}')_2\text{Tds}$ ($1474\text{--}1498\text{ см}^{-1}$). Положение этой полосы в спектрах соединений **25-36** ($1547\text{--}1627\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о значительном увеличении кратности связи C–N, и позволяет рассматривать ее как полярную двойную $\overset{+}{\text{N}}=\text{C}$. Из трех равновероятных канонических структур дитиокарбаматного иона, представленных на рис. 3.3, основной вклад в строение катиона $(\text{RR}')_2\text{Ditt}^{2+}$ вносит резонансная форма **С**. Расщепление тиаамидной полосы I на две составляющие вызвано, по всей видимости, неэквивалентностью двух связей C=N в составе катиона.

Характерной особенностью ИК спектров соединений **25-36** является отсутствие в них тиаамидной полосы IV, наблюдаемой в спектрах $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ и $(\text{RR}')_2\text{Tds}$ в виде интенсивного пика при $984\text{--}1005\text{ см}^{-1}$ (табл. 3.10) и $957\text{--}977\text{ см}^{-1}$ (табл. 3.15) соответственно. Поскольку эта полоса обусловлена в основном валентными колебаниями связи C=S, то такой характер спектров однозначно указывает на отсутствие тионной серы в составе катионов $(\text{RR}')_2\text{Ditt}^{2+}$ и значительный вклад структуры **С** (рис. 3.3) в их строение.

Наличие в ИК спектрах тиурамдисульфидов слабой полосы в области $410\text{--}530\text{ см}^{-1}$ связывают с валентными колебаниями связи S–S [256, 275–276]. Подобная полоса наблюдается и в ИК спектрах соединений **25-36**. Очень низкая ее интенсивность затрудняет однозначное отнесение, хотя со значительной долей вероятности эту полосу можно отнести к $\nu(\text{S}–\text{S})$.

Исходя из результатов ИК спектральных исследований, а также принимая во внимание состав соединений $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$, строение их внешней сферы

можно представить в виде двух однозарядных $\begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{array} \text{C}=\overset{+}{\text{N}} \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$ или одного двухзаряд-

ного катионов $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{N}^+ \\ | \\ \text{R}' \end{array} = \text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{array} \text{C}=\overset{+}{\text{N}} \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$. Образование напряженного трехчленного

цикла маловероятно и, следовательно, последняя структура более предпочтительна.

Вывод о том, что в катионе $(RR')_2\text{Ditt}^{2+}$ сера находится в тиольной форме, был подтвержден сравнительным анализом рентгеноэлектронных (табл. 3.14), а также рентгеновских эмиссионных SK_β -спектров соединений $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ и Me_4Tds (рис. 3.18). В рентгеноэлектронном спектре Me_4Tds отчетливо фиксируются два состояния атомов серы: более глубокий уровень (164,2 эВ) принадлежит тиольной сере, а уровень с энергией 160,2 эВ – тионной, в то время как в спектрах $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ такое различие не наблюдается (табл. 3.14). Энергии связи 1s электронов атомов углерода показывают, что электронные состояния этих атомов в исследуемых соединениях различаются незначительно, и все они содержат два типа атомов углерода.

Для понимания природы электронных взаимодействий в $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ и Me_4Tds , а также выяснения типа валентного состояния атомов серы в них, целесообразно было сопоставить рентгеновские эмиссионные SK_β -спектры этих соединений с подробно изученными спектрами тиомочевины [277] и диметилсульфида [278], в которых сера находится в тионной и тиольной формах соответственно (рис. 3.18).

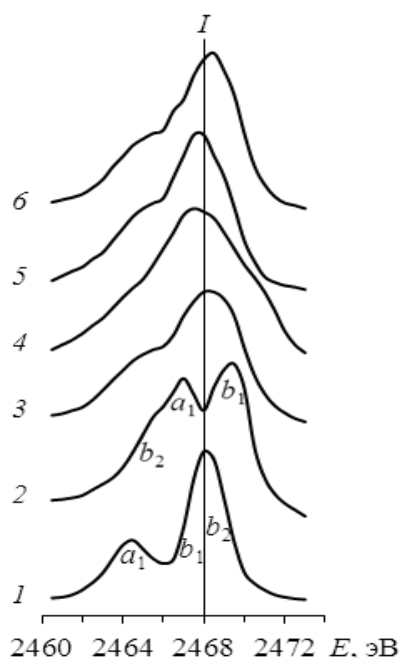


Рис. 3.18. Рентгеновские эмиссионные SK_β -спектры соединений: $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$ (1), $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (2), суммарный спектр $I = (I_1 + I_2)/2$ (3), $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ (4), $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ (5), Me_4Tds (6)

В спектре тиомочевины (рис. 3.18, кривая 1) максимум при 2468 эВ обусловлен наличием расположенных близко друг к другу верхних заполненных молекулярных уровней b_2 и b_1 (группа симметрии C_{2v}), где b_2 построен за счет $3p_y$ -электронной плотности серы и имеет n -несвязывающий характер (“неподеленная пара”), а уровень b_1 отражает $3p_z$ -составляющую в системе $3p$ -электронной плотности серы и имеет π -слабосвязывающий характер. Максимум при 2464,3 эВ проявляется преимущественно за счет уровня a_1 , который состоит из $3p_x$ -электронной плотности и имеет σ -связывающий характер.

В SK_{β} -спектре диметилсульфида (рис. 3.18, кривая 2) максимум при 2469,3 эВ соответствует несвязывающему уровню b_1 (“неподеленная пара”), максимум при 2467 эВ отвечает a_1 -уровню σ -связи и слабopазрешенный пик около 2465 эВ соответствует уровню b_2 , имеющему σ -связывающий характер. Важно отметить, что спектры соединений, содержащих группы C=S или C–S, достаточно хорошо различаются. В случае их совместного присутствия можно наблюдать наложение обоих спектров. Такой суперпозиционный спектр, полученный как полусумма в каждой точке по шкале интенсивностей спектров 1 и 2, приведен на рис. 3.18 (кривая 3). Видно, что он вполне удовлетворительно совпадает со спектром Me_4Tds (кривая 6). Комплекс $[Co(Me_2Dtc)_3]$ имеет K_{β} -эмиссионный спектр (кривая 5), близкий по характеру к 6, но с небольшим смещением высокоэнергетического пика до 2467,5 эВ, что может быть результатом перераспределения электронной плотности НЭП атомов серы групп C=S, вследствие образования связей с атомом кобальта. Для $Me_4Ditt[CoCl_4]$ характерен еще более уширенный спектр (кривая 4) с максимумом при 2467 эВ и уменьшением интенсивности пика в области проявления переходов с участием σ -связывающих уровней атомов серы. В принципе наблюдаемый спектр не противоречит вышеприведенной формуле катиона $(RR')_2Ditt^{2+}$, поскольку, в этом случае должен проявляться эффект сопряжения связей C=N и C–S через две группы –S–S–, вызванный сильным донорным действием метильных заместителей.

Исследование термической устойчивости соединений **25-36** (табл. 3.16)

**Результаты термического анализа 3,6-ди(RR'-иминио)-1,2,4,5-тетратиана
тетрагалогенокобальтатов(II)**

Соединение	Интервал температур, °С	T_{\max} и T_{\min} экзо- (↑) и эндоэффектов (↓), °С	Суммарная потеря массы, %
Me ₄ Ditt[CoCl ₄]	160-220	210 (↓)	19,1
	220-275	225 (↑), 265 (↑)	28,9
	275-470	435 (↑)	53,7
	470-750	575 (↑)	74,1
Me ₄ Ditt[CoBr ₄]	160-245	235 (↓)	26,8
	245-290	275 (↑)	34,7
	245-450	300 (↑), 435 (↑)	55,9
	450-670	630 (↑)	85,5
Et ₄ Ditt[CoCl ₄]	130-220	210 (↓)	45,0
	220-390	280 (↑)	68,0
	390-630	550 (↑)	83,0
Et ₄ Ditt[CoBr ₄]	150-220	205 (↓)	43,4
	220-400	280 (↑), 390 (↑)	56,4
	400-620	510 (↑), 600 (↑)	84,4
Cy ₄ Ditt[CoCl ₄]	100-280	220 (↓)	13,4
	280-390	315 (↑)	69,6
	390-680	520 (↑), 640 (↑)	97,5
Cy ₄ Ditt[CoBr ₄]	100-220	200 (↓)	26,9
	220-420	320 (↑)	58,7
	420-630	520 (↑), 620 (↑)	86,5
Pip ₂ Ditt[CoCl ₄]	160-240	220 (↓)	28,3
	240-435	305 (↑)	54,5
	435-690	620 (↑)	83,3
Pip ₂ Ditt[CoBr ₄]	150-250	245 (↑)	21,3
	250-420	320 (↑)	37,6
	420-680	605 (↑)	89,3
Hmi ₂ Ditt[CoCl ₄]	140-240	225 (↓)	20,3
	240-440	300 (↑), 420 (↑)	54,5
	440-700	615 (↑)	82,1
Hmi ₂ Ditt[CoBr ₄]	180-260	240 (↑)	16,3
	260-440	310 (↑), 410 (↑)	58,5
	440-740	615 (↑)	89,6
Morph ₂ Ditt[CoCl ₄]	130-260	200 (↓), 245 (↑)	27,8
	260-400	290 (↑)	58,5
	400-680	595 (↑)	85,2
Morph ₂ Ditt[CoBr ₄]	160-260	240 (↓)	32,8
	260-400	320 (↑), 385 (↑)	51,7
	400-680	640 (↓)	87,5

показало, что они разлагаются без плавления при более низких температурах, чем соответствующие дитиокарбаматы кобальта(III) (табл. 3.8). Природа галогенид-ионов и заместителей у атомов азота не оказывают существенного влияния на механизм их термоллиза, поэтому дериватограммы $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ и $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$ (рис. 3.19) можно рассматривать как типичные для исследуемых соединений. Из рис. 3.19 видно, что их термоллиз протекает ступенчато и более сложно, чем исходных $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$. Анализ кривых ТГ позволяет выделить несколько характерных участков, отображающих механизм термического разложения $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ (табл. 3.16).

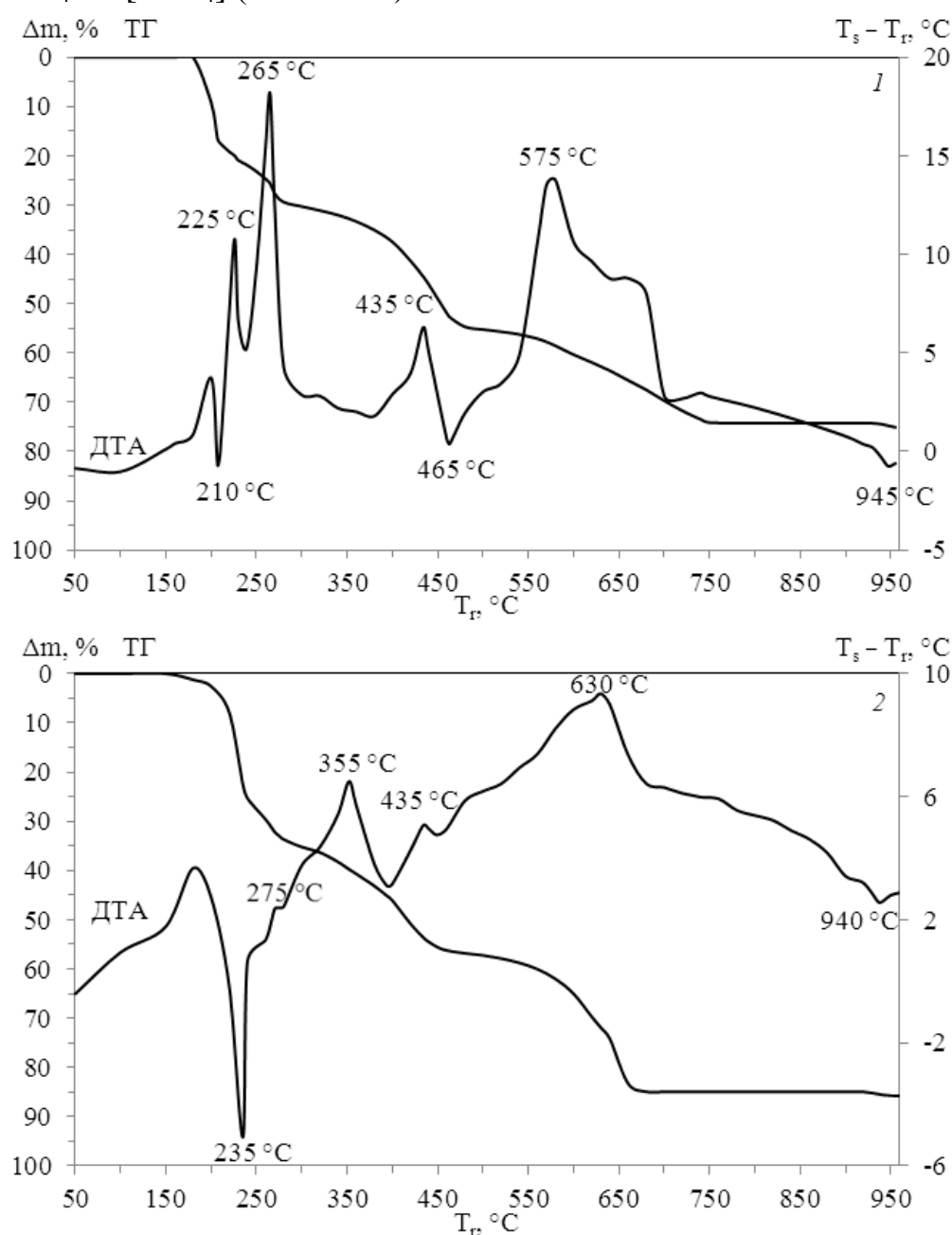


Рис. 3.19. Дериватограммы $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ (1) и $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$ (2)

На первом участке (160-245 °C) на кривых ДТА наблюдаются эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей значительной части первоначальной массы (19,1 и 26,8% для $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ и $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$ соответственно). Для выяснения характера термических превращений, протекающих на этой стадии, было проведено изотермическое выдерживание $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ при температуре начала эндоэффекта (200 ± 3 °C) в течение часа.

Установлено, что полученный в результате термообработки остаток представляет собой сложную смесь различных продуктов термолiza, из которой удалось выделить и идентифицировать элементную серу ($\approx 1,8$ моль S из 1 моль $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$), хлорид кобальта(II) и $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{CoCl}_4]$.

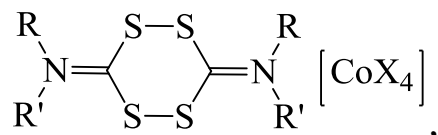
Второй участок (220-290 °C) характеризуется наличием экзотермических эффектов на кривых ДТА с максимумами пиков при 225, 265 ($\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$) и 275 °C ($\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$) и ему соответствует значительно меньшая потеря массы на кривых ТГ (7,9 и 9,8%). Следует отметить, что при нагревании S, CoCl_2 и $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{CoCl}_4]$ в отдельности экзоэффект с максимумом при 265 °C на кривых ДТА не наблюдается. Такой экзоэффект появляется при нагревании смеси серы и тетраметиламмоний тетрахлокобальтата(II), и его природа, вероятнее всего, связана с их взаимодействием.

При нагревании $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ до 450-470 °C на кривых ДТА наблюдаются экзоэффекты, также сопровождающиеся потерей массы образцов. Из смеси продуктов термической деструкции, полученной в результате изотермического выдерживания $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ при 450 °C в течение часа, было выделено нерастворимое в воде и в большинстве органических растворителей соединение черного цвета, в котором мольное соотношение Co : Cl : S : N составляло 1 : 1 : 2 : 4.

Следующий участок (470-750 °C) характеризуется наличием на кривых ДТА экзотермических эффектов в области температур 550-640 °C, свидетельствующих об окислительной термодеструкции образующихся продуктов термолiza. На этой стадии для всех тетрабромкобальтатов(II) на кривых ТГ наблюдается более значительная потеря массы, чем для соответствующих тет-

рахлорокобальтатов(II), что указывает на удаление галогенов на этом этапе. Конечным продуктом термоллиза соединений **25-36** является Co_3O_4 .

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в отличие от иода, с которым были получены комплексы с переносом заряда $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, взаимодействие $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с хлором или бромом носит окислительно-восстановительный характер и приводит к образованию координационных соединений кобальта(II)



где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me, Et, Cy}$, $\text{RR}' = \text{Pip, Hmi, Morph}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$.

Причин различной реакционной способности рассматриваемых галогенов, как минимум, две – это уменьшение окислительной способности в ряду $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ и антибатное изменение энергии сил дисперсионного взаимодействия. Большой по размеру и поляризуемости иод в значительной степени стабилизирует связь между крупными и мягкими донорными атомами серы дитиокарбаматных лигандов в составе молекулярных комплексов $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, тогда как меньшие по размеру и обладающие более высокими редокс-потенциалами хлор и бром окисляют их до двухзарядных катионов 3,6-ди(RR'-имино)-1,2,4,5-тетратиана.

Понижение степени окисления кобальта(III) при взаимодействии $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с такими окислителями, как хлор или бром, оказалось весьма неожиданным. Известно, что дитиокарбаматы марганца(III), железа(III) и никеля(II) окисляются галогенами до комплексов $[\text{M}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Ni}$), в которых формальная степень окисления комплексообразователя повышается до +4 [279-284]. Поэтому априори следовало ожидать, что и дитиокарбаматы кобальта(III) также будут окисляться до соединений кобальта(IV). Однако этого не наблюдалось из-за высоких значений окислительных потенциалов дитиокарбаматов кобальта(III).

Исследованием большого числа (≈ 80) дитиокарбаматов переходных эле-

ментов была установлена взаимосвязь между величинами их окислительных потенциалов и электронной конфигурацией иона металла, а также природой заместителей у атомов азота [285]. Из рис. 3.20 [285] видно, что в ряду Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III) окислительные потенциалы дитиокарбаматов хрома(III) [t_{2g}^3] и кобальта(III) [t_{2g}^6] (с наполовину или полностью заполненным t_{2g} -подуровнями) значительно выше, чем у комплексов марганца(III) и железа(III).

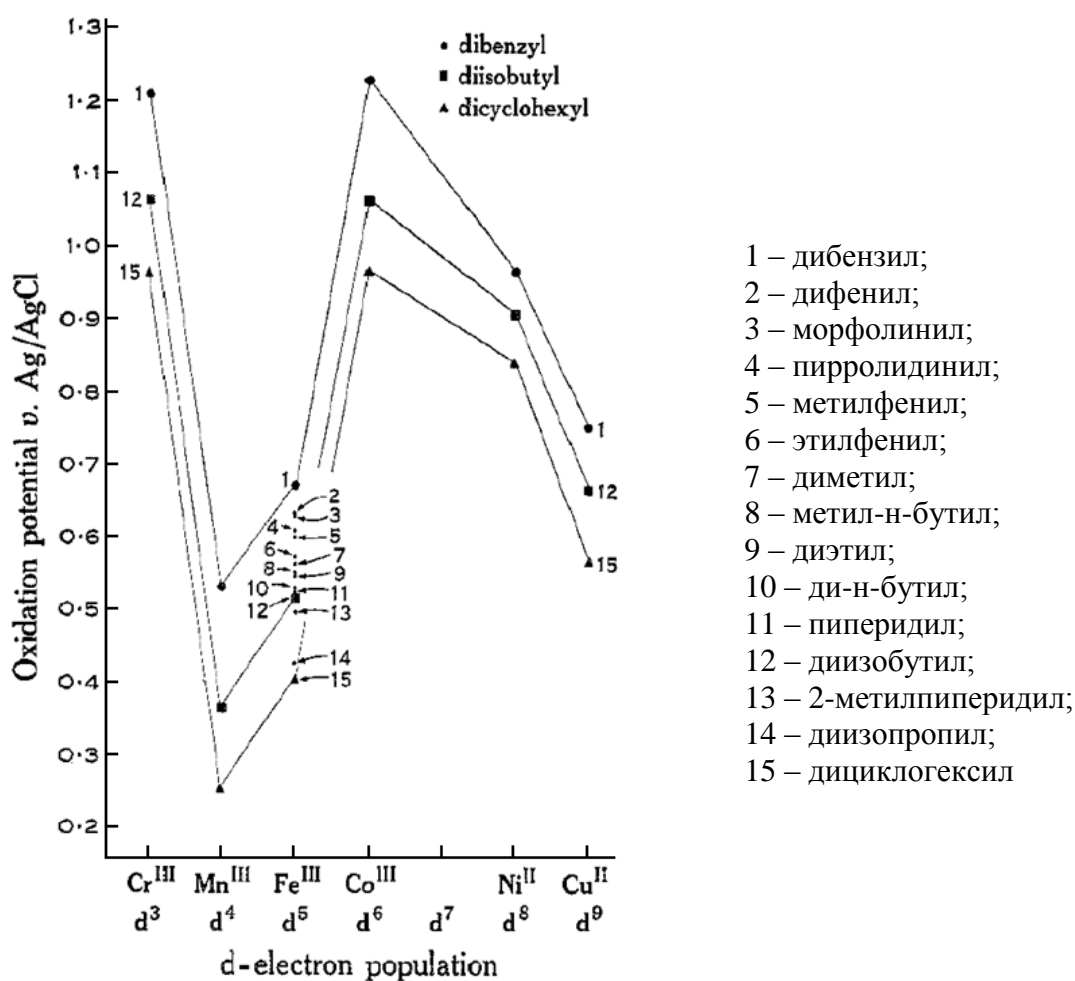


Рис. 3.20. Зависимость окислительных потенциалов (ацетон, 0,1 М Et_4NClO_4) дитиокарбаматных комплексов от электронной конфигурации $3d$ -ионов металлов и заместителей у атомов азота [285]

Следует отметить, что, несмотря на отсутствие простой корреляции между редокс-потенциалами и константами Тафта заместителей RR' , для всех дитиокарбаматов металлов первого переходного ряда (от Cr до Cu) установлена идентичная зависимость окислительных потенциалов от заместителей (рис. 3.21) [57, 285-286].

Из рис. 3.21 видно, что у дибензилдитиокарбаматов металлов наиболее высокие окислительные потенциалы, а у дициклогексилдитиокарбаматов – самые низкие. Диалкилдитиокарбаматы занимают промежуточное положение, и, поскольку их окислительные потенциалы достаточно близки, то невозможность выделения $(RR')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ для $R = R' = \text{Pr}, \text{Bu}$, скорее всего, связана с проявлением стерических эффектов указанных заместителей.

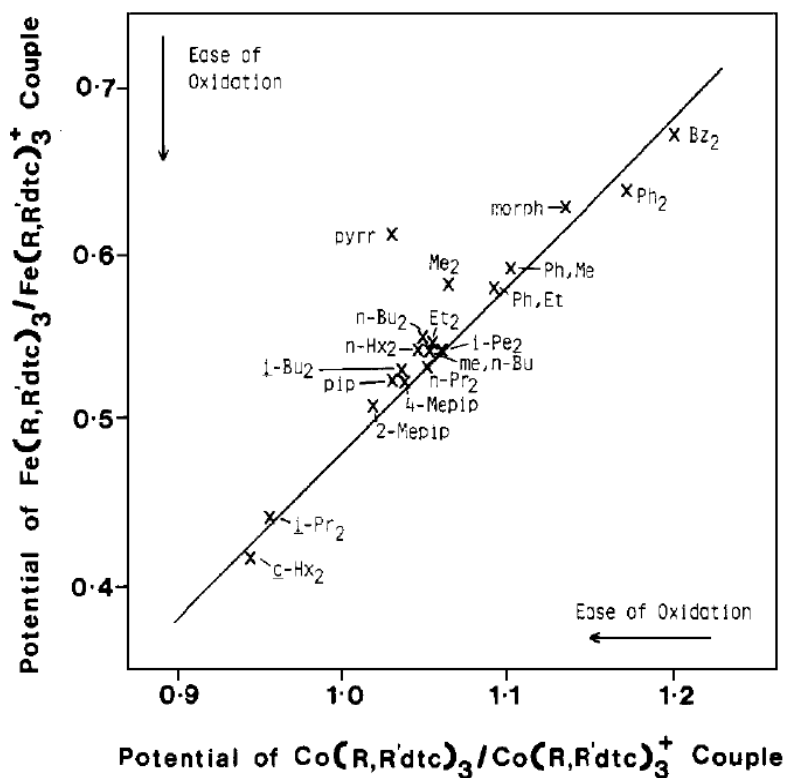


Рис. 3.21. Зависимость окислительных потенциалов $[\text{Fe}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]/[\text{Fe}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]/[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]^+$ от заместителей у атомов азота в дитиокарбаматных лигандах (ацетон, 0,1 М Et_4NClO_4) [57]

Известно [3], что тиольная группа в дитиокарбаматах определяет их восстановительные свойства, и они достаточно легко окисляются до тиурамдисульфидов. Не исключено, что и взаимодействие $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с хлором или бромом также протекает через промежуточное образование тиурамдисульфидов с дальнейшим их окислением до катионов 3,6-ди(RR'-иминио)-1,2,4,5-тетратиана, которые стабилизируют кобальт(II) в составе тетрагалогенокобальтат(II)-ионов. Для проверки этого предположения было изучено взаимодействие галогенидов кобальта(II) с тиурамдисульфидами.

3.4. Редокс-реакции между солями кобальта(II) и тиурамдисульфидами

На примере реакции между CoCl_2 и Me_4Tds изучено влияние растворителей, соотношения реагирующих компонентов, температуры на состав и выход образующихся продуктов. При использовании в качестве растворителей этанола или смеси этанол-хлороформ выделен только $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$. Если же синтез проводить в ацетоне или смесях ацетон-хлороформ, ацетонитрил-хлороформ, то, наряду с $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$, образуется и $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$. Варьирование в широких пределах (от 6 : 1 до 1 : 6) соотношения CoCl_2 : Me_4Tds не приводило к образованию соединений другого состава, а повышение температуры практически не влияло на выход продуктов реакции. Для повышения выхода $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ необходимо использовать обезвоженный CoCl_2 и абсолютированные растворители, поскольку в воде образующийся анионный комплекс растворяется с разложением. В результате проведенных экспериментов установлено, что максимальный выход $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ достигается при проведении реакции в смеси ацетонитрил-хлороформ и мольном соотношении CoCl_2 : Me_4Tds равным 4 : 5 (методика 2.9). Используя эту методику, были синтезированы дитиокарбаматы кобальта(III) **9-18** и соединения $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ **25-36**. Следует подчеркнуть, что для $\text{R} = \text{R}' = \text{Pr}$, Bu , Bn ; $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Ph}$ были выделены только соответствующие дитиокарбаматы кобальта(III), а образование $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$, также как и в случае взаимодействия $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с хлором или бромом, не наблюдалось. Идентичность соединений $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$, полученных по методикам 2.8 и 2.9, а также $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, синтезированных по методикам 2.4, 2.5 и 2.9, подтверждена РФА (табл. Б.1). Аналитические данные, спектральные, магнитные и термические характеристики этих соединений приведены в подразделах 3.1 и 3.3.

Таким образом, установленный факт образования $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ в реакциях между CoCl_2 или CoBr_2 и тиурамдисульфидами подтверждает предположение о том, что взаимодействие $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с Cl_2 и Br_2 проходит через промежуточную стадию образования тиурамдисульфидов. Важно отметить, что $(\text{RR}')_2\text{Tds}$ при взаимодействии с CoCl_2 или CoBr_2 одновременно проявляют как

окислительные (восстановление до анионов $RR'Dtc^-$), так и восстановительные (окисление до катионов $(RR')_2Ditt^{2+}$) свойства.

В отличие от $CoCl_2$ и $CoBr_2$, при взаимодействии CoI_2 с $(RR')_2Tds$, где $R = R' = Me, Cy$, по методике 2.10 были получены четыре продукта: $RR'Tmi[I_3]$, $[Co(RR'Dtc)_3] \cdot I_2$, $[Co(RR'Dtc)_3]$ и элементная сера. Состав выделенных соединений установлен по результатам элементного анализа (табл. 3.1 и 3.17). Рентгенофазовый анализ соединений **9**, **37** и **39** (табл. Б.1) показал, что каждое из них является индивидуальным и характеризуется собственным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей. Дифрактограммы $[Co(Me_2Dtc)_3]$, полученного по методике 2.10, а также другими способами (методики 2.4-2.6 и 2.9), идентичны.

Согласно данным элементного анализа (табл. 3.17), продукты $RR'Tmi[I_3]$ не содержат в своем составе кобальта, а мольное соотношение $N : S : I$ равно $1 : 1 : 3$. Эти соединения растворимы в ДМФА, ДМСО, ацетонитриле, этаноле, нерастворимы в воде. Сравнение значений молярной электропроводности их $0,001$ М растворов в ацетонитриле (176 и $164 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ для $Me_2Tmi[I_3]$ и $Su_2Tmi[I_3]$ соответственно) с табличными данными [267] позволяет отнести эти электролиты к типу $1 : 1$. Электронные спектры поглощения $Me_2Tmi[I_3]$ и $Su_2Tmi[I_3]$ подобны. В ЭСП ацетонитрильного раствора $Me_2Tmi[I_3]$ (рис. 3.22) наблюдаются полосы поглощения с максимумами при ≈ 360 и ≈ 290 нм, характерные для диiodодат(I)-иона ($\pi_g \rightarrow \sigma_u^*$ - и $\sigma_g \rightarrow \sigma_u^*$ -переходы иона $[I_3]^-$). Его образование происходит в результате окисления I^- до I_2 и дальнейшего их донорно-акцепторного взаимодействия.

Для выяснения строения органических катионов был проведен сравнительный анализ ИК спектров $RR'Tmi[I_3]$ (табл. 3.18) и исходных $(RR')_2Tds$ (табл. 3.15). В ИК спектрах $Me_2Tmi[I_3]$ и $Su_2Tmi[I_3]$ тиаамидная полоса I смещается на ≈ 160 и 120 см^{-1} соответственно к более высоким частотам по сравнению с ее положением в спектрах $(RR')_2Tds$. Столь значительное смещение однозначно указывает на образование полярной двойной связи $\overset{+}{N} = C$. Высокие частоты поглощения тиаамидной полосы IV с основным вкладом $\nu(C=S)$, а также отсутствие

Таблица 3.17

Результаты химического анализа продуктов взаимодействия CoI_2 и $\text{Co}(\text{NCS})_2$ с тиурамдисульфидами

Соединение		Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
№	Аббревиатура	N	S	I	Co		N	S	I	Co
37	$\text{Me}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$	3,06	6,88	80,94	–	$\text{C}_3\text{H}_6\text{NSI}_3$	2,99	6,84	81,20	–
38	$\text{Cy}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$	2,31	5,30	62,92	–	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NSI}_3$	2,39	5,24	63,17	–
39	$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$	6,31	28,46	37,76	8,79	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}_6\text{I}_2\text{Co}$	6,24	28,57	37,69	8,75
40	$[\text{Co}(\text{Cy}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$	3,92	17,86	23,62	5,51	$\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{N}_3\text{S}_6\text{I}_2\text{Co}$	3,88	17,78	23,45	5,45
41	$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$	15,84	50,47	–	6,58	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{S}_{14}\text{Co}$	15,77	50,53	–	6,63
42	$[\text{Co}(\text{PipDtc})_4](\text{NCS})_2$	14,62	43,42	–	5,77	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{S}_{14}\text{Co}$	13,57	43,48	–	5,71
43	$[\text{Co}(\text{MorphDtc})_4](\text{NCS})_2$	13,35	42,41	–	5,63	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_{14}\text{Co}$	13,26	42,49	–	5,58

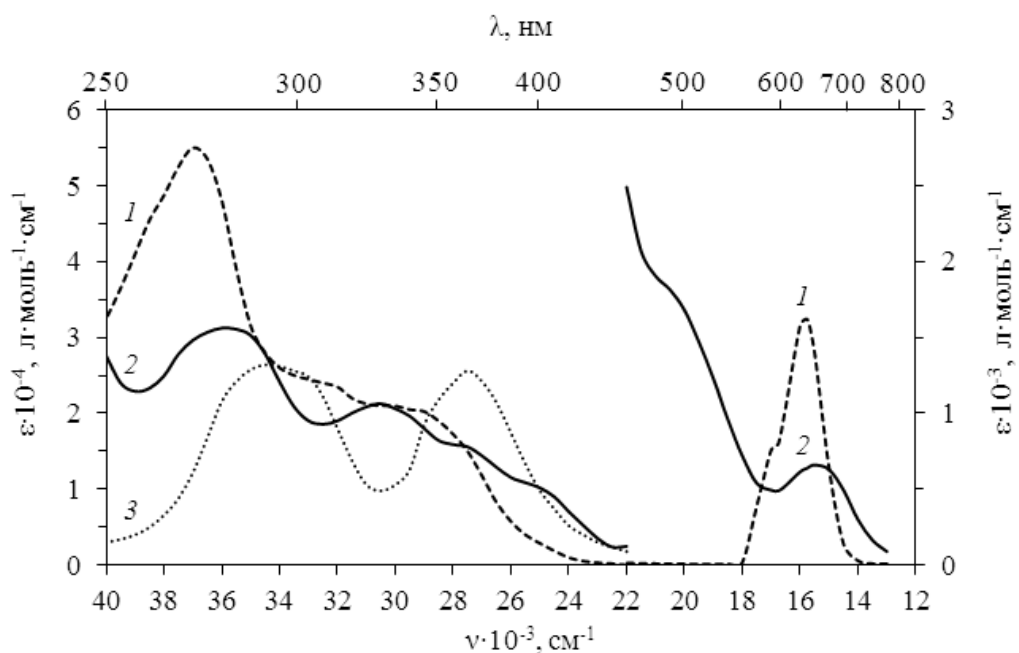


Рис. 3.22. ЭСП растворов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$ в ацетонитриле (1), $\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3 \cdot \text{I}_2$ в хлороформе (2), $\text{Me}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$ в ацетонитриле (3)

Таблица 3.18

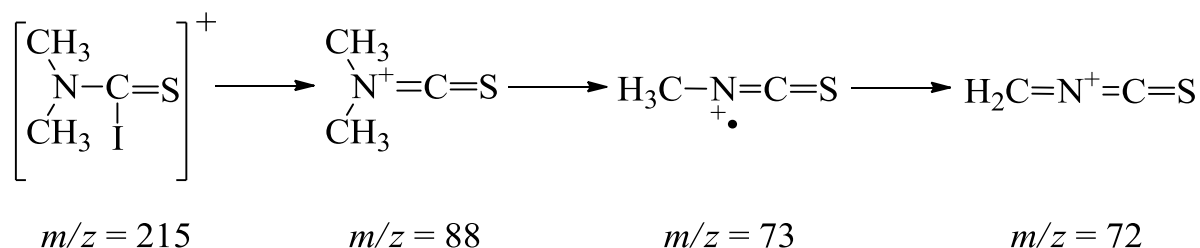
Основные колебательные частоты в ИК спектрах продуктов взаимодействия CoI_2 и $\text{Co}(\text{NCS})_2$ с тиурамдисульфидами

Соединение	Тиоамидные полосы, cm^{-1}				
	I	II	III	IV	V
$\text{Me}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$	1656	1223	1162, 1042	987	540
$\text{Cy}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$	1607	1250	1158, 1053	1002	546
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$	1525	1254	1147, 1051	976	582
$[\text{Co}(\text{Cy}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$	1474	1244	1151, 1056	998	582
$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$	1530	1247	1146, 1057	962	575
$[\text{Co}(\text{PipDtc})_4](\text{NCS})_2$	1553	1242	1134, 1012	961	549
$[\text{Co}(\text{MorphDtc})_4](\text{NCS})_2$	1551	1243	1113, 1030	972	544

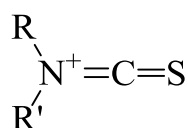
полос поглощения в области $\nu(\text{C}-\text{S})$ свидетельствуют о наличии серы в тионной форме в составе катионов.

В масс-спектрах $\text{RR}'\text{Tmi}[\text{I}_3]$ наблюдаются интенсивные пики ионов с m/z 254, соответствующие молекуле I_2 , и осколочные с m/z 127, соответствующие $[\text{I}]^+$. При нагревании $\text{Me}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$ появляются пики ионов с m/z 215, 88, 73, 72, сви-

детельствующие об образовании в результате термолиза 3-аза-2-иодо-3-метил-1-тиобутена, фрагментация которого аналогична фрагментации Me₄Tds [287]:



На основании полученных экспериментальных данных предложено следующее строение катионов RR'Tmi⁺:



Очевидно, что их образование является результатом нуклеофильной атаки тиокарбонильного атома углерода иодид-ионом.

Исследование термической устойчивости соединений Me₂Tmi[I₃] и Cu₂Tmi[I₃] показало, что их термолиз протекает однотипно. На рис. 3.23. для примера приведена дериватограмма Cu₂Tmi[I₃].

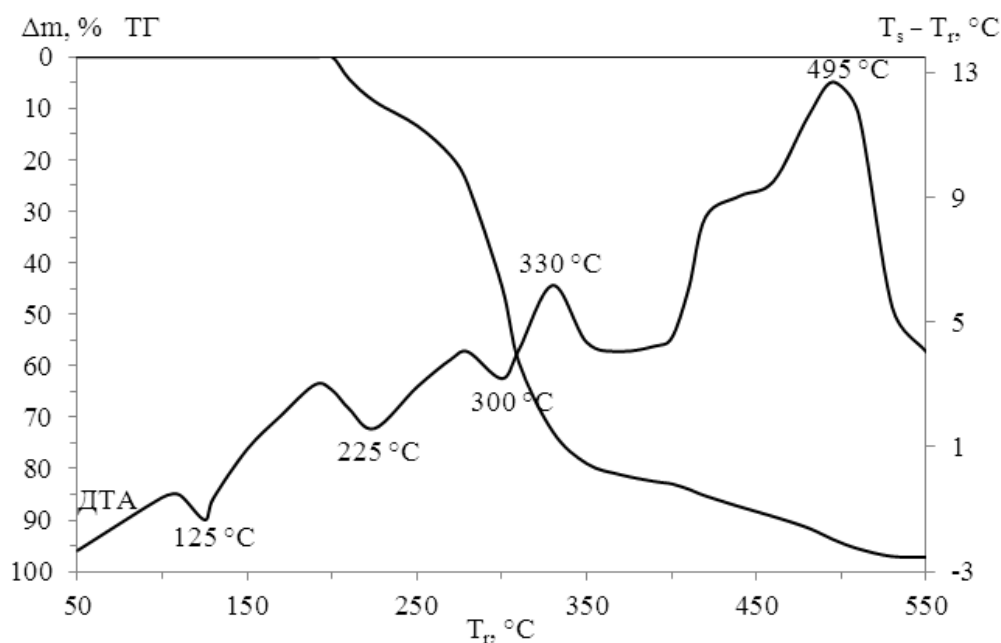


Рис. 3.23. Дериватограмма Cu₂Tmi[I₃]

Первые эндотермические пики на кривых ДТА соединений RR'Tmi[I₃] (табл. 3.19) вызваны плавлением веществ, что подтверждается как отсутствием

Таблица 3.19

**Результаты термического анализа продуктов взаимодействия
CoI₂ и Co(NCS)₂ с тиурамдисульфидами**

Соединение	Интервал температур, °C	T_{\max} и T_{\min} ЭКЗО- (↑) и ЭНДОЭФФЕКТОВ (↓), °C	Суммарная потеря массы, %
Me ₂ Tmi[I ₃]	50-140	110 (↓)	0
	140-170	160 (↓)	9,2
	170-450	210 (↓), 270 (↑)	90,6
	450-700	575 (↑), 650 (↑)	99,0
Cy ₂ Tmi[I ₃]	50-195	125 (↓)	0
	195-255	225 (↓)	14,5
	255-400	300 (↓), 330 (↑)	82,9
	400-550	495 (↑)	97,5
[Co(Me ₂ Dtc) ₃]·I ₂	50-275	270 (↓)	38,3
	275-430	340 (↑)	71,3
	430-750	600 (↑)	87,5
	750-860	835 (↓)	90,9
	860-950	935(↓)	91,7
[Co(Cy ₂ Dtc) ₃]·I ₂	50-250	245 (↓)	23,0
	250-285	260 (↓)	42,1
	285-400	350 (↓)	75,0
	400-750	600 (↑)	89,6
	750-860	835 (↓)	92,3
	860-950	935(↓)	93,1
[Co(Me ₂ Ditc) ₄](NCS) ₂	50-165	135 (↓)	7,8
	165-220	205 (↓)	20,1
	220-360	280 (↑), 330 (↑)	67,5
	360-600	470 (↓), 540 (↑)	84,6
	600-860	835 (↓)	88,0
	860-960	935 (↓)	89,1
[Co(PipDitc) ₄](NCS) ₂	50-165	120 (↓)	8,3
	165-240	195 (↓)	22,4
	240-420	295 (↑)	67,2
	420-670	435 (↓), 560 (↑)	86,8
	670-860	835 (↓)	90,7
	860-960	935 (↓)	91,7
[Co(MorphDitc) ₄](NCS) ₂	50-155	140 (↓)	12,7
	155-240	220 (↓)	28,9
	240-415	295 (↑)	68,8
	415-640	425 (↓), 555 (↑)	86,4
	640-860	835 (↓)	91,0
	860-960	935 (↓)	91,9

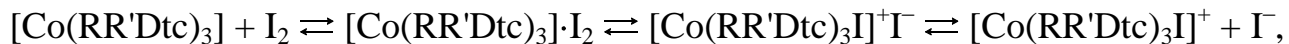
изменения масс образцов на кривых ТГ, так и визуальными наблюдениями. Соединение $\text{Me}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$ термически менее устойчиво, чем $\text{Cu}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$. Его разложение, сопровождающееся потерей 9,2% первоначальной массы, начинается около 140 °С, тогда как $\text{Cu}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$ разлагается при нагревании выше 195 °С (потеря массы составляет 14,5%). При дальнейшем нагревании $\text{Me}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$ (170-450 °С) и $\text{Cu}_2\text{Tmi}[\text{I}_3]$ (255-400 °С) происходит полное удаление иода, что подтверждается сходимостью рассчитанных и наблюдаемых на кривых ТГ убылей масс, а также визуальными наблюдениями. Экзотермические эффекты на кривых ДТА в области 450-700 °С обусловлены окислительной термодеструкцией образующихся продуктов термолиза.

В отличие от реакций между $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ и иодом, в результате которых получены молекулярные комплексы с мольным соотношением $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] : \text{I}_2$ равным 1 : 2, в число продуктов взаимодействия CoI_2 с $(\text{RR}')_2\text{Tds}$, где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Cu}$, входят молекулярные комплексы с мольным соотношением $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] : \text{I}_2$ равным 1 : 1 (табл. 3.17). Они хорошо растворимы в хлороформе, бензоле, этилацетате, ДМФА, ацетонитриле, хуже – в этаноле, диэтиловом эфире, практически нерастворимы в воде.

ИК спектры этих соединений (табл. 3.18) мало отличаются от спектров $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ (табл. 3.10). Наибольшие изменения претерпевает тиамидная полоса IV, смещение которой на 5-15 см^{-1} в низкочастотную область указывает на участие атомов серы (донора) в связывании с иодом (акцептором).

Изучение ЭСП $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$ в растворителях различной полярности показало, что среда оказывает существенное влияние на положение, интенсивность и форму полос поглощения. Полоса низкой интенсивности при 15600 см^{-1} (рис. 3.22) обусловлена переходом $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$, характерным для октаэдрических низкоспиновых комплексов кобальта(III). Второй разрешенный по спину переход $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ в неполярных апротонных растворителях (CCl_4 , C_6H_6 , CHCl_3) перекрывается более интенсивной полосой поглощения иода и проявляется в виде плеча при $\approx 21000 \text{ см}^{-1}$. В полярных растворителях (этилацетат, тетрагидрофуран, ДМФА, ацетонитрил) на этих полосах наблюдается гипохром-

ный эффект. В то же время интенсивность полосы переноса заряда (27800 см^{-1}) увеличивается симбатно росту диэлектрической проницаемости и акцепторной способности растворителей. Такие изменения в ЭСП объяснимы с точки зрения существования в указанных растворах равновесий:



на смещение которых существенно влияет природа растворителя. Величины молярной электропроводности $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$ и $[\text{Co}(\text{Cy}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$ в ацетонитриле (65 и $73\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно) ниже, чем для двухионных электролитов ($120\text{--}160\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) [267], следовательно, в данных случаях $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3\text{I}]^+ \Gamma^-$ диссоциируют не полностью.

Строение $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$ подтверждено данными рентгеноструктурного исследования (табл. Б.7-Б.8). По данным PCA в $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$ (рис. 3.24) присутствуют два симметричных ($\text{Co}-\text{S}(1) - 2,278(1)\text{ \AA}$, $\text{Co}-\text{S}(2) - 2,274(1)\text{ \AA}$; $\text{Co}-\text{S}(5) - 2,265(2)\text{ \AA}$, $\text{Co}-\text{S}(6) - 2,266(2)\text{ \AA}$) и один асимметричный ($\text{Co}-\text{S}(3) - 2,285(2)\text{ \AA}$, $\text{Co}-\text{S}(4) - 2,268(1)\text{ \AA}$) циклы $\{\text{CoS}_2\text{C}\}$, что, возможно, связано с возникновением коротких межмолекулярных контактов молекулы I_2 с атомами серы гетероциклов ($\text{I}(1)-\text{S}(1) - 3,228(1)\text{ \AA}$, $\text{I}(1)-\text{S}(5) - 3,858(1)\text{ \AA}$), приводящих к перераспределению электронной плотности внутри гетероцикла и к возникновению формально “димеризованных” молекул (рис. 3.25). При этом атом серы $\text{S}(3)$, входящий в состав асимметричного цикла, имеет контакт с атомом серы $\text{S}(3)$ другого слоя ($\text{S}(3) \cdots \text{S}(3) - 3,506(1)\text{ \AA}$).

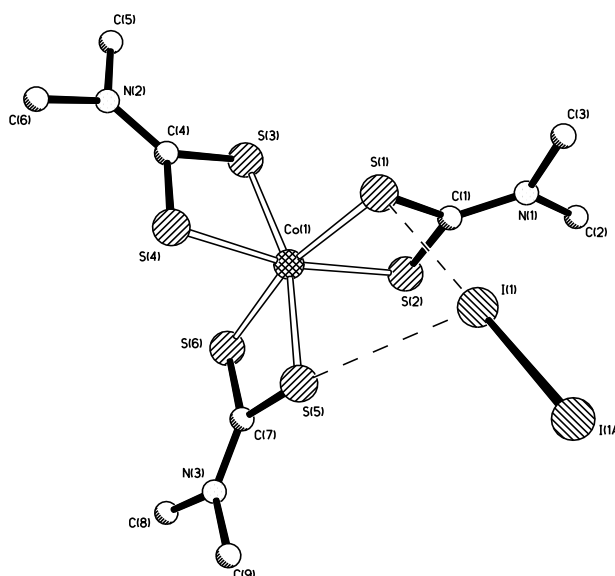
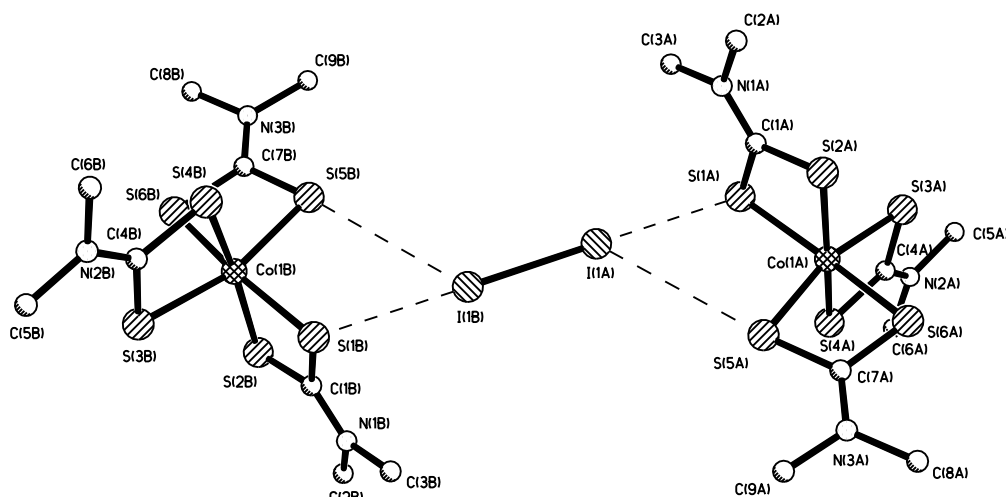
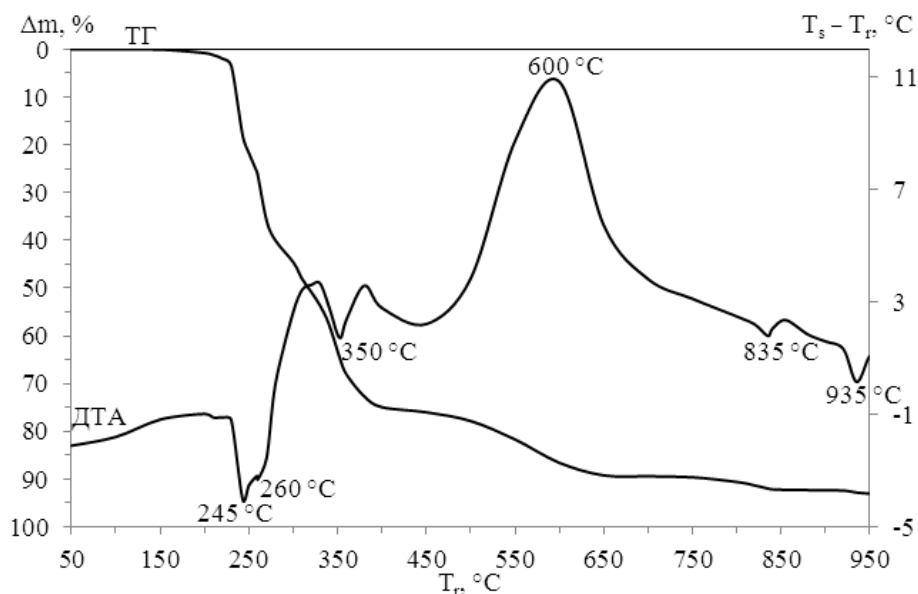


Рис. 3.24. Строение $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$

Рис. 3.25. Фрагмент упаковки $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$

Отметим, что в отличие от $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$, молекулы ранее охарактеризованных $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ содержали два асимметричных и один симметричный четырехатомные хелатные циклы $\{\text{CoS}_2\text{C}\}$.

По данным термогравиметрических исследований $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$ и $[\text{Co}(\text{Cy}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$ (табл. 3.19, рис. 3.26) установлено, что процессы их разложения начинаются выше 200°C с удаления иода. Это подтверждается как сходимостью рассчитанных и наблюдаемых на кривых ТГ убылей масс, так и визуальными наблюдениями. При дальнейшем нагревании термодеструкция этих соединений протекает ступенчато и отличается от соответствующих дитикарбаматов кобальта(III). Конечным продуктом термолиза является Co_3O_4 , разлагающийся при нагревании выше 900°C до CoO .

Рис. 3.26. Дериватограмма $[\text{Co}(\text{Cy}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$

Таким образом, в результате исследования взаимодействия галогенидов кобальта(II) с тиурамдисульфидами установлено, что число и состав образующихся продуктов зависят от аниона. В связи с этим интересно было выяснить, как повлияет на ход реакции замена галогенидного аниона на псевдогалогенидный NCS^- . Оказалось, что при взаимодействии Co(NCS)_2 с $(\text{RR}')_2\text{Tds}$, где $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$; $\text{RR}' = \text{Pip}$, Morph , (методика 2.11), наряду с $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, образуются координационные соединения $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$, в которых по данным элементного анализа (табл. 3.17) молярное соотношение $\text{Co} : \text{N} : \text{S}$ составляет $1 : 10 : 14$. Эти соединения растворимы в ДМФА, ДМСО, ацетонитриле, ацетоне, нерастворимы в воде. Значения молярной электропроводности $0,001 \text{ M}$ растворов соединений **41-43** в ДМФА ($153\text{-}163 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) и в ацетонитриле ($258\text{-}263 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) типичны для трехионных электролитов [267].

В масс-спектре $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$ обнаружен пик ионов с m/z 178, соответствующий $[\text{Me}_2\text{Dtc}]^+$. Образование этих ионов, вероятно, является следствием термического разложения комплекса. При дальнейшем нагревании наблюдалось последовательное отщепление двух атомов серы и фрагмента SH , а на более глубоких стадиях – метильного заместителя у атома азота.

В зависимости от способа связывания NCS -группы Me_2Dtc можно рассматривать как диметилдитиокарбаматоизотиоцианат $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{SNCS}$ или диметилдитиокарбаматотиоцианат $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{SSCN}$. В связи с этим, полуэмпирическим квантовохимическим методом AM1 проведена оптимизация геометрии альтернативных структур и рассчитаны их колебательные спектры (рис. 3.28). Величины полных энергий молекул $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{SNCS}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{SSCN}$ достаточно близки (-8764 и $-8769 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно) и поэтому трудно отдать предпочтение какой-либо из структур. Однако сравнение рассчитанных колебательных спектров этих соединений с экспериментально полученным ИК спектром $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$ (рис. 3.27) не оставляет никаких сомнений, что Me_2Dtc следует рассматривать как диметилдитиокарбаматоизотиоцианат.

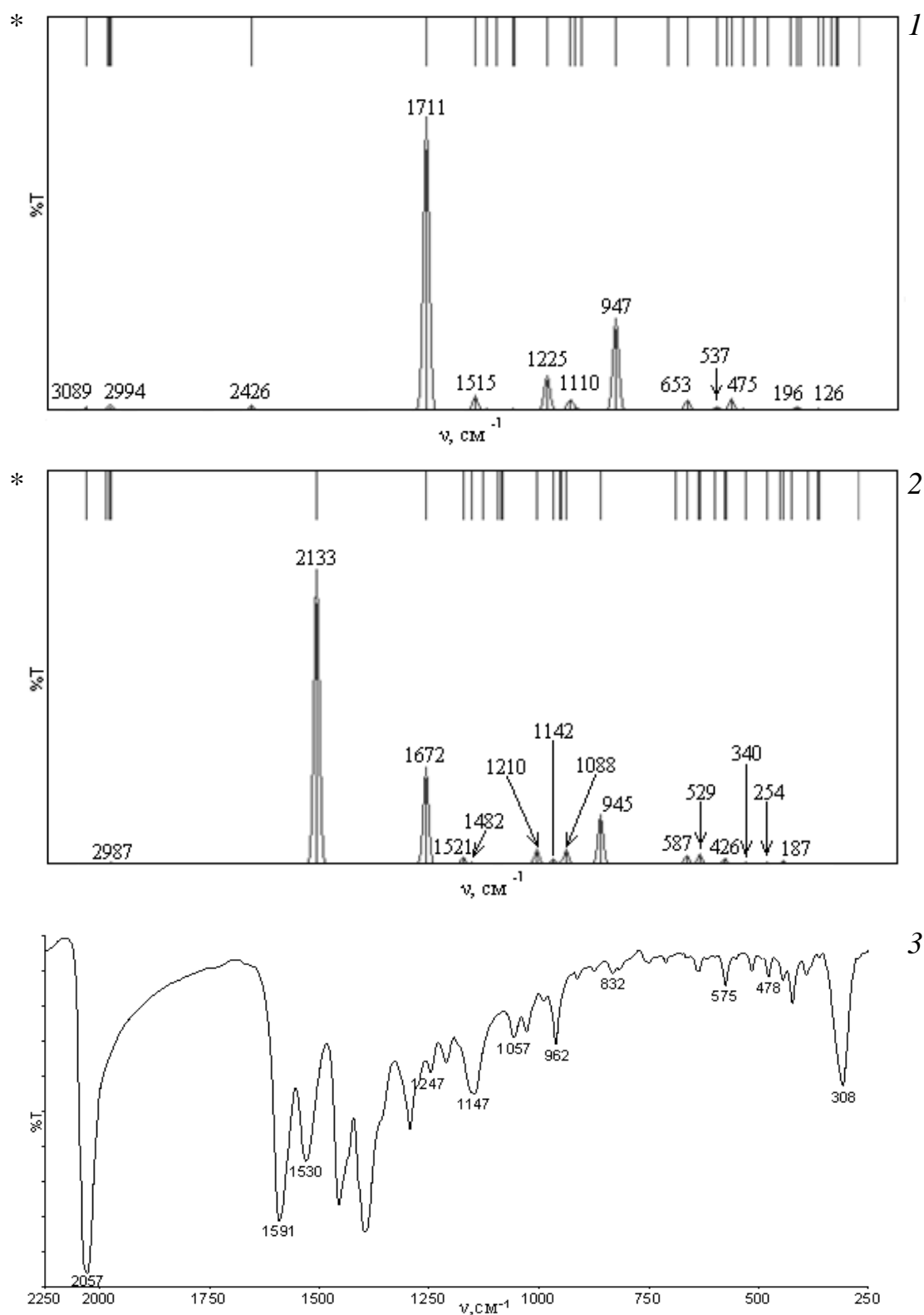


Рис. 3.27. Рассчитанные (1, 2) и экспериментальные (3) колебательные спектры соединений: $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{SSCN}$ (1), $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{SNCS}$ (2), $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$ (3)

* Вверху шкалы изображены все возможные колебательные переходы, а внизу – только разрешенные.

Узкие интенсивные полосы при 2057, 2069 и 2067 см^{-1} и слабые полосы при 832, 836 и 835 см^{-1} в ИК спектрах соединений **41**, **42** и **43** соответственно обусловлены $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$ изотиоцианатных групп. Колебаниям $\delta(\text{NCS})$ отвечают полосы при 476-478 см^{-1} . В ИК спектрах $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$ (табл. 3.18) тиаомидная полоса I наблюдается при более высоких частотах, а тиаомидная полоса IV – при более низких, чем в спектрах соответствующих тиурамдисульфидов (табл. 3.15) и дитиокарбаматов кобальта(II, III) (табл. 3.3, 3.10). Следовательно, координация $\text{RR}'\text{Dtc}$ в рассматриваемых комплексах осуществляется через тионные атомы серы. Полосы при 308 и 303 см^{-1} в ИК спектрах соединений **41** и **42-43** соответственно обусловлены валентными колебаниями связей Co-S .

Способность тиурамдисульфидов связываться с центральным атомом через два атома серы, о которой сообщалось в подразделе 1.3, позволяет предположить, что образованию $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$ предшествует бидентатная координация $(\text{RR}')_2\text{Tds}$ к кобальту(II) (рис. 3.28).

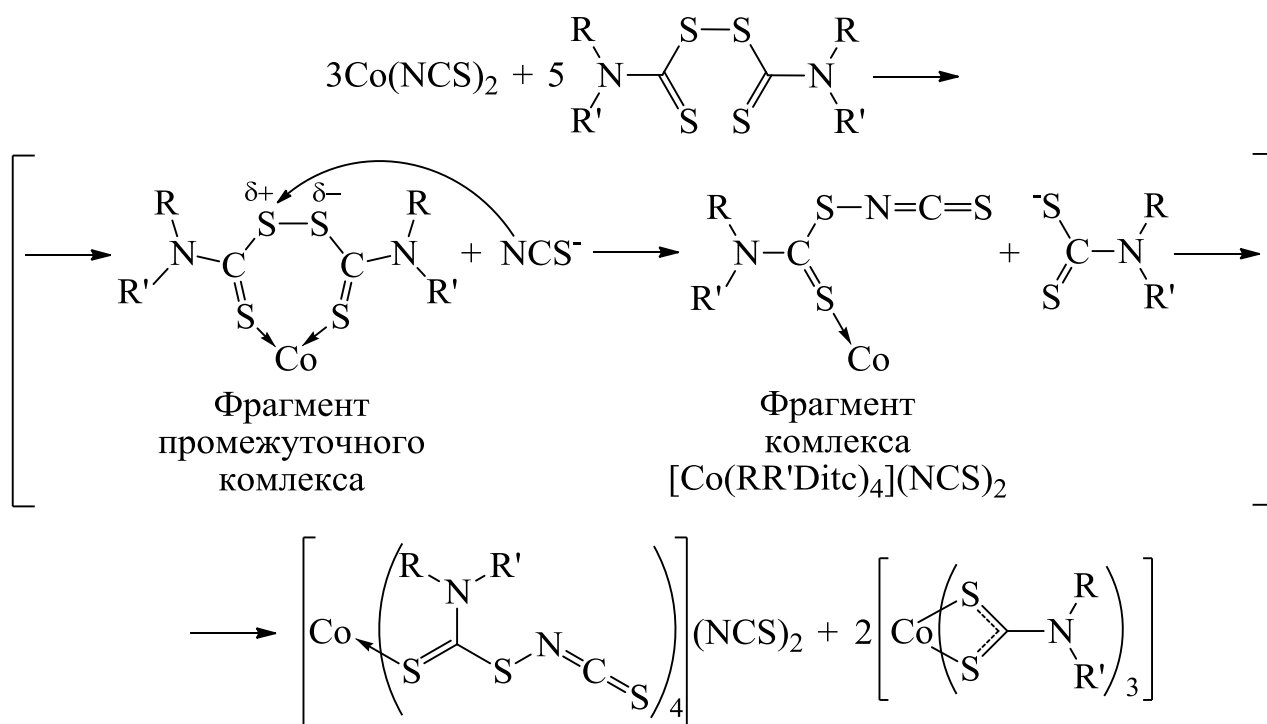


Рис. 3.28. Схема образования $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$

При этом связи S–S удлиняются, а электронная плотность на указанных атомах серы понижается. В результате нуклеофильной атаки NCS-ионами тиольных атомов серы в $(RR')_2Tds$ происходит разрыв кобальтсодержащих семи-членных циклов и образование на матрице иона металла четырех дитиокарбаматоизотиоцианатных лигандов, координированных монодентатно через тионные атомы серы. В качестве уходящей группы выступает дитиокарбамат-ион, стабилизации которого способствует образование устойчивого $[Co(RR'Dtc)_3]$.

Величины эффективных магнитных моментов $[Co(RR'Dtc)_4](NCS)_2$ при комнатной температуре составляют 4,36–4,44 М.Б., что указывает на высокоспиновое состояние кобальта(II) в комплексах. В СДО соединений $[Co(RR'Dtc)_4](NCS)_2$ проявляются две полосы с максимумами при 7520 и 15750, 16900 cm^{-1} , отвечающие переходам $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$ и $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ в тетраэдрических комплексах кобальта(II). Полосы высокой интенсивности в коротковолновой области ЭСП соединений **41–43** в ацетонитриле (рис. 3.22) связаны с $n \rightarrow \pi^*$ -, $n \rightarrow \sigma^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами между основным и возбужденным состояниями электронной системы $RR'Dtc$ и NCS^- .

Исследование процесса термического разложения $[Co(RR'Dtc)_4](NCS)_2$ показало, что их термолиз имеет сходный характер (табл. 3.19). Как видно из рис. 3.29, на котором представлена типичная для соединений **41–43** дериватограмма $[Co(Me_2Dtc)_4](NCS)_2$, механизм их термического разложения достаточно сложен, на что указывает большое число термоэффектов на кривых ДТА и ступеней убыли массы на кривых ТГ.

Первые стадии разложения характеризуются эндотермическими эффектами при 125–135 °С и незначительной убылью массы (8–12%). Вторая ступень, реализующаяся в интервале 155–240 °С, также протекает с поглощением теплоты. Основная убыль массы (40–48%) отмечается в интервале 220–420 °С. Экзоэффекты на кривых ДТА с максимумом при 540–560 °С обусловлены выгоранием (деструкцией) органической составляющей комплексов и образованием в качестве конечного продукта Co_3O_4 .

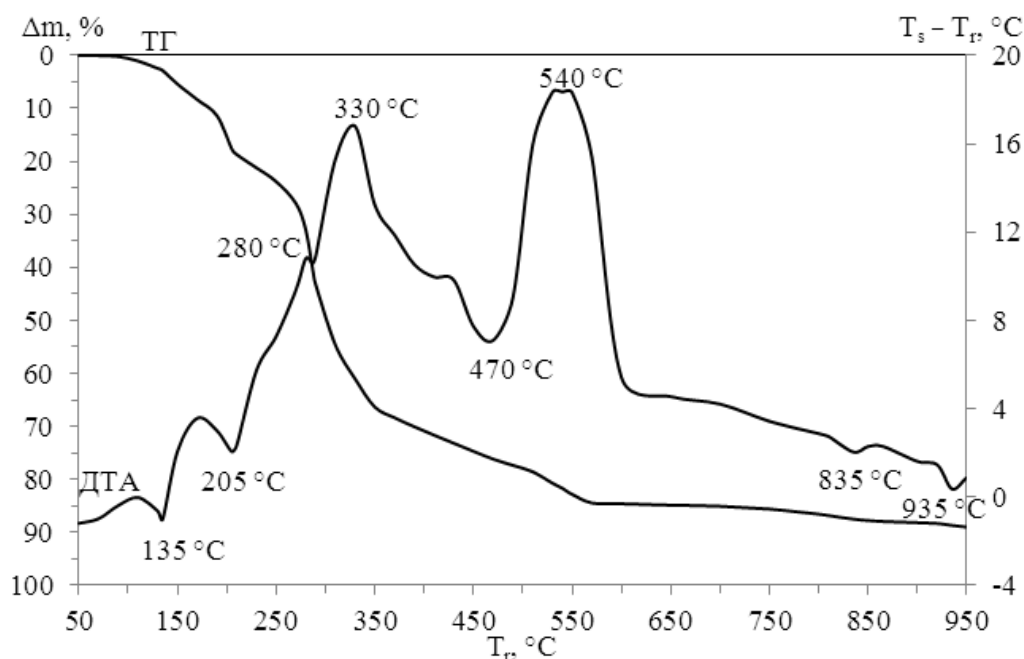
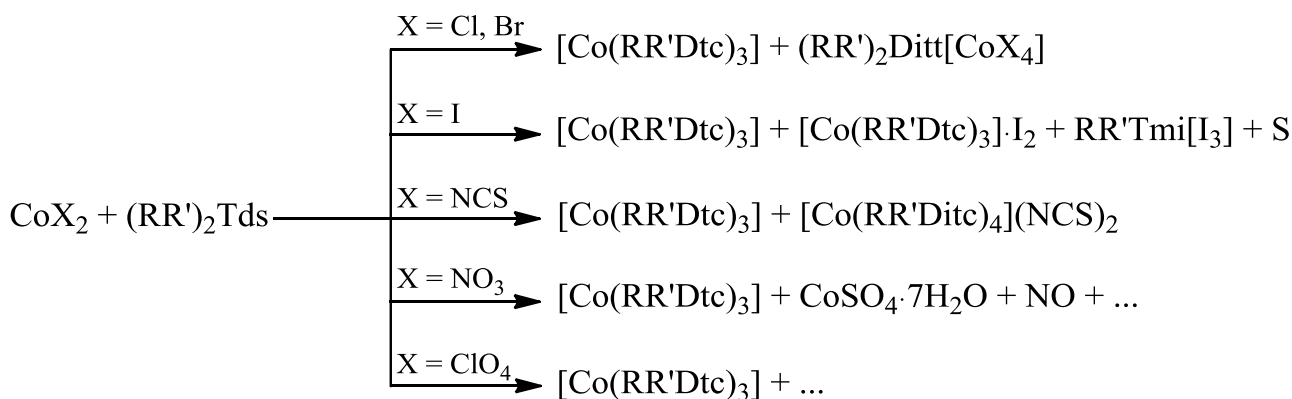


Рис. 3.29. Дериватограмма $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$

Особенный интерес представляло исследовать реакции между солями кобальта(II) и тиурамдисульфидами, заменив галогенидные (псевдогалогенидные) анионы, обладающие восстановительными свойствами, на кислотные остатки кислот-окислителей. Установлено, что взаимодействие $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с тетраметилтиурамдисульфидом протекает с образованием как $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$, так и продуктов глубокого окисления Me_4Tds (методика 2.12). В результате реакции был получен $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Процесс сопровождался выделением газа, который при взаимодействии с раствором FeSO_4 давал бурый осадок $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4$, из чего следует, что выделяющийся газ является оксидом азота(II).

При взаимодействии растворов перхлората кобальта(II) с Me_4Tds в ацетоне, наряду с $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$, образуется соединение розового цвета, состав которого установить не удалось, поскольку при попытке выделить его в твердом виде вещество детонировало.

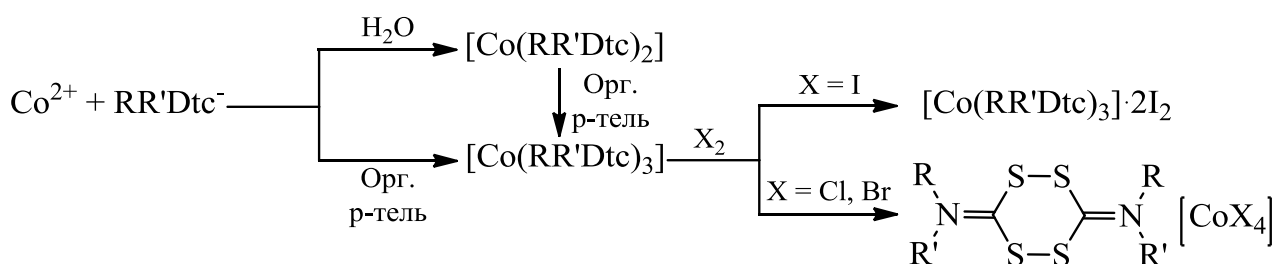
Таким образом, установлено, что взаимодействие солей кобальта(II) с тиурамдисульфидами всегда сопровождается окислительно-восстановительными процессами. Общим для всех реакций является образование $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, а состав и число остальных продуктов зависят от природы анионов:



Выводы к разделу 3

1. При взаимодействии солей кобальта(II) с дитиокарбаматами щелочных металлов в воде образуются дитиокарбаматы кобальта(II), а в органических растворителях – дитиокарбаматы кобальта(III) (см. схему ниже). Дитиокарбаматы кобальта(II) устойчивы в твердом виде, но при растворении в органических растворителях окисляются до дитиокарбаматов кобальта(III).

2. В результате реакций взаимодействия $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ с иодом образуются молекулярные комплексы кобальта(III) $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, а с хлором и бромом – соединения кобальта(II) $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$, в которых катион представляет собой окисленную форму дитиокарбаматного лиганда:



3. Взаимодействие солей кобальта(II) с тиурамдисульфидами во всех случаях, независимо от природы анионов солей, заместителей у атомов азота в $(\text{RR}')_2\text{Tds}$, растворителей, сопровождается восстановлением тиурамдисульфидов до дитиокарбаматов (гомолизом связи S–S), окислением кобальта(II) до кобальта(III) и образованием $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$. Впервые установлено, что в зависимости от анионов солей наряду с восстановлением $(\text{RR}')_2\text{Tds}$ дополнительно происходят следующие превращения тиурамдисульфидов:

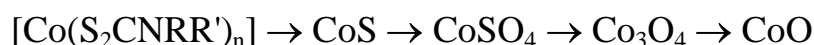
- окисление до двухзарядных катионов 3,6-ди(RR'-иминио)-1,2,4,5-

тетратиана (хлорид, бромид);

- глубокое окисление до SO_4^{2-} , NO (нитрат);
- разрыв связей C–S с образованием $\text{RR}'\text{N}^+=\text{C}=\text{S}$ и серы (иодид);
- нуклеофильная атака NCS-ионами тиольных атомов серы в тиурамдисульфидах с образованием $\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{SNCS}$ (роданид).

4. На основании данных ИК, электронной, XANES, EXAFS спектроскопий и магнетохимии установлено, что соединения $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$ – низкоспиновые ($\mu_{\text{эфф}} = 2,19\text{--}2,45$ М.Б.) с искаженным плоскоквадратным строением координационного узла CoS_4 . Впервые определены длины связей Co–S (2,22–2,26 Å) и расстояния между кобальтом и углеродами (2,73–2,74 Å).

5. Термолиз дитиокарбаматов кобальта(II) и кобальта(III) протекает однотипно:



Кажущиеся энергии активации топохимических процессов $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_n] \rightarrow \text{CoS}$ ($n = 2, 3$) возрастают с повышением степени окисления комплексообразователя и удлинением цепи алкильных заместителей.

6. Определены молекулярные и кристаллические структуры комплексов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot \text{I}_2$. В кристалле $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ межмолекулярные расстояния сера-иод в слоях близки к величине 3,82 Å, а между слоями они необычайно короткие. Длины связей Co–S симбатны участию атомов серы в межмолекулярных контактах.

7. В растворах соединений $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot n\text{I}_2$ ($n = 1, 2$) устанавливаются равновесия: исходные компоненты \rightleftharpoons молекулярный комплекс \rightleftharpoons ионный ассоциат \rightleftharpoons ионы, на смещение которых существенно влияет природа растворителя.

8. Взаимодействие $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ с хлором (бромом) протекает через промежуточное образование тиурамдисульфидов с образованием высокоспиновых ($\mu_{\text{эфф}} = 4,63\text{--}4,91$ М.Б.) координационных соединений кобальта(II) $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$, в которых комплексообразователь находится в тетраэдрическом окружении четырех галогенидных ионов, а внешняя сфера представляет собой двухзарядный катион 3,6-ди(RR'-иминио)-1,2,4,5-тетратиана.

9. Особенностью реакции между Co(NCS)_2 и тиурамдисульфидами является образование на матрице иона металла четырех лигандов RR'NC(S)SNCS , координированных к кобальту(II) монодентатно через тионные атомы серы. Соединения $[\text{Co(RR'Ditc)}_4](\text{NCS})_2$ – высокоспиновые ($\mu_{\text{эфф}} = 4,36\text{-}4,44$ М.Б.) с тетраэдрическим строением координационного узла CoS_4 .

Основные научные результаты раздела 3 опубликованы в работах [258, 288-293].

РАЗДЕЛ 4

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(II, III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИТИОКАРБАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Неослабевающий интерес к дитиокарбаматным комплексам переходных металлов обусловлен не только их структурным многообразием, но и широким спектром важных в практическом отношении физико-химических свойств. Производные дитиокарбамовой кислоты и координационные соединения на их основе используют в органическом синтезе (катализаторы), аналитической химии (реагенты различного целевого назначения), производстве резины (ускорители вулканизации каучуков), технике (ингибиторы коррозии, присадки-антиоксиданты к моторным маслам, светочувствительные добавки к полимерным пленкам, прекурсоры сульфидов переходных металлов для получения полупроводниковых и люминесцентных пленок), химической технологии (реагенты для концентрирования, экстракции и разделения элементов), медицине (радиопротекторы, препараты антибактериального действия), сельском хозяйстве (средства химической защиты растений от вредителей), биологии (модели ферментов и интермедиатов) и т.д. [3, 294-296 и др.].

Производные дитиокарбамовой кислоты обладают весьма широким спектром биологической активности. Среди них найдены фунгициды и гербициды, инсектициды и акарициды, зооциды, нематоциды, регуляторы роста и развития насекомых, регуляторы роста растений, средства борьбы с обрастанием морских судов, антидоты гербицидов, бактерициды и вещества с другими видами активности [294, 296].

Исследование синтезированных ранее на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И. И. Мечникова координационных соединений $[\text{CoLX}_2]$, где L = амиды дитиокарбамовой кислоты; X = Cl, Br, I, NCS, показало, что они проявляют вулканизационную, каталитическую и биологическую активности [297]. В развитие этих исследований целесообразно было изучить функцио-

нальные свойства полученных в данной работе координационных соединений кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты и выявить области их эффективного практического применения.

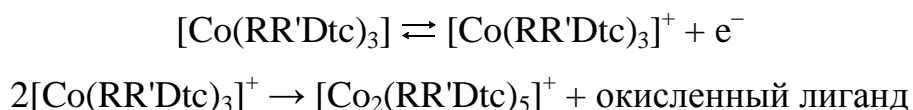
4.1. Каталитическая активность дитиокарбаматных комплексов кобальта(III) в условиях радикальной полимеризации стирола

В настоящее время актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений и связанных с ней отраслей нефтехимической промышленности является разработка новых эффективных регуляторов роста цепи на основе металлокомплексных соединений, способных влиять как на молекулярно-массовые характеристики полимеров, так и на структуру синтезированных макромолекул. Одним из наиболее интересных, перспективных и сравнительно малоизученных направлений контролируемого синтеза полимеров в условиях радикального инициирования является полимеризация в присутствии инициаторов – соединений, одновременно осуществляющих инициирование (initiation), передачу (transfer) и обрыв (termination) цепи.

Интерес к изучению каталитического влияния дитиокарбаматных комплексов кобальта(III) на распад широко используемых в промышленности инициаторов (пероксидов, гидропероксидов, diaзосоединений, перэфиров) в условиях радикальной полимеризации стирола вызван несколькими причинами.

Во-первых, органические соединения, содержащие дитиокарбамоильную группу, такие как дитиокарбаматы и тиурамдисульфиды, являются эффективными агентами “живой” полимеризации и выступают в качестве инициаторов [298-299].

Во-вторых, дитиокарбаматы кобальта(III) могут вступать в редокс-реакции, восстанавливаясь до соединений кобальта(II) или окисляясь до комплексов кобальта(IV) [57, 126-127]. Так, например, электрохимическое окисление $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ в ацетонитриле протекает по механизму [126]:





Образующиеся $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ способны повторно окисляться. Следовательно, можно ожидать проявления каталитического влияния дитиокарбаматных комплексов кобальта(III) на распад органических инициаторов и, как результат, увеличения скорости полимеризации виниловых мономеров, инициированной такими системами.

Выбор в качестве объектов исследования дитиокарбаматов кобальта(III) обусловлен также их высокой растворимостью в мономере. Особенный интерес представляют комплексы $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, в состав которых входит слабосвязанный молекулярный иод – активный акцептор свободных радикалов [300]. Такие соединения в процессах полимеризации стирола предположительно могут играть двойственную (ингибирующую и активирующую) роль.

С целью выбора наиболее эффективной инициирующей системы на первом этапе исследования было изучено влияние природы инициаторов на скорость полимеризации стирола в присутствии $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$. Установлено, что скорость полимеризации и молекулярные массы полистирола практически не меняются при инициировании 2,2-азо-бис-изобутиронитрилом (DIBN) или пероксидом дикумила, процесс замедляется при использовании пероксида бензоила и ускоряется в случае трет-бутилпербензоата или гидропероксида кумола.

Для проведения дальнейших исследований в качестве инициаторов выбраны ТВРВ и СНР, обеспечивающие высокие скорости полимеризации стирола.

Изучение кинетики полимеризации стирола, инициированной системами $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ –ТВРВ (**I**) и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ –ТВРВ (**II**), показало, что характер первичных кинетических кривых определяется как качественным составом, так и количественным соотношением компонентов инициирующих систем (рис. 4.1).

При инициировании системой **I**, в которой концентрация ТВРВ значительно превышает концентрацию $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ (рис. 4.1, кривая 2), в первые минуты наблюдается небольшое снижение скорости полимеризации по сравнению с системой, где комплекс отсутствует (рис. 4.1, кривая 1). Затем наступает ускорение полимеризации, и процесс протекает с высокой постоянной скоро-

стью до больших глубин превращения ($> 75\%$) без явно выраженного гелевого эффекта.

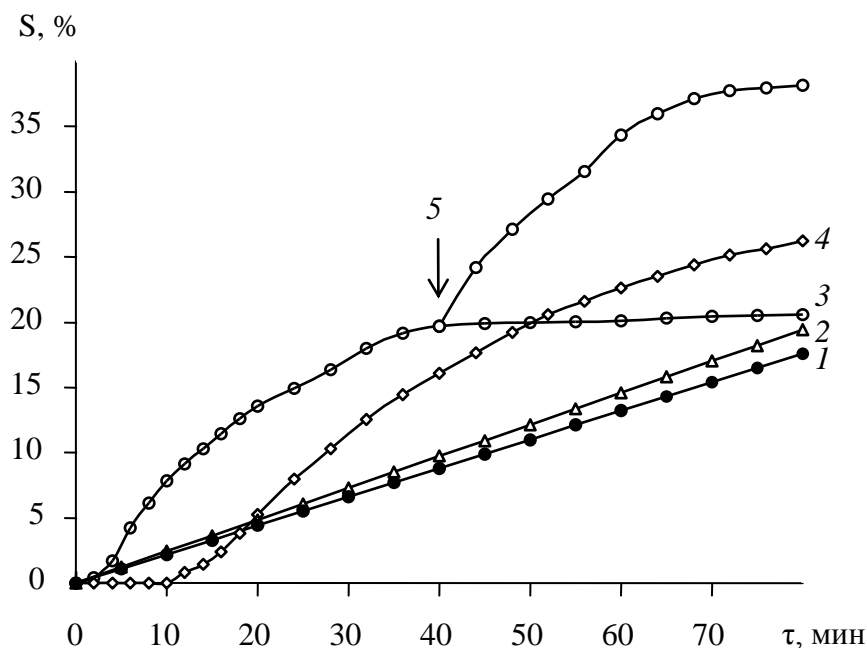


Рис. 4.1. Зависимость глубины полимеризации стирола от времени при 368 К. $C_{\text{ТВРВ}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$. Концентрация комплексов кобальта(III) (моль·л $^{-1}$): 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-4}$ [Co(Me $_2$ Dtc) $_3$]; 3 – $2,5 \cdot 10^{-3}$ [Co(Me $_2$ Dtc) $_3$]; 4 – $2,5 \cdot 10^{-3}$ [Co(Me $_2$ Dtc) $_3$]·2I $_2$; 5 – дополнительное введение ТВРВ

Характер кинетических кривых меняется на S-образный по мере увеличения концентрации [Co(Me $_2$ Dtc) $_3$] в системе (рис. 4.1, кривая 3). Как и в первом случае, скорость полимеризации на начальной стадии несколько ниже, чем при иницировании индивидуальным ТВРВ. Далее наблюдается значительное ускорение, а затем постепенное замедление процесса.

Характерной особенностью полимеризации при использовании системы II является наличие четко выраженного периода ингибирования, в течение которого полимеризация не наблюдается (рис. 4.1, кривая 4). По истечении этого периода характер кинетических кривых изменяется симбатно кинетике полимеризации стирола, иницированной системой I.

Анализируя полученные данные, можно предположить, что незначительное снижение скорости полимеризации стирола в начале процесса связано с протеканием на этом этапе реакции между [Co(Me $_2$ Dtc) $_3$] и ТВРВ (или продукта-

ми его распада) с образованием активных интермедиатов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \dots \text{TBPB}$, которые генерируют в систему свободные радикалы легче, чем ТВРВ, что сопровождается ускорением полимеризации. О взаимодействии $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ с ТВРВ (или продуктами его распада) однозначно свидетельствуют изменения в ЭСП растворов иницирующих систем в стироле (рис. 4.2), зарегистрированных сразу же после приготовления растворов и их нагревания при 368 К в течение 5-15 мин (времени начала ускорения полимеризации).

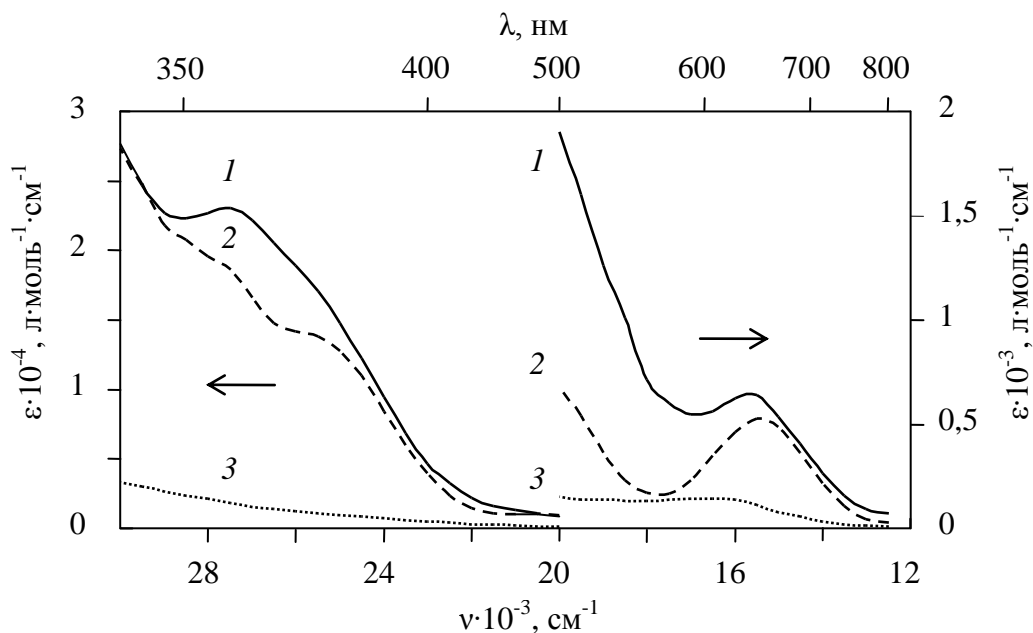


Рис. 4.2. Электронные спектры поглощения растворов иницирующих систем в стироле. Концентрация комплексов кобальта(III) $2,5 \cdot 10^{-3}$, а ТВРВ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$. 1 – $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ –ТВРВ, 2 – $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ –ТВРВ, сразу после приготовления растворов; 3 – $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ –ТВРВ или $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ –ТВРВ, после нагревания растворов при 368 К в течение 15 и 5 мин соответственно

В ЭСП свежеприготовленных растворов (рис. 4.2, кривые 1, 2) полосы низкой интенсивности при $\approx 15600 \text{ см}^{-1}$ обусловлены характерным для октаэдрических низкоспиновых комплексов кобальта(III) переходом $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$. Второй разрешенный по спину переход $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ для системы **I** проявляется в виде плеча при $\approx 21000 \text{ см}^{-1}$, а для **II** он перекрывается полосой поглощения свободного иода, образующегося в результате частичной диссоциации $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$. Полосы высокой интенсивности в коротковолновой области

спектра связаны с внутриконтинуальными переходами центрального атома и с переносом заряда между атомом кобальта и атомами дитиокарбаматной группы. Для системы **II** на эти полосы накладывается интенсивное поглощение с максимумом при $\approx 27800 \text{ см}^{-1}$, характерное для комплексов тиокарбонильных соединений с иодом и связанное с переносом заряда.

Нагревание растворов иницирующих систем приводит к гипсохромному сдвигу полос, обусловленных *d-d*-переходами, и сопровождается гипохромным эффектом на всех полосах. При этом спектры растворов систем **I** и **II** становятся идентичными (рис. 4.2, кривая 3), что указывает на образование в обоих случаях одних и тех же интермедиатов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \dots \text{TBPB}$.

Увеличение концентрации диметилдитиокарбаматных комплексов кобальта(III) в составе иницирующих систем приводит к тому, что после ускорения процесса со временем скорость полимеризации уменьшается (рис. 4.1, кривая 3). Чем больше соотношение $C_{\text{Co(III)}} : C_{\text{TBPB}}$, тем резче замедляется процесс полимеризации стирола на меньшей глубине превращения. Можно предположить, что снижение скорости происходит из-за быстрого расходования TBPB. Для подтверждения этого предположения в один из dilatометров после замедления полимеризации было введено небольшое количество TBPB, что вызвало увеличение скорости процесса (рис. 4.1, кривая 5). Следовательно, образующиеся в результате взаимодействия $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ с TBPB (или продуктами его распада) интермедиаты $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \dots \text{TBPB}$ активируют процесс радикалообразования после введения в систему новых порций TBPB. Критерием участия этих интермедиатов в реакции является S-образный характер кинетических кривых накопления полистирола, наблюдаемый в условиях, когда скорости образования и расходования интермедиатов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \dots \text{TBPB}$ соизмеримы.

Четко выраженный период ингибирования при иницировании системой **II** (рис. 4.1, кривая 4) вызван появлением в системе молекулярного иода (“счетчика” радикалов), образующегося в результате диссоциации $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, что согласуется с характером его электронного спектра (рис. 4.2, кривая 1) и данными, приведенными в подразделе 3.2. Продолжительность этого периода

прямо пропорциональна концентрации $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ и обратно пропорциональна концентрации ТВРВ и температуре. Постоянство соотношения $C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2} / \tau_{\text{инг}}$ свидетельствует о том, что иод расходуется только на реакцию с первичными радикалами, образующимися при распаде ТВРВ. После завершения периода ингибирования (полное расходование молекулярного иода) полимеризация ускоряется и протекает аналогично процессу, инициируемому системой **I**. Следовательно, $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ оказывает как ингибирующее, так и активирующее влияние на распад ТВРВ, что позволяет на начальных стадиях полимеризации проводить процесс в контролируемых кинетическом и температурном режимах.

Увеличение концентрации ТВРВ в системах **I** и **II** при постоянном содержании диметилдитиокарбаматных комплексов кобальта(III) способствует росту скорости полимеризации стирола (рис. 4.3).

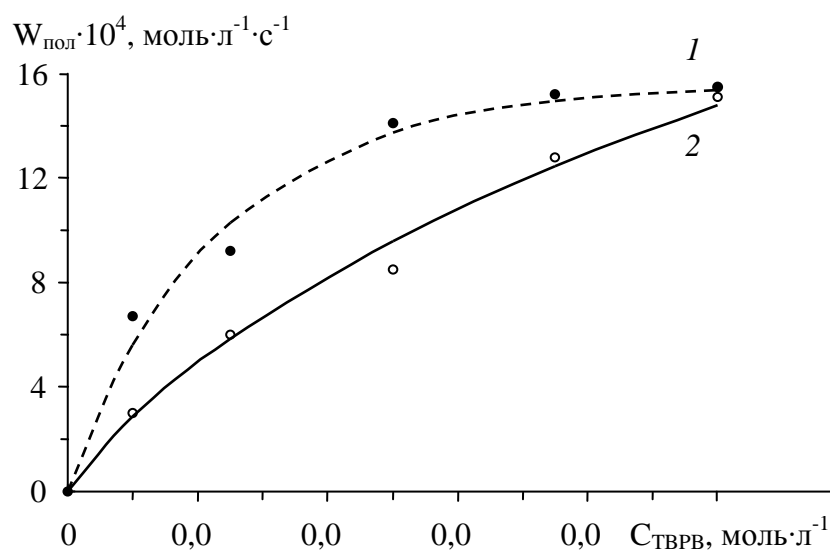


Рис. 4.3. Зависимость скорости полимеризации стирола, инициированной системами $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ –ТВРВ (1) и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ –ТВРВ (2), от концентрации ТВРВ при 368 К. Концентрация комплексов кобальта(III) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

В то же время, зависимость скорости полимеризации от концентрации комплексов при постоянном содержании ТВРВ носит экстремальный характер (рис. 4.4). Максимум достигается при соотношениях $C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]} : C_{\text{ТВРВ}}$ и $C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2} : C_{\text{ТВРВ}}$ равных $1 : \approx 20$ и $1 : \approx 30$ соответственно.

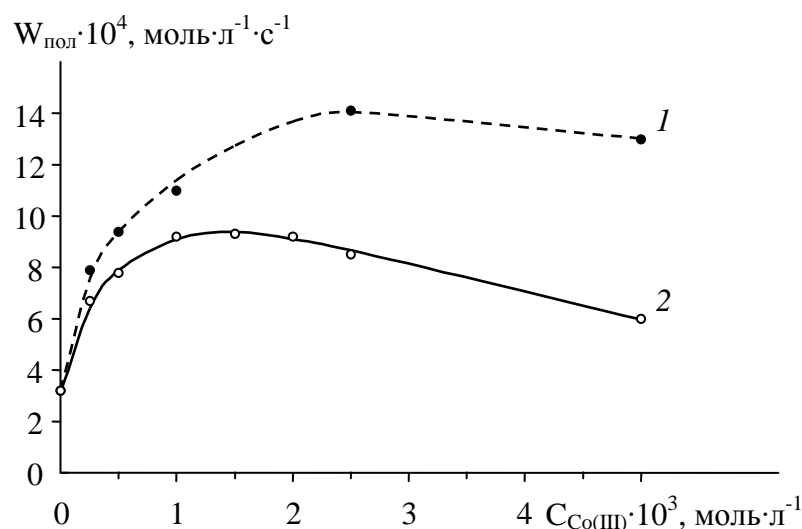


Рис. 4.4. Зависимость скорости полимеризации стирола, инициированной системами $[Co(Me_2Dtc)_3]$ –ТВРВ (1) и $[Co(Me_2Dtc)_3] \cdot 2I_2$ –ТВРВ (2), от концентрации комплексов кобальта(III) при 368 К. $C_{ТВРВ} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹

С увеличением содержания комплексов кобальта(III) в составе инициирующих систем молекулярные массы образующегося полистирола снижаются от $1,38 \cdot 10^5$ до $2,2 \cdot 10^4$ (рис. 4.5).

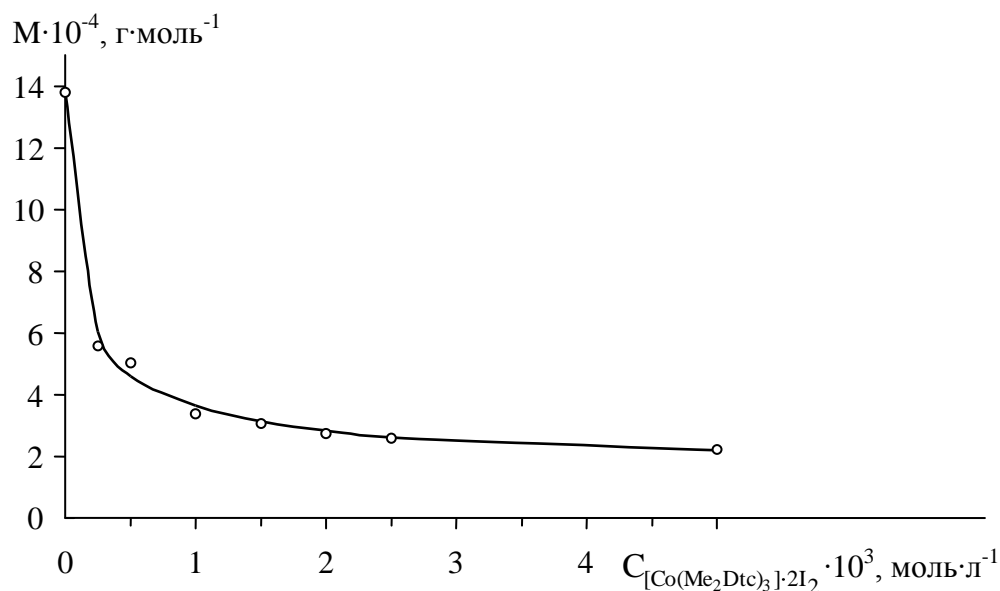


Рис. 4.5. Зависимость молекулярной массы полистирола от концентрации $[Co(Me_2Dtc)_3] \cdot 2I_2$. Температура полимеризации стирола 368 К, конверсия – 20%, $C_{ТВРВ} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹

По-видимому, комплексы кобальта(III) участвуют, как минимум, в двух процессах: катализе распада ТВРВ, а также в обрыве образующихся цепей.

Одинаковые значения скоростей полимеризации и молекулярных масс полистирола при инициировании системой $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ –DIBN и индивидуальным DIBN указывают на то, что $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ не влияет на процессы роста цепей.

Преимущества использования иницирующих систем **I** и **II** по сравнению с индивидуальным ТВРВ наглядно демонстрирует зависимость скорости полимеризации стирола от температуры (рис. 4.6). Из представленных на рис. 4.6 зависимостей видно, что применение этих систем позволяет проводить полимеризацию стирола с высокими скоростями при умеренных температурах.

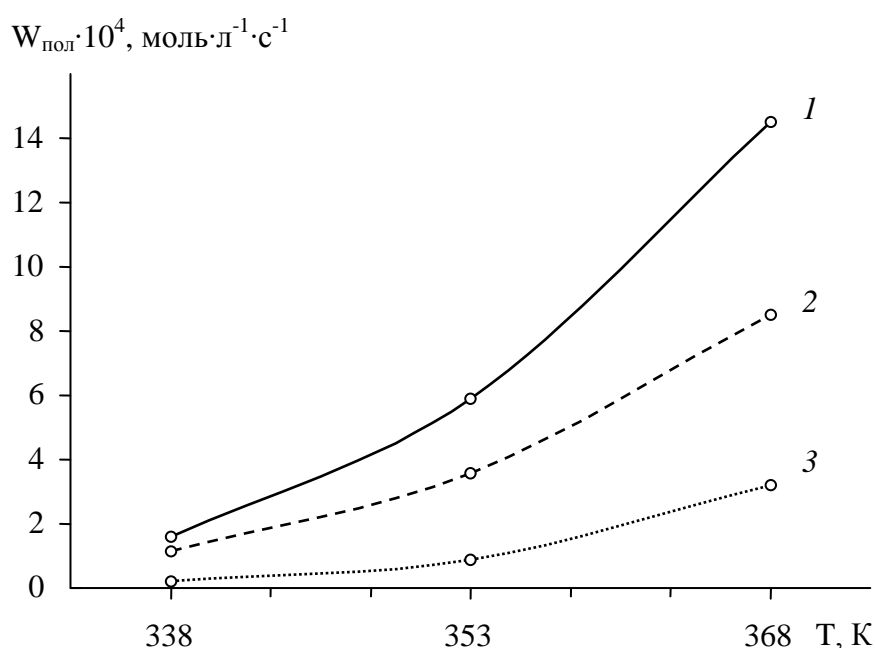


Рис. 4.6. Зависимость скорости полимеризации стирола, иницированной системами $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ –ТВРВ (1), $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ –ТВРВ (2) и ТВРВ (3), от температуры. Концентрация ТВРВ $5 \cdot 10^{-2}$, а комплексов кобальта(III) – $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹

Средние эффективные значения энергий активации полимеризационного процесса снижаются от ≈ 93 при инициировании ТВРВ до ≈ 76 и ≈ 69 кДж · моль⁻¹ при инициировании системами **I** и **II** соответственно.

Замена $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ на $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ в составе иницирующей системы **I** не оказывает существенного влияния на кинетику полимеризации стирола. Характер первичных кинетических кривых, а также численные значения кинети-

ческих параметров полимеризации, инициируемой этими системами, достаточно близки.

Изучение кинетики полимеризации стирола, инициированной системой $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]\text{--CHP}$, показало, что скорости полимеризации и инициирования закономерно возрастают с увеличением концентраций как катализатора, так и инициатора (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной системой $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]\text{--CHP}$ при $T = 368 \text{ K}$

$C_{\text{CHP}} \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]} \cdot 10^3, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$W_{\text{пол}} \cdot 10^4, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_{\text{ин}} \cdot 10^6$
5	0	3,68	0,80
5	0,25	4,15	1,02
5	0,5	5,11	1,54
5	1	5,65	1,88
5	2,5	6,39	2,41
5	10	8,07	3,84
1	2,5	3,30	0,64
2,5	2,5	4,57	1,23
7,5	2,5	7,85	3,64
10	2,5	8,97	4,75

Методом Вант-Гоффа при 368 К с использованием логарифмических анаморфоз $\lg W_{\text{пол}} = f(\lg C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]})$ при $C_{\text{CHP}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $\lg W_{\text{пол}} = f(\lg C_{\text{CHP}})$ при $C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (рис. 4.7) определены порядки реакции: по CHP – 0,44 и по $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ – 0,17. Их дробные значения свидетельствуют в пользу цепного механизма полимеризации стирола, инициируемой системой $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]\text{--CHP}$. Величина константы скорости инициирования полимеризации равна $(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$.

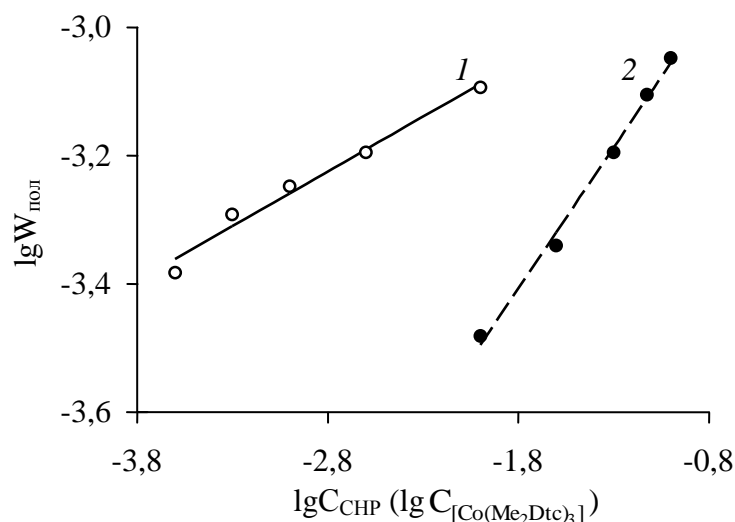


Рис. 4.7. Логарифмические анаморфозы при 368 К:
 1 – $\lg W_{\text{пол}} = f(\lg C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]})$, $C_{\text{CHP}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹;
 2 – $\lg W_{\text{пол}} = f(\lg C_{\text{CHP}})$, $C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹

Следует отметить, что механизм каталитического влияния дитиокарбаматов кобальта(III) на распад трет-бутилпербензоата и гидропероксида кумола различен. На это указывают данные кинетических опытов по разложению ТВРВ и СНР, катализированному дитиокарбаматами кобальта(III), в среде хлорбензола или этилбензола, являющихся моделями мономера стирола. Из рис. 4.8 видно, что расхождение ТВРВ в отсутствие диэтилдитиокарбамата кобальта(III) происходит с невысокой скоростью.

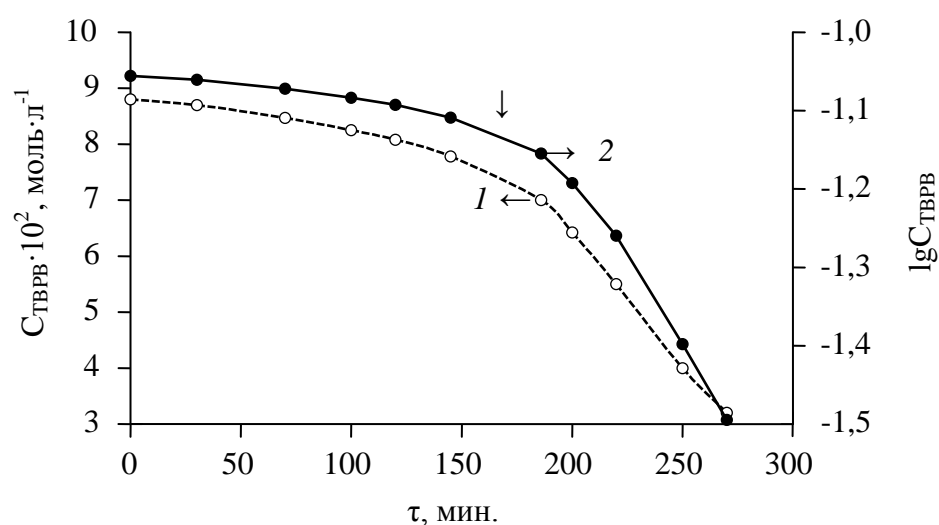


Рис. 4.8. Кинетическая кривая (1) разложения ТВРВ в хлорбензоле ($T = 358$ К, $C_{[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]} = 8,8 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

При введении в реактор $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$, отмеченном на рис 4.8 значком “↓”, начинается интенсивное разложение трет-бутилпербензоата. Характер кинетической кривой расходования ТВРВ до 60%-ной степени конверсии свидетельствует о том, что реакция между $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ и ТВРВ с течением времени существенно не осложняется процессом дезактивации катализатора. Значение псевдомономолекулярной константы скорости разложения трет-бутилпербензоата в отсутствии $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$, рассчитанное по тангенсу угла наклона зависимости $\lg C_{\text{ТВРВ}}$ от τ , составляет $1,19 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, в то время как в присутствии $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ ее значение равно $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Иная картина наблюдается при изучении кинетики разложения гидропероксида кумола, катализированного дитиокарбаматами кобальта(III). Предварительными опытами установлено, что в температурном диапазоне 343-363 К расходование СНР в среде хлорбензола или этилбензола не происходит с заметной скоростью до тех пор, пока в системе отсутствует катализатор. При введении в реактор $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ или $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ начинается разложение СНР, сопровождающееся уменьшением его концентрации. Кинетическая кривая разложения СНР, катализированного $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$, в этилбензоле (рис. 4.9) состоит из двух участков: на первом глубина расходования СНР составляет 15% от исходной концентрации СНР за ≈ 50 мин, а на втором – более 80% за ~ 90 мин.

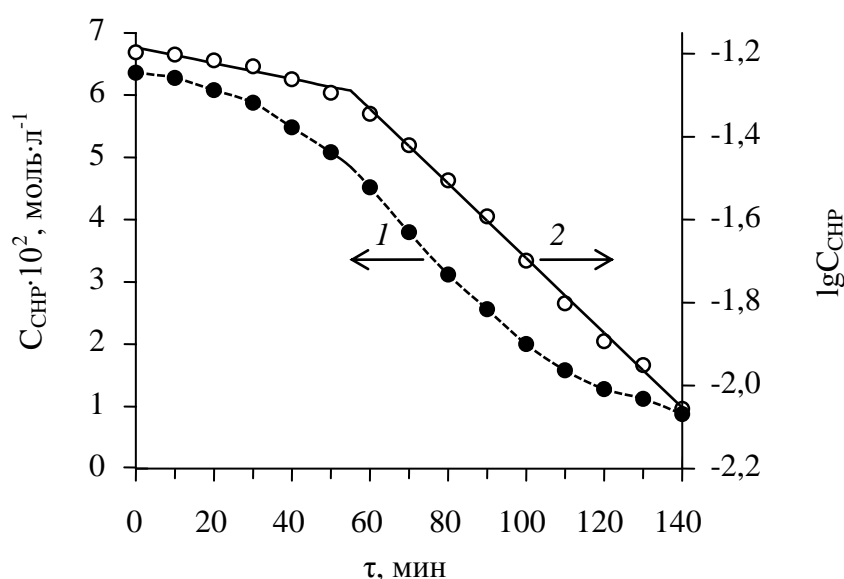


Рис. 4.9. Кинетическая кривая (1) разложения СНР в этилбензоле ($T = 353 \text{ К}$, $C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

Аналогичная картина, т.е. разложение СНР с различной скоростью на двух участках, наблюдается и при замене $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ на $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$, а также этилбензола на хлорбензол.

Расходование СНР с различной скоростью в начале и в конце каталитического процесса свидетельствует о постепенном образовании активной формы катализатора. Если бы разложение гидропероксида кумола под влиянием дитиокарбаматов кобальта(III) осуществлялось по механизму с внешнесферной передачей электронов, то процесс расходования инициатора начинался бы сразу с высокой скоростью. Следует отметить, что во время опытов происходит изменение окраски растворов с зеленой на розовую, характерную для соединений кобальта(II). Причем время полного перехода окраски растворов совпадает с окончанием первой и началом второй стадии разложения СНР. Можно предположить, что реакция между $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ и СНР протекает аналогично взаимодействию дитиокарбаматов кобальта(III) с хлором или бромом, описанному в подразделе 3.3. Она сопровождается окислением дитиокарбаматных ионов до двухзарядных катионов 3,6-ди(RR'-иминио)-1,2,4,5-тетратиана и образованием комплексных анионов кобальта(II), которые, видимо, и катализируют процесс распада СНР. Это согласуется с литературными данными [301] о более высокой каталитической активности кобальта(II) по сравнению с кобальтом(III) в реакциях окисления углеводородов с образованием гидропероксидов. Величины псевдомonomолекулярных констант скоростей распада СНР, катализированного $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$, при 353 К на первом и втором участках составляют: $K_1 = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $K_2 = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в этилбензоле; $K_1 = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $K_2 = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в хлорбензоле. Число каталитических циклов ($\Delta C_{\text{СНР}}/C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]}$) на первом участке равно 21 и 25, а на втором – 70 и 60 в этилбензоле и в хлорбензоле соответственно.

По зависимости констант скоростей разложения СНР, катализированного $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ в хлорбензоле (рис. 4.10), от температуры рассчитаны значения эффективной энергии активации на различных стадиях процесса: $E_a(\text{I}) = 108 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $E_a(\text{II}) = 62 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученные значения меньше энергии активации термического разложения СНР ($E_a = 125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [302]). Следова-

тельно, в присутствии $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ процесс протекает с меньшими энергозатратами в области невысоких температур (343-363 К), при которых индивидуальный СНР заметно не распадается.

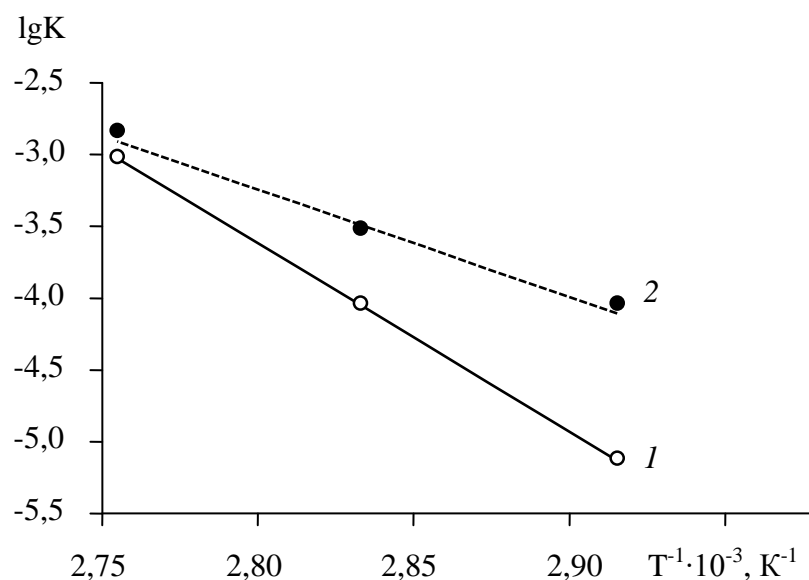


Рис. 4.10. Логарифмическая зависимость констант скоростей реакций каталитического разложения СНР от температуры: $C_{\text{СНР}} = 6 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹; $C_{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]} = 6 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; 1 и 2 – стадии процесса

Таким образом, проведенное исследование показало, что дитиокарбаматные комплексы кобальта(III) являются эффективными катализаторами разложения трет-бутилпербензоата и гидропероксида кумола на свободные радикалы, а иницирующие системы на их основе могут быть рекомендованы для ускорения полимеризации стирола при умеренных температурах.

4.2. Влияние 3,6-ди(RR'-иминио)-1,2,4,5-тетратиана тетрагалогенокобальтатов(II) на свойства резиновых смесей и резин на основе бутадиен-стирольного каучука

Оптимизация процессов изготовления и переработки резиновых смесей – одна из наиболее актуальных проблем технологии эластомеров. Для создания резин с заданными эксплуатационными свойствами весьма перспективной считается химическая модификация смесей на стадии их получения и переработки с помощью новых вулканизационно-активных соединений. Применение таких

эффективных ингредиентов при малых дозировках позволяет существенно изменять технически ценные свойства как резиновых смесей, так и получаемых из них эластомеров.

Можно ожидать, что координационные соединения $(RR')_2Ditt[CoX_4]$, где $R = R' = Me, Et$; $RR' = Pip, Hmi, Morph$; $X = Cl, Br$, будут выполнять в резиновых смесях двоякую роль – активаторов и ускорителей вулканизации, поскольку в их состав входят $Co(II)$, способный проявлять свойства неорганического активатора, и катионы $(RR')_2Ditt^{2+}$, представляющие собой окисленную форму тиурамдисульфидов, которые являются ультраускорителями и вулканизирующими агентами, широко используемыми для производства и переработки резин [295].

Исследование ускоряющего и активирующего действия $(RR')_2Ditt[CoX_4]$ проведено в ненаполненных и наполненных техуглеродом П-324 или мелом эластомерных композициях на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРКМ-15. В качестве ускорителей серной вулканизации использованы альтакс или сульфенамид Ц, а гидроксид кальция в сочетании с $(RR')_2Ditt[CoX_4]$ – в качестве активирующих систем. Для сравнения эффективности исследуемых соединений использованы контрольные смеси К1-К7 (табл. 4.2-4.4), в которых роль активаторов вулканизации выполняют оксид цинка в комбинации со стеариновой кислотой или гидроксид кальция.

С целью поиска оптимальных дозировок вводимых координационных соединений приготовлены наполненные техуглеродом резиновые смеси И1-И7 (табл. 4.2), содержащие от 0,1 до 2,0 мас. ч. $Me_4Ditt[CoCl_4]$, и определены их вулканизационные характеристики. Из табл. 4.2 видно, что композиции И2-И7 характеризуются повышенной скоростью вулканизации по сравнению с контрольными смесями К1-К2. Максимальная скорость достигается при введении в каучук 0,75 мас. ч. $Me_4Ditt[CoCl_4]$, и именно эта дозировка использована в дальнейших исследованиях соединений $(RR')_2Ditt[CoX_4]$. Следует подчеркнуть, что степень сшивания (ΔM) для композиций И1-И7 выше, чем для контрольных смесей К1-К2. При этом максимальная скорость структурирования наблюдается для композиции И4.

Таблица 4.2

Состав и вулканизационные характеристики наполненных резиновых смесей на основе бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРКМ-15 (ускоритель – альтакс)

Компонент	Шифр композиции																				
	К1	К2	И1	И2	И3	И4	И5	И6	И7	И8	И9	И10	И11	И12	К3	К4	И13	И14	И15	И16	И17
	Содержание компонентов в смеси, мас. ч.																				
СКС-30 АРКМ-15	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Альтакс	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Стеариновая кислота	1,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,0	–	–	–	–	–
Оксид цинка	3,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3,0	–	–	–	–	–
Техуглерод П-324	50	50	50	50	50	50	50	50	50	35	40	60	65	50	–	–	–	–	–	–	–
Мел	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	50	50	50	60	65	35	40
Гидроксид кальция	–	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	2,5	3,0	2,0	2,0	–	2,0	2,0	2,0	1,5	2,5	3,0
Me ₄ Ditt[CoCl ₄]	–	–	0,1	0,2	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	–	–	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Результаты реометрии при 143 °С:																					
τ ₅ , 120 °С, мин	28,5	15	26	25	23	21	20	20	23	25	20	18	16	20	20	25	26	27	30	40	32
τ ₈ , мин	8,5	4,5	5,0	5,5	5,8	6,0	6,0	6,0	6,5	10,0	5,5	4,5	4,0	5,0	12,5	11,0	12,0	12,0	35,0	42,0	17,0
τ ₉₀ , мин	30	47	35	26	20,8	16,5	18,6	19,4	24,8	45	25	40	35	17	18,5	21	50	48	55	60	52
R _V , мин ⁻¹	4,6	2,4	3,3	4,9	6,7	9,5	7,9	7,5	5,5	2,9	5,1	2,8	3,2	8,3	16,7	10,0	2,6	2,8	5,0	5,6	2,9
ΔM, Н·м	39	40	42	43	45	48	48	47	46	30	42	35	37	46	34	30	22	25	22	–	26
C = ΔM/Δτ, Н·м·мин ⁻¹	1,8	0,9	1,4	2,1	3,0	4,6	3,8	3,5	2,5	0,9	2,2	1,0	1,2	3,8	5,7	3,0	0,6	0,7	1,1	–	0,7

Возможно, что активирующее действие $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$, которое проявляется в увеличении скорости вулканизации и степени сшивания, связано с распадом этого соединения при температуре вулканизации. В подразделе 3.3 показано, что среди продуктов первой стадии термолиза $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ присутствуют сера и тетраметиламмоний тетрахлокобальтат(II). По-видимому, образование активной серы, осуществляющей вулканизацию, и четвертичной аммониевой соли – ускорителя средней активности [295] и обеспечивает эффективность процесса вулканизации.

Одновременное уменьшение дозировок гидроксида кальция и техуглерода (смесь И8), также как и их увеличение (смесь И10), приводят к снижению скоростей вулканизации и структурирования. Оптимальные вулканизационные характеристики получены при использовании 2,0-2,5 мас. ч. гидроксида кальция и 40-50 мас. ч. технического углерода.

При замене техуглерода на мел (смеси И13-И17) скорости вулканизации и структурирования резко падают по сравнению с контролем (смеси К3-К4). Очевидно, что такая сильная дезактивация $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ происходит в результате его взаимодействия с карбонатом кальция. Следовательно, использование мела в качестве наполнителя нецелесообразно.

Важно отметить, что при уменьшении дозировок серы и альтакса (смесь И12) показатели скоростей остаются достаточно высокими. Это согласуется с предположением о том, что $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ является полифункциональным ингредиентом резиновых смесей, выполняющим роль как активатора так и ускорителя вулканизации.

Рецептуры ненаполненных резиновых смесей, включающие различные $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ и альтакс в качестве ускорителя вулканизации, представлены в табл. 4.3. Из приведенных в ней результатов испытаний видно, что системы, содержащие $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$, обеспечивают более высокую скорость вулканизации и меньшее время достижения оптимума (τ_{90}), чем контрольные смеси К5-К6. Максимальная скорость вулканизации и структурирования достигается при использовании соединений $\text{Me}_4\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ (смесь И18) и $\text{Pip}_2\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ (смесь И24).

Состав и вулканизационные характеристики ненаполненных резиновых смесей на основе бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРКМ-15 (ускоритель – альтакс)

Компонент	Шифр композиции													
	К5	К6	И18	И19	И20	И21	И22	И23	И24	И25	И26	И27	И28	И29
	Содержание компонентов в смеси, мас. ч.													
СКС-30 АРКМ-15	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,5	2,75	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Альтакс	3,0	3,0	3,0	3,0	3,5	3,75	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Стеариновая кислота	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Оксид цинка	3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Гидроксид кальция	—	2,0	2,0	2,0	2,5	2,75	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Me ₄ Ditt[CoCl ₄]	—	—	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Me ₄ Ditt[CoBr ₄]	—	—	—	0,75	0,75	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—
Et ₄ Ditt[CoCl ₄]	—	—	—	—	—	—	0,75	—	—	—	—	—	—	—
Et ₄ Ditt[CoBr ₄]	—	—	—	—	—	—	—	0,75	—	—	—	—	—	—
Pip ₂ Ditt[CoCl ₄]	—	—	—	—	—	—	—	—	0,75	—	—	—	—	—
Pip ₂ Ditt[CoBr ₄]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,75	—	—	—	—
Hmi ₂ Ditt[CoCl ₄]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,75	—	—	—
Hmi ₂ Ditt[CoBr ₄]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,75	—	—
Morph ₂ Ditt[CoCl ₄]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,75	—
Morph ₂ Ditt[CoBr ₄]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,75
Результаты реометрии при 143 °С:														
Скорчинг по Муни τ_5 при 120 °С, мин	>40	>40	40	31	39	>40	36	33	33,5	30	>40	>40	28	30
τ_S , мин	36	21	13,5	11	14	30	8,5	6,5	11,5	14,5	15	21,5	5,7	8,2
τ_{90} , мин	52,5	50	19	17	35	51	19	16,5	17	24	34	40	20	25
R_V , мин ⁻¹	6,1	3,4	18,2	16,7	4,8	4,8	9,5	10,0	18,2	10,5	5,2	5,4	7,0	6,0
ΔM , Н·м	10	17	22	21	18	15	22	24	27	25	23	21	22	21
$C = \Delta M / \Delta t$, Н·м·мин ⁻¹	0,6	0,6	4,0	3,5	0,9	0,7	2,1	2,4	4,9	2,6	1,2	1,1	1,5	1,3

Вулканизационные характеристики наполненных техуглеродом композиций И30-И37 (табл. 4.4), содержащих сульфенамид Ц вместо альтакса, также превосходят характеристики контрольной смеси К7. При этом наибольшую активность проявляют соединения $\text{Pip}_2\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$, $\text{Hmi}_2\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ и $\text{Morph}_2\text{Ditt}[\text{CoBr}_4]$ (смеси И32, И34 и И37 соответственно). Характерной особенностью смесей И18-И37 является существенное уменьшение времен начала (τ_s) и достижения оптимума вулканизации. Следует подчеркнуть, что сокращение времени вулканизации является актуальной проблемой как с позиции повышения производительности оборудования, так и снижения энергозатрат. Особенно это относится к вулканизации крупногабаритных изделий, которая протекает в течение длительного времени (до 5-6 часов). Сократить продолжительность вулканизации изделий можно путем увеличения скорости структурирования каучука. Однако при этом важно сохранить индукционный период, в течение которого происходит формование изделий. Проблема ускорения вулканизации без уменьшения продолжительности индукционного периода до настоящего времени не решена и требует дальнейших исследований и технологических разработок. Примечательно, что для большинства разработанных композиций продолжительность индукционного периода (τ_5) сохраняется такой же, как и для контрольных смесей, а для некоторых (смеси И30-И37) даже увеличивается.

Анализ результатов физико-механических испытаний вулканизатов (табл. 4.4-4.5) показал, что введение $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ в каучук приводит к повышению показателей напряжения при удлинении 300%, относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении по сравнению с контрольными образцами. Увеличение этих показателей связано с изменением плотности вулканизационной сетки. К положительным свойствам композиций следует также отнести повышение твердости, эластичности и устойчивости резин к тепловому старению.

**Состав и свойства наполненных техуглеродом эластомерных композиций
на основе бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРКМ-15
(ускоритель – сульфенамид Ц)**

Компонент	Шифр композиции								
	К7	И30	И31	И32	И33	И34	И35	И36	И37
	Содержание компонентов в смеси, мас. ч.								
СКС-30 АРКМ-15	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Сера	2,0	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Сульфенамид Ц	0,6	0,75	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Гидроксид кальция	5,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Техуглерод П-324	50	60	50	50	50	50	50	50	50
Me ₄ Ditt[CoCl ₄]	–	0,75	0,75	–	–	–	–	–	–
Pip ₂ Ditt[CoCl ₄]	–	–	–	0,75	–	–	–	–	–
Pip ₂ Ditt[CoBr ₄]	–	–	–	–	0,75	–	–	–	–
Hmi ₂ Ditt[CoCl ₄]	–	–	–	–	–	0,75	–	–	–
Hmi ₂ Ditt[CoBr ₄]	–	–	–	–	–	–	0,75	–	–
Morph ₂ Ditt[CoCl ₄]	–	–	–	–	–	–	–	0,75	–
Morph ₂ Ditt[CoBr ₄]	–	–	–	–	–	–	–	–	0,75
Результаты реометрии при 143 °С:									
Скорчинг по Муни τ_5 при 120 °С, мин	20	28	25	24	23	25	26	24	26
τ_s , мин	22	8	7,5	11	8,0	14	14,5	9,3	12
τ_{90} , мин	35	23	20	22	20	25	26	21	23
R_v , мин ⁻¹	7,7	6,7	8,0	9,1	8,3	9,1	8,7	8,5	9,1
ΔM , Н·м	26	39	38	33	37	34	34	36	35
$C = \Delta M / \Delta \tau$, Н·м·мин ⁻¹	2,0	2,5	3,0	3,0	3,1	3,1	3,0	3,1	3,2
Физико-механические свойства резин:									
Напряжение при удлинении 300%, МПа	13,0	14,6	16,2	15,7	17,4	16,8	16,5	16,5	16,0
Условная прочность при растяжении, МПа	13,5	17,0	17,5	16,5	17,4	17,0	17,5	17,8	16,9
Относительное удлинение при разрыве, %	310	400	350	320	300	320	340	350	330
Коэффициенты теплового старения (100 °С, 72 ч):									
– по условной прочности	1,0	0,93	1,05	1,04	1,02	1,03	1,04	1,03	1,02
– по относительному удлинению	0,7	0,7	0,85	0,85	0,81	0,82	0,81	0,8	0,83
Твердость по ИСО, ед. IRHD	65	68	74	73	75	73	73	74	74
Эластичность по отскоку, %	40	48	47	44	45	45	46	46	45

***Физико-механические свойства резин**

Шифр композиции	M_{300} , МПа	f_p , МПа	ε , %	K_σ	K_L	A, ед. IRHD	R, %
K1	15,5	16,0	320	0,91	0,53	66	48
K2	13,7	13,7	300	1,04	0,84	72	46
И2	15,3	16,5	320	1,03	0,83	72	46
И3	15,5	17,0	340	1,04	0,84	73	47
И4	15,7	17,9	350	1,05	0,83	74	47
И5	15,6	17,5	340	1,03	0,84	74	47
И6	15,5	16,8	330	1,03	0,83	73	46
И7	15,5	16,4	300	1,02	0,83	72	46
И9	15,5	15,5	300	0,96	0,7	69	47
И12	–	15,0	280	1,03	0,85	73	46
K3	1,3	2,0	530	1,0	0,55	50	54
K4	1,7	2,3	470	1,0	0,83	59	52
И17	2,0	2,8	450	1,18	1,0	62	56

* M_{300} – напряжение при удлинении 300%;

f_p – условная прочность при растяжении;

ε – относительное удлинение при разрыве;

K_σ и K_L – коэффициенты теплового старения (100 °С, 72 ч) по условной прочности и относительному удлинению;

A – твердость по ИСО;

R – эластичность по отскоку.

Таким образом, в результате исследований разработаны рецептуры резиновых композиций, включающие, мас. ч.: бутадиен-стирольный каучук – 100; серу – 1,0-2,5; ускоритель вулканизации (альтакс, сульфенамид Ц) – 1,1-3,0; гидроксид кальция – 2,0-2,5; технический углерод – 40-50; координационное соединение $(RR')_2Ditt[CoX_4]$ – 0,2-2,0. Они позволяют осуществлять процесс вулканизации с высокой скоростью и степенью сшивания каучуков при сохранении стойкости к преждевременной вулканизации и получать резины с улучшенным комплексом физико-механических свойств.

4.3. Влияние координационных соединений кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты на энзимы с эластазной, фибринолитической, α -L-рамнозидазной, α -амилазной активностью и на штамм бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 25923

В последние годы возрос интерес к использованию микроорганизмов в качестве продуцентов высокоэффективных энзимных препаратов для применения в пищевой, фармацевтической, химической промышленности, а также в медицине. Они выгодно отличаются от продуцентов бактериального и грибкового происхождения тем, что способны очень быстро размножаться и осуществлять синтез биологически активных веществ в контролируемых условиях. К перспективным микроорганизмам относятся *Bacillus thuringiensis* ИМВ В-7324, синтезирующий пептидазу с эластазной и фибринолитической активностью, *Eupenicillium erubescens* 248 и *Cryptococcus albidus* 1001, продуцирующие внеклеточные α -L-рамнозидазы, *Aspergillus flavus* var. *oryzae* 80428 и *Bacillus subtilis* 147, синтезирующие внеклеточные α -амилазы.

Эффективность микробиологических производств неразрывно связана с проблемой повышения жизнедеятельности продуцентов, с разработкой приемов интенсификации их роста и повышения продуктивности. К основным факторам, влияющим на рост и метаболизм микроорганизмов, относятся физико-химические условия культивирования, состав питательной среды, а также введение веществ, способствующих увеличению выхода энзима, что проявляется в повышении его активности. Ранее авторами [240-241, 244, 303-305] определены трофические потребности в питательных веществах, подобраны оптимальные условия культивирования, выявлено влияние катионов и анионов различных солей металлов, а также специфических химических реагентов на активность вышеуказанных энзимов.

В развитие этих исследований с целью выявления высокоактивных соединений для направленного изменения энзиматических процессов в настоящей работе использованы координационные соединения $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$. Они разнообразны по

составу и строению, отличаются степенью окисления и координационным числом комплексообразователя, зарядом и геометрией комплекса, наличием вакантных мест в координационной сфере и т.д. На их примере можно проследить, какие факторы влияют на активность перечисленных выше энзимов.

В результате исследования влияния координационных соединений кобальта(II, III) с содержанием 0,01% на эластазную активность пептидазы 1 *B. thuringiensis* (рис. 4.11, гистограмма 1) установлено, что в большинстве своем комплексы кобальта(II) увеличивают активность пептидазы 1 по сравнению с соединениями кобальта(III). Причем, наиболее активны соединения, содержащие короткие алифатические (метил, этил) или алициклические (пентаметилен) заместители у атомов азота. Анионные $(RR')_2Ditt[CoX_4]$ и нейтральные $[Co(RR'Dtc)_2]$ комплексы более активны, чем катионные $[Co(RR'Ditc)_4](NCS)_2$. Дитиокарбаматы кобальта(III) и их молекулярные комплексы с иодом на 9-47% угнетают эластазную активность пептидазы 1. Такое различие в поведении соединений кобальта(II) и кобальта(III), вероятно, связано с их разной координационной насыщенностью. Комплексы кобальта(III) с координационным числом 6 являются насыщенными, и поэтому их связывание с субстратом и с энзимом затруднено, тогда как соединения кобальта(II) с координационным числом 4 являются ненасыщенными и имеют вакантные места для образования двух дополнительных связей. Ранее [306] было показано, что Co^{2+} необратимо ингибирует эластазную активность пептидазы; при этом предполагалось, что он связывается с субстратом и препятствует дальнейшей адсорбции и связыванию энзима с субстратом. Учитывая вышеизложенное, а также то, что большинство исследуемых в настоящей работе соединений кобальта(II) повышают эластазную активность пептидазы 1, можно допустить, что они не связываются с субстратом, а участвуют в формировании каталитически активной конформации энзима. Такое предположение косвенно подтверждается тем, что пептидаза 1 *B. thuringiensis* является металлозависимой сериновой пептидазой и присутствие металла в ее структуре является необходимым, в первую очередь, для связывания высокомолекулярных нативных субстратов.

При уменьшении содержания комплексов до 0,001% (рис. 4.11, гистограмма 2) для соединений кобальта(II) наблюдается падение показателей эластазной активности, а для кобальта(III) – снижение степени ингибирования. Следует выделить соединения **7**, **25**, **32** и **42**, которые при содержании 0,01 и 0,001% увеличивают исследуемую активность.

В отличие от эластазной, влияние соединений кобальта(II, III) с содержанием 0,01% на фибринолитическую активность той же пептидазы 1 неоднозначное (рис. 4.12, гистограмма 1). Особенно это касается дитиокарбаматов кобальта(III) и их молекулярных комплексов с иодом, демонстрирующих очень широкий диапазон действия – от 100%-ного подавления до четырехкратного увеличения активности по сравнению с контролем. Такие различия трудно объяснить влиянием заместителей у атомов азота. Тем не менее, анализируя приведенные на рис. 4.12 данные, можно заключить, что в целом анионные и катионные комплексы кобальта(II) уменьшают фибринолитическую активность пептидазы 1 *B. thuringiensis*, а нейтральные дитиокарбаматы кобальта(II, III) увеличивают. Возможно, что наличие заряда в комплексах и является причиной их ингибирующего действия, обусловленного электростатическим взаимодействием с заряженными участками молекул субстрата. Различное влияние $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ на фибринолитическую активность энзима (активирование и ингибирование) можно объяснить существованием в их растворах равновесий, которые в упрощенной форме представлены следующим образом: исходные компоненты \rightleftharpoons молекулярный комплекс \rightleftharpoons ионный ассоциат \rightleftharpoons ионы. Как показано в подразделе 3.3, в зависимости от среды и концентрации соединений эти равновесия смещаются в сторону образования исходных $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ и I_2 либо ионных ассоциатов и продуктов их диссоциации.

Уменьшение содержания соединений кобальта(II, III) от 0,01 до 0,001% (рис. 4.12, гистограмма 2) практически не влияет на показатели активности для анионных и катионных комплексов кобальта(II) и существенно снижает их для дитиокарбаматов кобальта(II, III). Соединения $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ с содержанием 0,001% проявляют сопоставимую фибринолитическую актив-

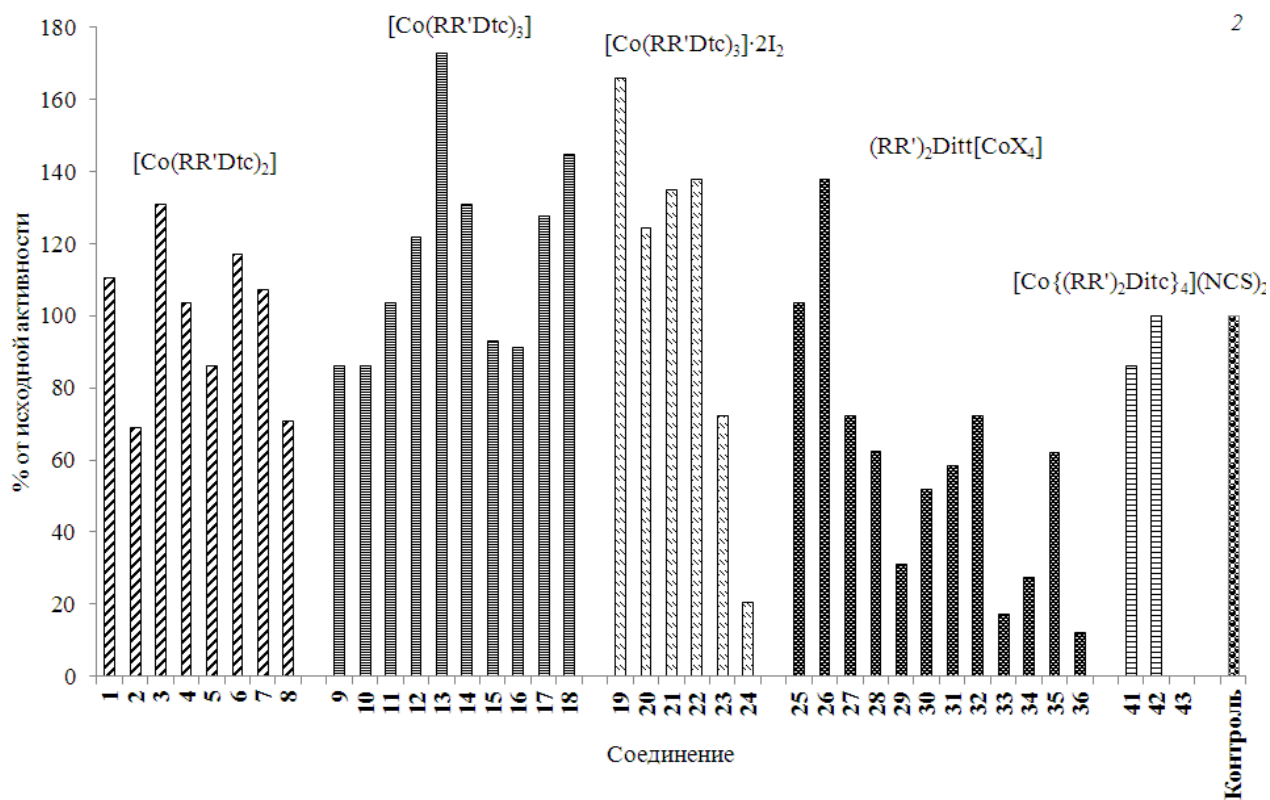
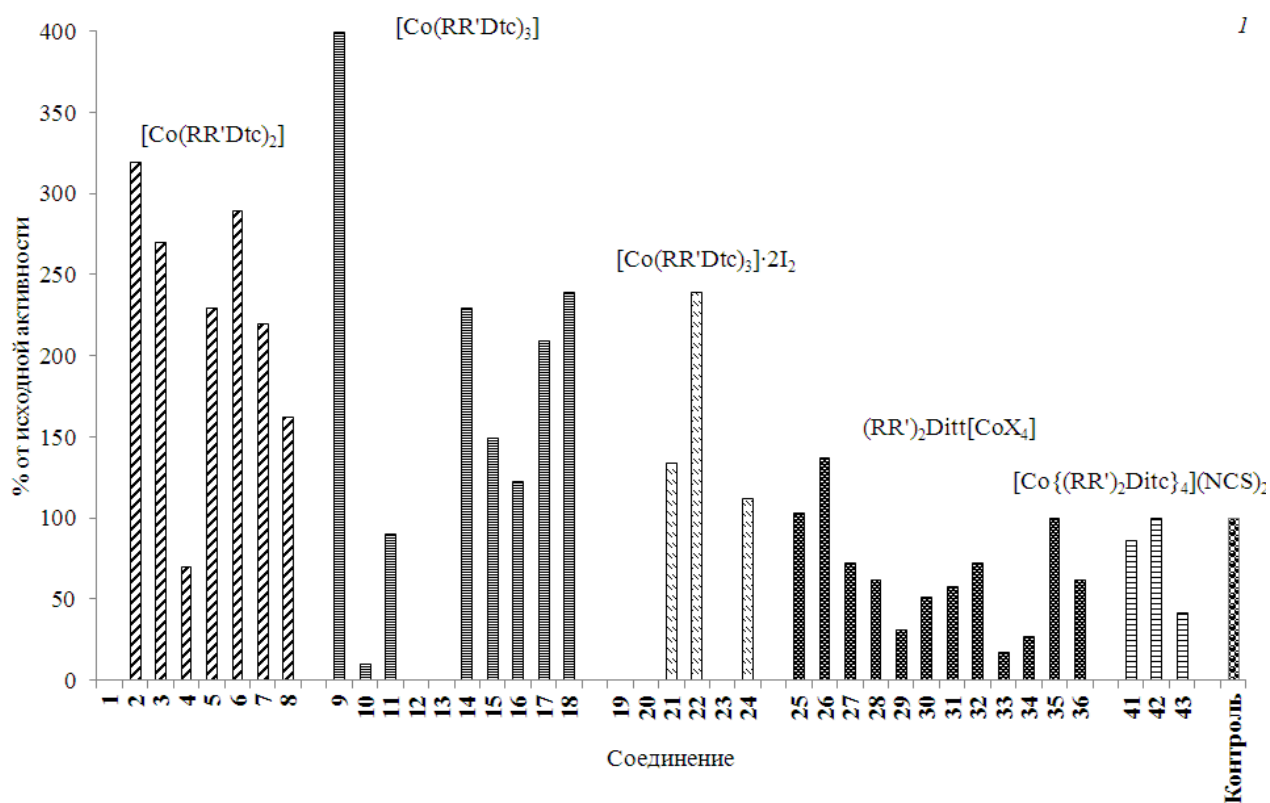


Рис. 4.12. Влияние соединений кобальта(II, III) на фибринолитическую активность пептидазы 1 *B. thuringiensis* ИМВ В-7324; содержание комплексов 0,01 (1) и 0,001% (2)

ность, что, по-видимому, связано с диссоциацией $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$ и смещением вышеприведенных равновесий в сторону образования исходных веществ. Из рис. 4.12 видно, что соединения **3**, **6**, **7**, **14**, **17-18**, **21-22**, **25-26** с содержанием 0,01 и 0,001% увеличивают фибринолитическую активность пептидазы 1. Из полученных данных следует, что комплексы кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты оказывают более сильное влияние на фибринолитическую активность пептидазы 1, чем на эластазную. При этом их активность в меньшей степени зависит от заместителей у атомов азота, что сказывается на увеличении числа высокоэффективных соединений.

В результате исследования влияния соединений кобальта(II, III) на фибринолитическую активность пептидазы 2 *B. thuringiensis* ИМВ В-7324 (рис. 4.13) установлено, что, как и в случае с пептидазой 1, характер и эффективность действия исследуемых соединений в основном зависит от заряда комплексов. Только нейтральные дитиокарбаматы кобальта(II, III) и $[\text{Co}(\text{MorphDtc})_4](\text{NCS})_2$ повышают фибринолитическую активность пептидазы 2, в то время как все остальные соединения эту активность ингибируют, причем сильнее, чем в случае с пептидазой 1.

При изменении содержания комплексов от 0,01 до 0,001% (рис. 4.13) активирующее действие дитиокарбаматов кобальта(II, III) ослабевает, также уменьшается степень ингибирования остальными соединениями. Это связано с недостаточной концентрацией комплексов для осуществления процессов активирования или ингибирования. Из исследованных 39 соединений следует выделить два дитиокарбамата кобальта(III) **10** и **18**, которые при содержании 0,01 и 0,001% увеличивают фибринолитическую активность пептидазы 2 на 15-40% по сравнению с контролем.

Исследование влияния соединений кобальта(II, III) на α -L-рамнозидазную активность *E. erubescens* (рис. 4.14) показало, что только соединение **43** с содержанием 0,001% увеличивает ее на 10% по сравнению с контролем. Все остальные комплексы с содержанием 0,001 и 0,01% либо не влияют на указанную активность, либо ингибируют ее на 5-20%. При этом увеличение содержа-

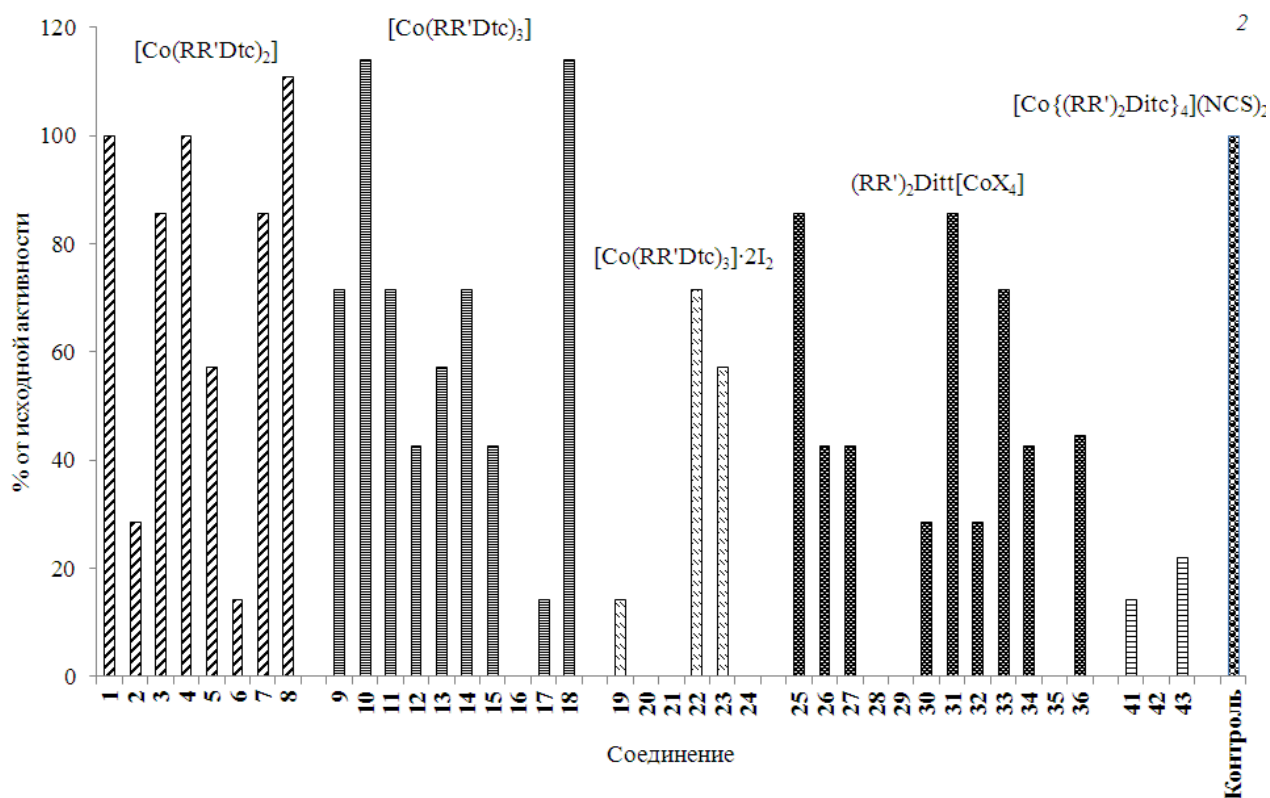
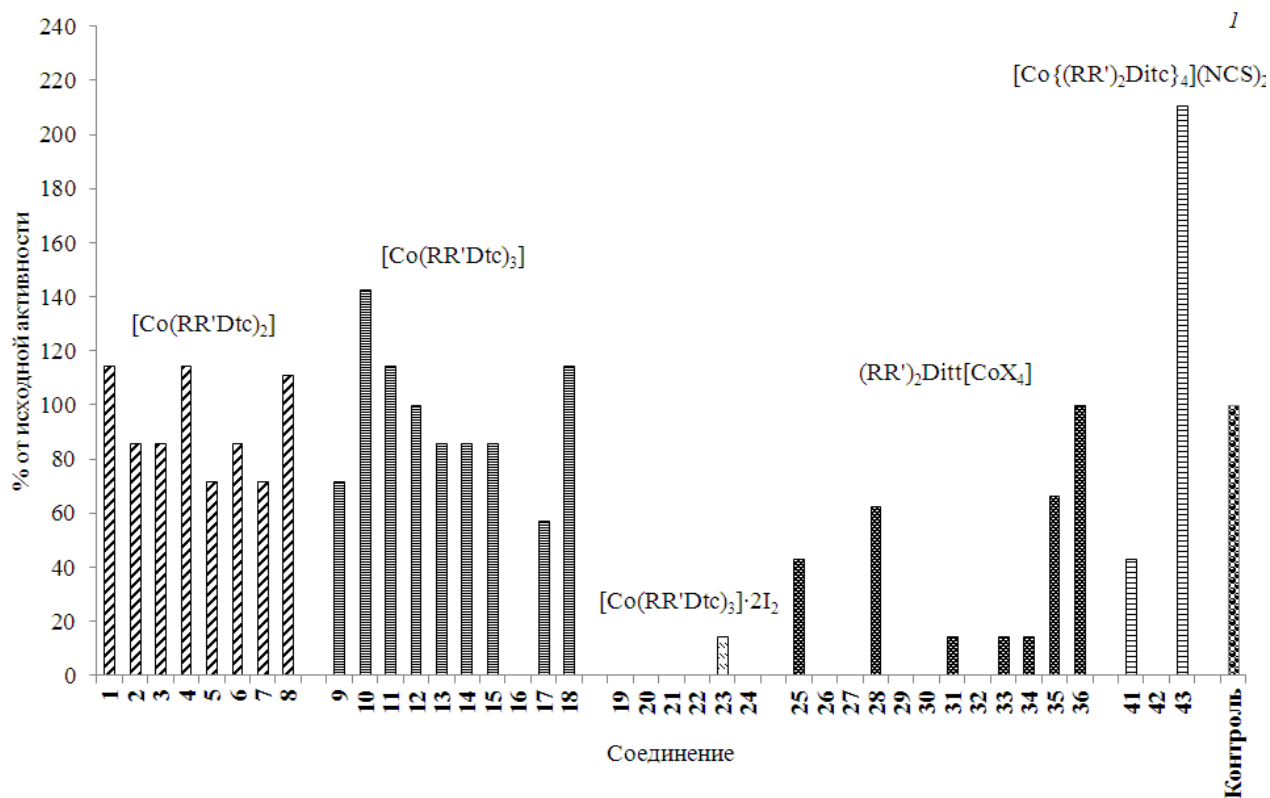


Рис. 4.13. Влияние соединений кобальта(II, III) на фибринолитическую активность пептидазы 2 *B. thuringiensis* ИМВ В-7324; содержание комплексов 0,01 (1) и 0,001% (2)

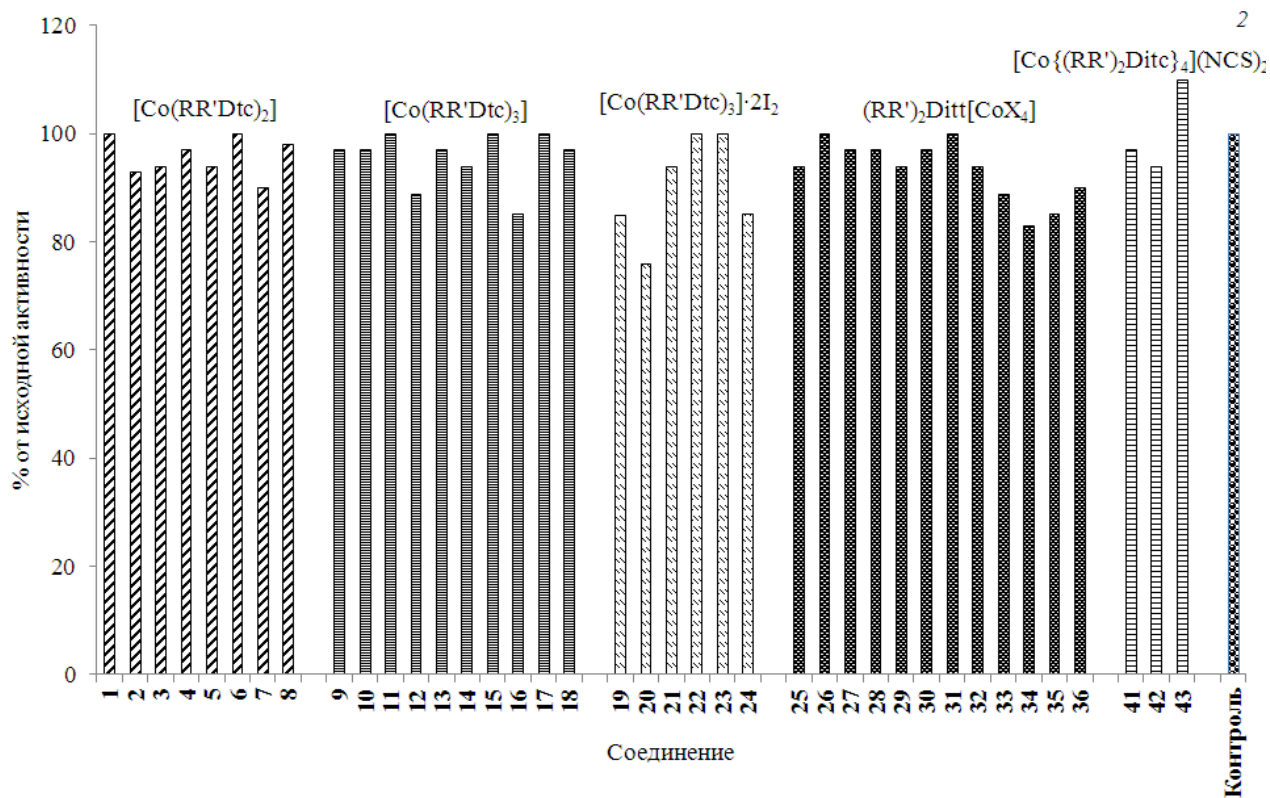
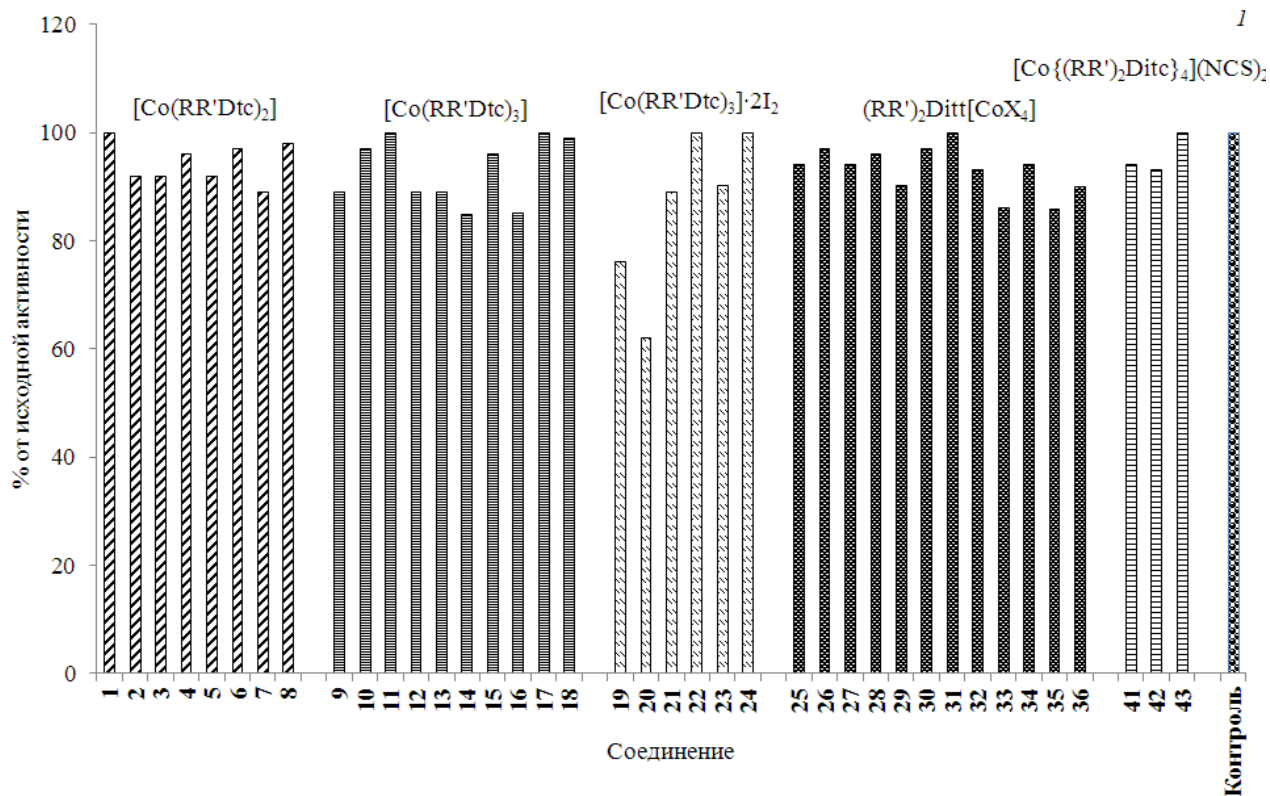


Рис. 4.14. Влияние соединений кобальта(II, III) на α -L-рамнозидазную активность *E. Erubescens*; содержание комплексов 0,01 (1) и 0,001% (2)

ния соединений от 0,001 до 0,01% приводит к повышению степени ингибирования.

Более разнообразное действие исследуемые соединения проявляют по отношению к α -L-рамнозидазе *C. albidus* (рис. 4.15). В этой серии экспериментов установлено, что соединения **5**, **8**, **18**, **33**, **43** повышают активность α -L-рамнозидазы на 10-20%. Все остальные соединения либо не влияют на активность α -L-рамнозидазы *C. albidus*, либо ее ингибируют. С увеличением содержания комплексов от 0,001 до 0,01% степень ингибирования уменьшается.

Для исследования влияния на активность α -амилаз *B. subtilis* и *A. flavus* var. *oryzae* выбраны координационные соединения кобальта(II, III) с производными морфолин-4-карбодитиовой кислоты. Из рис. 4.16 видно, что только соединение **43** с содержанием 0,01% повышает на 14% активность α -амилазы *B. subtilis*. Все остальные соединения оказывают ингибирующее действие на активность α -амилаз *B. subtilis* и *A. flavus* var. *oryzae* (рис. 4.17). При этом уменьшение содержания комплексов от 0,01 до 0,001% приводит к росту степени ингибирования. Наибольшим ингибирующим действием обладает соединение **24**, в состав которого входит молекулярный иод.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что соединения кобальта(II, III) оказывают как активирующее, так и ингибирующее действие на активность энзимов гидролитического действия. Для улучшения каталитических свойств пептидазы 1, в зависимости от вида проявляемой ею активности, можно рекомендовать следующие соединения: для эластазной – координационно ненасыщенные комплексы кобальта(II), содержащие у атомов азота короткие алифатические или алициклические заместители; для фибринолитической – нейтральные дитиокарбаматы кобальта(II, III). Для повышения фибринолитической активности пептидазы 2 лучше использовать дибензил- или этил(фенил)дитиокарбаматы кобальта(III). Эти же комплексы, а также $\text{Hmi}_2\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ оказывают активирующее влияние на α -L-рамнозидазу *C. albidus*. Для повышения активности α -L-рамнозидазы *E. erubescens* и α -амилазы *B. subtilis* можно использовать $[\text{Co}(\text{MorphDite})_4](\text{NCS})_2$ с содержанием 0,001 и

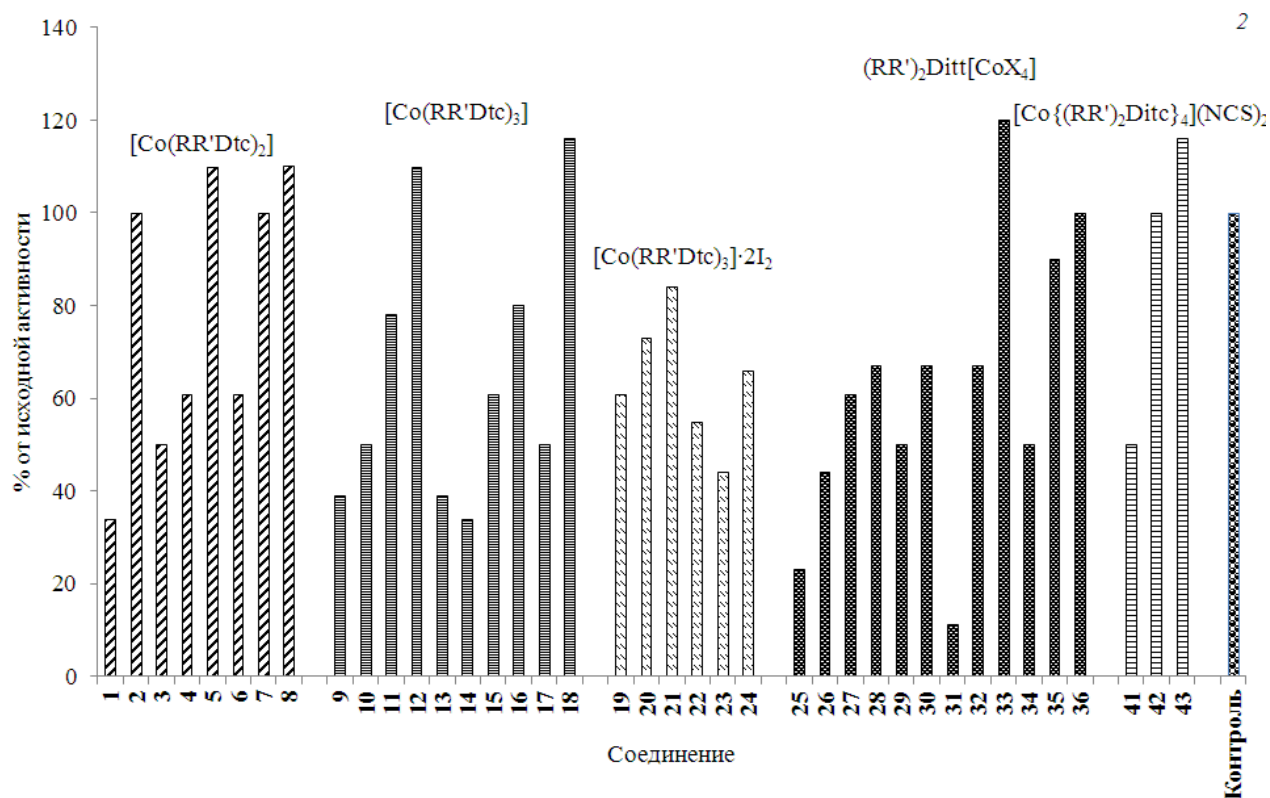
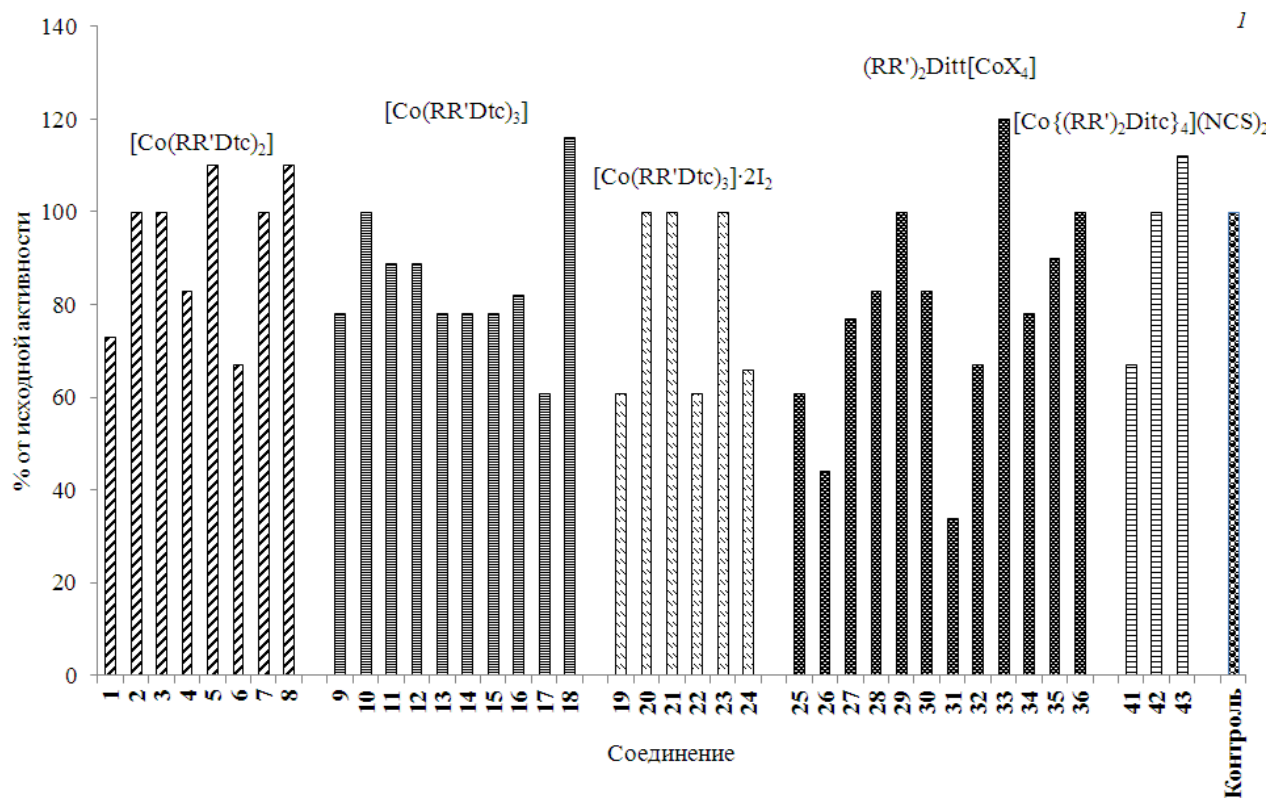


Рис. 4.15. Влияние соединений кобальта(II, III) на α -L-рамнозидазную активность *C. albidus*; содержание комплексов 0,01 (1) и 0,001% (2)

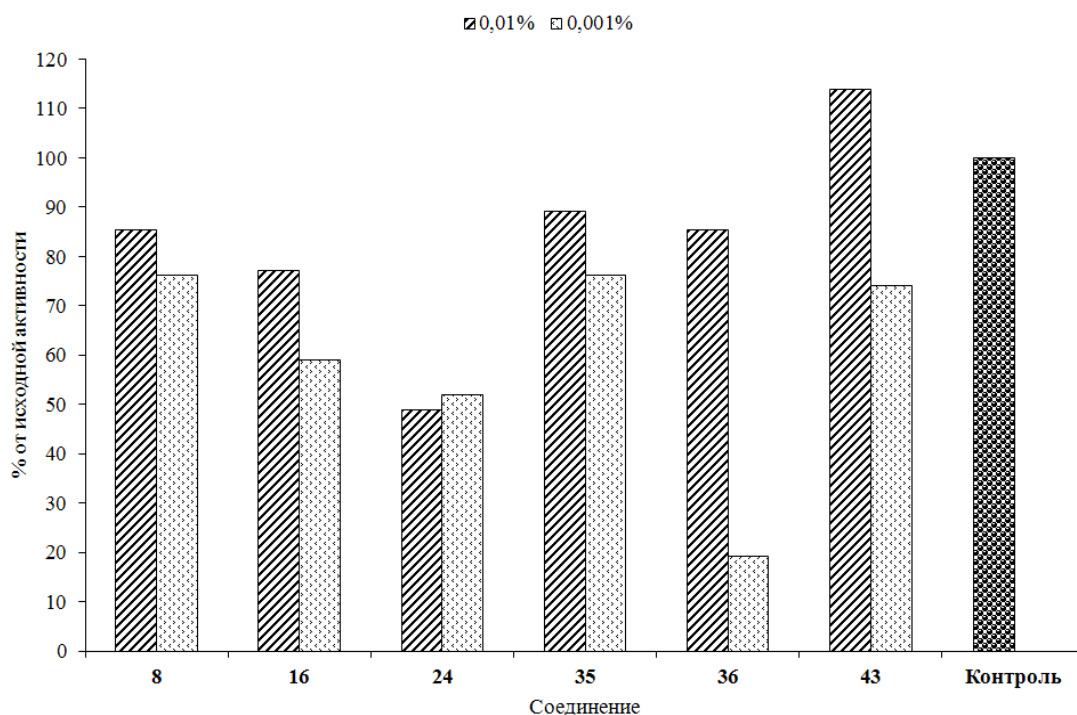


Рис. 4.16. Влияние координационных соединений кобальта(II, III) с производными морфолин-4-карбодитиовой кислоты на активность α -амилазы *B. subtilis*

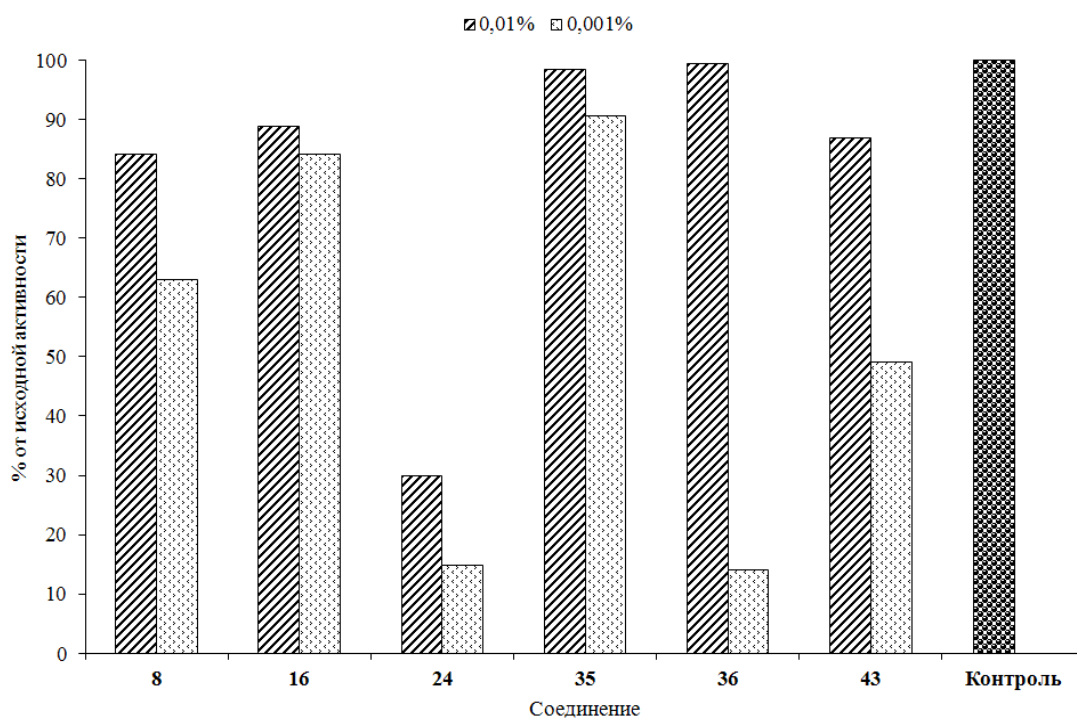


Рис. 4.17. Влияние координационных соединений кобальта(II, III) с производными морфолин-4-карбодитиовой кислоты на активность α -амилазы *A. flavus var. oryzae*

0,01% соответственно. Следует отметить, что информация об ингибирующем действии большинства изученных соединений также представляет существенный научный интерес, особенно для возможного их использования на практике, в частности для подавления активности эластаз патогенных организмов, участвующих в развитии инфекционных процессов.

На примере координационных соединений кобальта(II, III) с производными пиперидин-4-карбодитиовой кислоты исследовано их влияние на рост культуры условно-патогенной бактерии *Staphylococcus aureus* (рис. 4.18) и показано, что они в концентрациях 25, 50 и 100 ммоль·л⁻¹ способны подавлять накопление биомассы *S. aureus*.

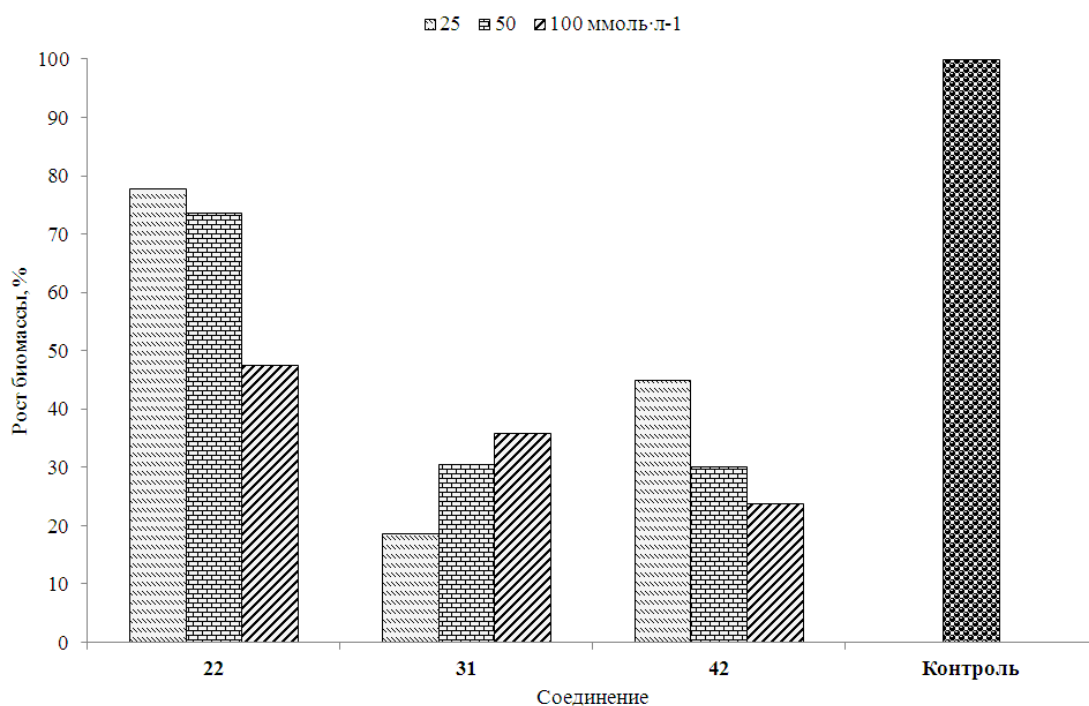


Рис. 4.18. Влияние координационных соединений кобальта(II, III) с производными пиперидин-1-карбодитиовой кислоты на рост *Staphylococcus aureus*

Наиболее активным является соединение **31**, которое при минимальной концентрации подавляет накопление биомассы *S. aureus* на 81,5%. Ингибирующая активность остальных соединений растет с увеличением их концентрации до 100 ммоль·л⁻¹, но не превышает 76,2%. Из этого примера следует, что координационные соединения кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой

кислоты можно рассматривать как перспективные в плане дальнейшего изучения их антибактериальных свойств.

Выводы к разделу 4

1. Кинетические особенности полимеризации стирола в массе, инициированной системами $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2\text{--TBPB}$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]\text{--TBPB}$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]\text{--CHP}$, где $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, определяются качественным составом и количественным соотношением компонентов инициирующих систем. Оптимальные соотношения концентраций комплексов кобальта(III) и TBPB находятся в области $1 : \approx 20$ и $1 : \approx 30$ для систем $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]\text{--TBPB}$ и $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2\text{--TBPB}$ соответственно.

2. Высокие скорости полимеризации стирола при использовании в качестве инициатора TBPB достигаются за счет образования промежуточных активных интермедиатов $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \dots \text{TBPB}$, которые легко генерируют в систему свободные радикалы и могут быть многократно использованы. Каталитическое действие $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$ на распад CHP носит окислительно-восстановительный характер и протекает в две стадии, на первой из которых кобальт(III) восстанавливается до кобальта(II).

3. При инициировании системой $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2\text{--TBPB}$ ускорению полимеризации стирола предшествует период ингибирования, обусловленный образованием молекулярного иода в результате диссоциации $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$.

4. Дитиокарбаматные комплексы кобальта(III) ускоряют распад TBPB и CHP на свободные радикалы, а инициирующие системы на их основе позволяют осуществлять полимеризацию стирола с высокими скоростями при умеренных температурах.

5. Соединения $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ являются эффективными вулканизационно-активными ингредиентами в резиновых смесях на основе бутадиен-стирольного каучука и могут быть рекомендованы к использованию в промышленных эластомерных композициях для изготовления формовых резинотехнических изделий с улучшенным комплексом физико-механических свойств.

6. Координационные соединения $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_2]$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3]$, $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, $(\text{RR}')_2\text{Ditt}[\text{CoX}_4]$ и $[\text{Co}(\text{RR}'\text{Dtc})_4](\text{NCS})_2$ оказывают как активирующее, так и ингибирующее действие на активность пептидаз *Bacillus thuringiensis* ИМВ В-7324, α -L-рамнозидаз *Eupenicillium erubescens* 248 и *Cryptococcus albidus* 1001, α -амилаз *Aspergillus flavus* var. *oryzae* 80428 и *Bacillus subtilis* 147 в зависимости от состава, строения, заряда комплекса, координационного числа комплексообразователя, а также от штамма, продуцирующего энзим. Максимальный эффект достигается при активировании пептидаз *Bacillus thuringiensis* ИМВ В-7324 с эластазной и фибринолитической активностью.

7. Соединения $[\text{Co}(\text{PipDtc})_3] \cdot 2\text{I}_2$, $\text{Pip}_2\text{Ditt}[\text{CoCl}_4]$ $[\text{Co}(\text{PipDtc})_4](\text{NCS})_2$ подавляют рост бактерии *Staphylococcus aureus*, что позволяет прогнозировать антибактериальную активность и других комплексов кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты.

Основные научные результаты раздела 4 опубликованы в работах [307-313].

ВЫВОДЫ

1. Разработаны синтетические подходы к получению разнообразных координационных соединений кобальта(II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты в результате реакций взаимодействия солей кобальта(II) с дитиокарбатами щелочных металлов и тиурамдисульфидами, а также дитиокарбаматов кобальта(III) с галогенами. Показано, что их состав и строение можно варьировать в зависимости от природы анионов солей кобальта(II), галогенов, заместителей у атомов азота и условий проведения реакций. Синтезировано и охарактеризовано современными методами исследования 43 соединения.

2. Доказано, что взаимодействием солей кобальта(II) с дитиокарбатами щелочных металлов в воздушной среде можно синтезировать как дитиокарбаты кобальта(II), так и кобальта(III). Определяющую роль для образования соединений кобальта в той или иной степени окисления играет растворитель. Для синтеза дитиокарбаматов кобальта(II) необходимо использовать воду, а кобальта(III) – органические растворители.

3. Выявлено, что устойчивые в твердом виде дитиокарбаты кобальта(II) при растворении в органических растворителях самопроизвольно окисляются до кобальта(III). Комплексы $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_2]$ являются низкоспиновыми ($\mu_{\text{эфф}} = 2,19\text{--}2,45$ М.Б.) с искаженным плоскоквадратным строением координационного узла CoS_4 . Впервые с использованием EXAFS спектроскопии определены длины связей Co--S (2,22–2,26 Å).

4. Доказано, что в зависимости от галогена реакции между $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$; $\text{RR}' = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$) и X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) протекают по типу окислительно-восстановительного ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) или донорно-акцепторного ($\text{X} = \text{I}$) взаимодействия. С иодом образуются комплексы с переносом заряда $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3] \cdot 2\text{I}_2$, а с хлором и бромом – высокоспиновые ($\mu_{\text{эфф}} = 4,63\text{--}4,91$ М.Б.) координационные соединения кобальта(II) $\text{RR}'\text{N}=\text{C}(\overline{\text{S}})\text{SS}(\overline{\text{S}})\text{C}=\text{NRR}'[\text{CoX}_4]$, в которых катион представляет собой окисленную форму дитиокарбаматного лиганда. Соединение $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_3] \cdot 2\text{I}_2$ охарактеризовано методом PCA.

5. Установлено, что реакции между CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$) и $\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{SC}(\text{S})\text{NRR}'$ являются окислительно-восстановительными, а характер и глубина протекания редокс-процессов определяются в основном анионом соли:

Анион	Продукты
Cl^-, Br^-	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3] + \text{RR}'\text{N}=\text{C}(\overline{\text{S}})\text{SS}(\overline{\text{S}})\text{C}=\text{NRR}'[\text{CoX}_4]$
I^-	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3] + [\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3] \cdot \text{I}_2 + (\text{RR}'\text{N}=\text{C}=\text{S})[\text{I}_3] + \text{S}$
NCS^-	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3] + [\text{Co}\{\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{SNCS}\}_4](\text{NCS})_2$
NO_3^-	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3] + \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \dots$
ClO_4^-	$[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3] + \dots$

Особенностью взаимодействия $\text{Co}(\text{NCS})_2$ с тиурамдисульфидами является образование в ходе реакции новых лигандов, координация которых в соединениях $[\text{Co}\{\text{RR}'\text{NC}(\text{S})\text{SNCS}\}_4](\text{NCS})_2$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{RR}' = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$) осуществляется монодентатно через тионные атомы серы. Определена молекулярная и кристаллическая структура комплекса с переносом заряда $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_3] \cdot \text{I}_2$.

6. Показана перспективность использования синтезированных координационных соединений в качестве химикатов-добавок при синтезе и переработке ВМС:

- комплексов $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3$ и $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3 \cdot 2\text{I}_2$ – для проведения радикальной полимеризации стирола, инициированной трет-бутилпербензоатом или гидропероксидом кумола, с высокими скоростями при умеренных температурах;
- соединений $\text{RR}'\text{N}=\text{C}(\overline{\text{S}})\text{SS}(\overline{\text{S}})\text{C}=\text{NRR}'[\text{CoX}_4]$ – для повышения скорости и эффективности вулканизации резиновых смесей на основе бутадиен-стирольного каучука.

7. Синтезированные соединения кобальта(II, III) являются модификаторами каталитических свойств пептидаз *B. thuringiensis* ИМВ В-7324, α -L-рамнозидаз *E. erubescens* 248 и *C. albidus* 1001, α -амилаз *A. flavus* var. *oryzae* 80428 и *B. subtilis* 147, а также ингибиторами роста бактерии *S. aureus*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Квантово-химический расчет (МПДП/ВС) строения диэтилдитиокарбамат-аниона и его ИК спектра и уточнение структуры $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / В. Д. Хаврюченко, А. Ф. Савостьянова, А. Д. Горбалюк, В. С. Фундаменский // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 2. – С. 501-506.
2. Hogarth G. Transition metal dithiocarbamates: 1978-2003 / G. Hogarth // Progr. Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 53. – P. 71-561.
3. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько – М. : Наука, 1984. – 342 с.
4. Thorn G. D. The dthiocarbamates and related compounds / G. D. Thorn, R. A. Ludwig – Amsterdam ; New York : Elsevier publ. Co., 1962. – 298 p.
5. Coucouvanis D. The Chemistry of the dithioacid and 1,1-dithiolate complexes / D. Coucouvanis // Progr. Inorg. Chem. – 1970. – Vol. 11. – P. 233-371.
6. Coucouvanis D. The Chemistry of the dithioacid and 1,1-dithiolate complexes, 1968-1977 / D. Coucouvanis // Progr. Inorg. Chem. – 1979. – Vol. 26. – P. 301-469.
7. Magee R. J. The analytical chemistry of metal dithiocarbamate complexes / R. J. Magee, J. O. Hill // Rev. Anal. Chem. – 1985. – Vol. 8, No. 1-2. – P. 5-72.
8. Bond A. M. Electrochemistry and redox behaviour of transition metal dithiocarbamates / A. M. Bond, R. L. Martin // Coord. Chem. Rev. – 1984. – Vol. 54. – P. 23-98.
9. Dithiocarbamates of transition group elements in “unusual” oxidation states / J. Willemse, J. A. Cras, J. J. Steggerda, C. P. Keijzers // Struct. Bond. – 1976. – Vol. 28. – P. 83-126.
10. Sengupta S. K. Thermal studies on metal dithiocarbamato complexes. A review / S. K. Sengupta, S. Kumar // Thermochim. Acta. – 1984. – Vol. 72, No. 3. – P. 349-361.
11. Sharma A. K. Thermal behaviour of metal-dithiocarbamates / A. K. Sharma // Thermochim. Acta. – 1986. – Vol. 104. – P. 339-372.
12. Hulanicki A. Complexation reactions of dithiocarbamates / A. Hulanicki //

Talanta. – 1967. – Vol. 14, No. 12. – P. 1371-1392.

13. Papp-Molnár E. Chemistry of heavy donor atom complexes, III The equilibrium study of transition metal dithiocarbamate complexes / E. Papp-Molnár, H. Vásárhelyi-Nagy, K. Burger // Acta chim. Acad. sci. hung. – 1970. – Vol. 64, No. 4. – P. 317-322.

14. Formation and stability of diethyldithiocarbamate complexes / J. Labuda, M. Skatulková, M. Németh, Š. Gergely // Chem. zvesti. – 1984. – Vol. 38, No. 5. – P. 597-605.

15. Bhatt I. M. Composition of cobalt-diethyldithiocarbamate / I. M. Bhatt, K. P. Soni // J. Indian Chem. Soc. – 1968. – Vol. 45, No. 3. – P. 277-278.

16. О составе и структуре диэтилдитиокарбаминатных комплексов меди и кобальта / Л. Н. Ушкова, В. Н. Подчайнова, С. В. Смирнов, Н. А. Берг // Журн. общей химии. – 1974. – Т. 44, № 7. – С. 1589-1592.

17. D'Ascenzo G. The thermal properties of some metal complexes of diethyldithiocarbamic acid new volatile metal chelates / G. D'Ascenzo, W. W. Wendlandt // J. Therm. Anal. – 1969. – Vol. 1, No. 4. – P. 423-434.

18. Flaherty B. The thermal properties of some metal complexes of diethyldithiocarbamic acid / B. Flaherty, G. McCutcheon // J. Therm. Anal. Calorim. – 1971. – Vol. 3, No. 1. – P. 75-78.

19. Holah D. G. On cobalt(II) N,N-diethyldithiocarbamate / D. G. Holah, C. N. Murphy // J. Therm. Anal. – 1971. – Vol. 3, No. 3. – P. 311-312.

20. Fackler J. P. Jr. Sulfur chelates II. Five coordinate transition metal complexes / J. P. Jr. Fackler, D. G. Holah // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1966. – Vol. 2, No. 9. – P. 251-255.

21. Aliphatische Co(II)-dithiokarbamate / R. Pastorek, F. Březina, J. Nawrath, Z. Sindelař // Acta Univ. Palack. Olomuc. Fac. Rerum Natur. Chem. – 1989. – Bd. 94, No. 28. – S. 15-19.

22. Transition metal complexes of α -naphthylamine dithiocarbamate / K. S. Siddiqi, P. Khan, S. Khan [et al.] // Croat. Chem. Acta. – 1982. – Vol. 55, No. 3. – P. 271-276.

23. Siddiqi K. S. Complexes of manganese(II), cobalt(II) & copper(II) with β -naphthylamine dithiocarbamate / K. S. Siddiqi, M. A. A. Shah, S. A. A. Zaidi // Indian J. Chem., Sect. A. – 1983. – Vol. 22, No. 9. – P. 812-813.

24. Marcotrigiano G. Piperidine-, thiomorpholine-4- and n-methylpiperazine-4-carbodithioate transition metal complexes / G. Marcotrigiano, G. C. Pellacani, C. Preti // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1974. – Vol. 36, No. 12. – P. 3709-3712.

25. Transition metal complexes with 2-methyl-, 3-methyl-, and 4-methylpiperidine dithiocarbamate as ligands / A. C. Fabretti, G. C. Franchini, C. Preti [et al.] // Transition Met. Chem. – 1985. – Vol. 10, No. 8. – P. 284-287.

26. The syntheses and properties of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes with some heterocyclic dithiocarbamates / A. C. Fabretti, F. Forghieri, A. Giusti [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 1984. – Vol. 86, No. 2. – P. 127-131.

27. Correlation between i.r. spectra and thermal decomposition of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and mercury(II) complexes with piperidinedithiocarbamate and pyrrolidinedithiocarbamate / É. T. G. Cavaleiro, M. Ionashiro, G. Marino [et al.] // Transition Met. Chem. – 2000. – Vol. 25, No. 1. – P. 69-72.

28. Manhas B. S. Spectral and magnetic studies on normal cobalt(II) planar and cobalt(III) octahedral, spin-crossover cobalt(III) octahedral and planar-tetrahedral cobalt(II) carbodithioates / B. S. Manhas, B. C. Verma, S. B. Kalia // Polyhedron. – 1995. – Vol. 14, No. 23-24. – P. 3549-3556.

29. Breviglieri S. T. Correlation between ionic radius and thermal decomposition of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) diethanoldithiocarbamates / S. T. Breviglieri, É. T. G. Cavaleiro, G. O. Chierice // Thermochim. Acta. – 2000. – Vol. 356, No. 1-2. – P. 79-84.

30. Mohammad A. Synthesis, characterization and antifungal activities of 3d-transition metal complexes of 1-acetyl-piperazinyl-dithiocarbamate, $M(acpdtc)_2$ / A. Mohammad, C. Varshneya, S. A. A. Nami // Spectrochim. Acta, Part A. – 2009. – Vol. 73, No. 1. – P. 20-24.

31. Nishat N. Synthesis and characterization of 2,4,6-pyrimidinetrione dithiocarbamate complexes and 2,4,6-pyrimidinetrione dithiocarbamate macrocyclic com-

plexes / N. Nishat, M. M. Haq, K. S. Siddiqi // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. – 2003. – Vol. 33, No. 4. – P. 565-579.

32. Görgülü A. O. Synthesis and characterization of two 2-amino-5-alkyl-1,3,4-thiadiazolyl carbamate ligands and their Co(II), Ni(II), and Zn(II) complexes / A. O. Görgülü, A. Çukurovali // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. – 2002. – Vol. 32, No. 6. – P. 1033-1042.

33. Siddiqi K. S. Synthesis and characterization of succinimide and phthalimide dithiocarbamates and their complexes with some transition metal ions / K. S. Siddiqi, N. Nishat // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. – 2000. – Vol. 30, No. 8. – P. 1505-1518.

34. Singh A. K. Open shell hexamethyleneiminecarbodithioates of VO(IV), Cr(III), Mn(II & III), Co(II) & Cu(II) – Magnetic, spectral & antimicrobial investigations / A. K. Singh, B. K. Puri, R.K. Rawley // Indian J. Chem., Sect. A. – 1988. – Vol. 27, No. 5. – P. 430-433.

35. Singhal S. Thermal decomposition of transition metal dithiocarbamates / S. Singhal, A. N. Garg, K. Chandra // J. Therm. Anal. Calorim. – 2004. – V. 78, No. 3. – P. 941-952.

36. Metal complexes of phenylpiperazine-based dithiocarbamate ligands. Synthesis, characterization, spectroscopic, thermal, and antimicrobial activity studies / V. T. Yilmaz, T. K. Yazıcılar, H. Cesur [et al.] // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. – 2003. – Vol. 33, No. 4. – P. 589-605.

37. Synthesis, characterization, and spectral and thermal studies of some divalent transition metal complexes of benzylpiperazine dithiocarbamate / H. Cesur, T. K. Yazicilar, B. Bati, V. T. Yilmaz // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. – 2001. – Vol. 31, No. 7. – P. 1271-1283.

38. Spectral, thermal and *in vitro* antimicrobial studies of cyclohexylamine-N-dithiocarbamate transition metal complexes / S. M. Mamba, A. K. Mishra, B. B. Mamba [et al.] // Spectrochim. Acta, Part A. – 2010. – Vol. 77, No. 3. – P. 579-587.

39. Kaushik N. K. BisN(chlorophenyl)dithiocarbamate complexes of cobalt(II), nickel(II), palladium(II) and platinum(II) / N. K. Kaushik, B. Bhushan,

A. K. Sharma // *Transition Met. Chem.* – 1984. – Vol. 9, No. 7. – P. 250-255.

40. Studies on some new type of transition metal 4-methyl-piperazine-1-carbodithioate complexes / S. B. Kalia, G. Kaushal, D. K. Sharma, B. C. Verma // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* – 2005. – Vol. 35, No. 2. – P. 181-188.

41. Gölcü A. Transition metal complexes of propranolol dithiocarbamate: synthesis, characterization, analytical properties and biological activity / A. Gölcü // *Transition Met. Chem.* – 2006. – Vol. 31, No. 3. – P. 405-412.

42. Gölcü A. Spectral, analytical, thermal, and antimicrobial studies of novel sodium 2-[4(2-hydroxy-3-isopropylaminopropoxy)phenyl]acetamide (atenolol) dithiocarbamate and its divalent transition metal complexes / A. Gölcü, P. Yavuz // *Коорд. химия.* – 2008. – Т. 34, № 2. – С. 111-119.

43. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений: Учеб. пособие для студентов хим. и хим.-технол. спец. вузов. – М. : Высш. шк., 1985. – 455 с.

44. Spectroscopic, magnetic and thermogravimetric studies of piperazine-bis-(dithiocarbamate) complexes / A. C. Fabretti, F. Forghieri, A. Giusti [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 1984. – Vol. 40, No. 4. – P. 343-346.

45. Amna S. A. Z. Reactivity of barium dithiocarbamate derivatives of glycine and alanine towards metal acetylacetonate and cobaloxime complexes / I. E.-S. Asma, A. M. A. Aref // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1992. – Vol. 22, No. 9. – P. 1355-1362.

46. Syntheses, structures and antifungal activities of novel Co, Mo and Pt complexes with triammonium N,N-diacetatedithiocarbamate / Z. Leka, D. Vojta, M. Kosić [et al.] // *Polyhedron.* – 2014. – Vol. 80. – P. 233-242.

47. Nami S. A. A. Convenient one-pot synthesis of symmetrical dithiocarbamates / S. A. A. Nami, K. S. Siddiqi // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* – 2004. – Vol. 34, No. 9. – P. 1581-1590.

48. Khan S. Piperazine pivoted transition metal dithiocarbamates / S. Khan, S. A. A. Nami, K. S. Siddiqi // *J. Mol. Struct.* – 2008. – Vol. 875, No. 1-3. – P. 478-485.

49. A mass spectral investigation of 4-phenylpiperidine- and N-phenylpiperazine-carbodithioato sodium salts and of their cobalt(II), nickel(II) and copper(II)

complexes / A. Benedetti, C. Preti, L. Tassi [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 1985. – Vol. 129, No. 1-2. – P. 107-114.

50. Thompson L. C. A. Co-ordination polymers of ethylenebisdithiocarbamate and hexamethylenebisdithiocarbamate / L. C. A. Thompson, R. O. Moyer // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1965. – Vol. 27, No. 10. – P. 2225-2230.

51. Aggarwal R. C. Preparative and studies on bimetallic tetradithiocarbamates of some bivalent 3d-metal ions / R. C. Aggarwal, B. Singh, M. K. Singh // *J. Indian Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 59, No. 2. – P. 269-272.

52. Sodhi G. S. Thermogravimetric studies on bimetallic dithiocarbamate complexes / G. S. Sodhi, J. Z. Kaur // *Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1992. – Vol. 47, No. 9. – P. 1297-1299.

53. Cobalt(II) and nickel(II) trithiocarbonate complexes as nucleophilic reagents. Reactivity and X-ray structure of the trithiocarbonate complex $[\text{Co}(\text{tppme})(\text{S}_2\text{CSCH}_3)][\text{BPh}_4] \cdot 1.5\text{thf}$ / C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, G. Scapacchi // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1982. – No. 4. – P. 799-804.

54. Holah D. G. Reactions of sodium N,N-diethyldithiocarbamate and potassium ethyl xanthate with 3d transition metal halides in the presence of 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline / D. G. Holah, C. N. Murphy // *Can. J. Chem.* – 1971. V. 49, No. 16. – P. 2726-2732.

55. Synthesis, characterization and thermal studies of bipyridine metal complexes containing different substituted dithiocarbamates / K. S. Siddiqi, S. A. A. Nami, Lutfullah, Y. Chebude // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* – 2005. – Vol. 35, No. 6. – P. 445-451.

56. Polynuclear transition metal complexes with thiocarbohydrazide and dithiocarbamates / K. S. Siddiqi, S. Khan, S. A. A. Nami, M. M. El-ajaily // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2007. – Vol. 67, No. 3-4. – P. 995-1002.

57. Electrochemical reduction and oxidation of cobalt(III) dithiocarbamates / A. M. Bond, A. R. Hendrickson, R. L. Martin [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22, No. 23. – P. 3440-3445.

58. Investigations of mixed-ligand cobalt dithiocarbamate complexes by co-

balt-59 nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry, and electrochemistry / A. M. Bond, R. Colton, J. E. Moir, D. R. Page // *Inorg. Chem.* – 1985. – Vol. 24, No. 9. – P. 1298-1302.

59. Toropova V. F. Electrochemical properties of metal complexes of dithioacid derivatives and their application in extraction polarography / V. F. Toropova, G. K. Budnikov, N. A. Ulakhovich // *Talanta* – 1978. – Vol. 25, No. 5. – P. 263-267.

60. Будников Г. К. Полярография комплексов никеля и кобальта с производными дитиокарбаминовой кислоты в диметилформамиде / Г. К. Будников, В. Ф. Торопова, Н. А. Улахович // *Журн. общей химии.* – 1974. – Т. 44, № 3. – С. 492-497.

61. Hoa H. T. V. The electrochemical reduction of cobalt(III) dithiocarbamates at the mercury electrode / H. T. V. Hoa, R. J. Magee // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1979. – Vol. 41, No. 3. – P. 351-356.

62. Characterization of pentakis(dithiocarbamato)dicobalt(III) complexes, $[\text{Co}_2(\text{RR}'\text{dtc})_5]^+$, and related complexes in dichloromethane using electrochemical and cobalt-59 NMR techniques / A. M. Bond, R. Colton, Y. Ho [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24, No. 25. – P. 4402-4407.

63. Multiple nitrene insertions into metal–sulfur bonds of dithiocarbamate complexes: synthesis of sulfido-amido and zwitterionic tetraamido complexes / G. Hogarth, K. T. Holman, A. Pateman [et al.] // *Dalton Trans.* – 2005. – No. 16. – P. 2688-2695.

64. Redox-active nickel and cobalt tris(pyrazolyl)borate dithiocarbamate complexes: air-stable Co(II) dithiocarbamates / D. J. Harding, P. Harding, S. Dokmaisrijan, H. Adams // *Dalton Trans.*, – 2011. – Vol. 40, No. 6. – P. 1313-1321.

65. Bonati F. Organotin(IV) N,N-disubstituted dithiocarbamates / F. Bonati, Ugo R. // *J. Organomet. Chem.* – 1967. – Vol. 10, No. 2. – P. 257-268.

66. Bradley D. C. Preparation and properties of NN-dialkyldithiocarbamates of early transition elements / D. C. Bradley, M. H. Gitlitz // *J. Chem. Soc. A.* – 1969. – P. 1152-1156.

67. Brinkhoff H. C. IR and NMR studies of symmetrically and unsymmetrical-

ly bonded N,N-dialkyldithiocarbamates / H. C. Brinkhoff, A. M. Grotens // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1971. – Vol. 90, No. 3. – P. 252-257.

68. Brown D. A. The general use of i.r. spectral criteria in discussions of the bonding and structure of metal dithiocarbamates / D. A. Brown, W. K. Glass, M. A. Burke // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 1976. – Vol. 32, No. 1. – P. 137-143.

69. Kellner R. Detecting the bonding type of dithiocarbamate ligands in their complexes as inferred from the asymmetric CS mode / R. Kellner, G. St. Nikolov, N. Trendafilova // *Inorg. Chim. Acta.* – 1984. – Vol. 84, No. 2. – P. 233-239.

70. Sinha V. K. Coordination and structure of some transition metal piperidinium pentamethylene dithiocarbamate complexes / V. K. Sinha, M. N. Srivastava, H. L. Nigam // *Transition Met. Chem.* – 1978. – Vol. 3, No. 1. – P. 237-238.

71. Gregson A. K. Paramagnetic anisotropy, ESR and electronic structure of “square” planar bis(dithioacetylacetonato)cobalt(II) / A. K. Gregson, R. L. Martin, S. Mitra // *Chem. Phys. Lett.* – 1970. – Vol. 5, No. 5. – P. 310-311.

72. Карлин Р. Магнетохимия : пер. с англ. / Р. Карлин. – М. : Мир, 1989. – 400 с.

73. Iwasaki H. Structure of tris(N,N-dimethyldithiocarbamato)cobalt(III) / H. Iwasaki, Kobayashi K. // *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* – 1980. – Vol. 36, No. 7. – P. 1657-1659.

74. Synthesis, crystal structure and stability studies of dithiocarbamate complexes of some transition elements (M=Co, Ni, Pd) / F. Jian, F. Bei, P. Zhao [et al.] // *J. Coord. Chem.* – 2002. – Vol. 55, No. 4. – P. 429-437.

75. Kartha G. Crystal and molecular structure of pyrrolidine dithio carbamate cobalt(III) chelate / G. Kartha, K. V. Krishnamurthy // *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* – 1983. – Vol. 92, No. 4-5. – P. 437-441.

76. Tris(pyrrolidine-1-carbodithioato- κ^2 S,S')cobalt(III) chloroform disolvate / A. Kropidłowska, J. Janczak, J. Golaszewska, B. Becker // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* – 2007. – Vol. 63, No. 5. – P. m1391-m1392.

77. Tris(4-morpholinecarbodithioato- κ^2 S,S')cobalt(III) / A. Kropidłowska, J. Chojnacki, J. Golaszewska [et al.] // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep.*

Online – 2007. – Vol. 63, No. 8. – P. m2117.

78. Wang Y. Characterization and crystal structure of tris(N'-ethyl-N-piperazinyl-carbodithioato-S,S')cobalt(III) complex: $\text{Co}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{NC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / Y. Wang, L. H. Yan // *Chin. J. Chem.* – 2005. – Vol. 23, No. 7. – P. 843-846.

79. Studies on the synthesis and electrochemistry of crown ether dithiocarbamates and the molecular dynamics of bis(aza-15-crown-5)thiuram disulphide. Crystal structure of cobalt tris[(aza-15-crown-5)dithiocarbamate] / J. Granell, M. L. H. Green, V. J. Lowe [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1990. – No. 2. – P. 605-614.

80. Kellö E. Structure of the tris(diallyldithiocarbamate)cobalt(III) complex / E. Kellö, J. Lokaj, V. Vrábel // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1992. – Vol. 57, No. 2. – P. 332-338.

81. Functionalised dithiocarbamate complexes: Synthesis and molecular structures of 2-diethylaminoethyl and 3-dimethylaminopropyl dithiocarbamate complexes $[\text{M}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2)_2\}_n]$ and $[\text{M}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}_n]$ ($n = 2$, $\text{M} = \text{Ni}$, Cu , Zn , Pd ; $n = 3$, $\text{M} = \text{Co}$) / G. Hogarth, E.-J. C.-R. C. R. Rainford-Brent, S. E. Kabir [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 362, No. 6. – P. 2020-2026.

82. Kaul B. B. N-monoaryldithiocarbamate cobalt(III) complexes / B. B. Kaul, K. B. Pandeya // *Transition Met. Chem.* – 1979. – Vol. 4, No. 2. – P. 112-114.

83. Synthesis, spectral and structural studies of 1-ethoxycarbonyl-piperazine-4-carbodithioate and its Co(III), Zn(II) and Cd(II) complexes / R. Dulare, M. K. Bharty, A. Singh, N. K. Singh // *Polyhedron.* – 2012. – Vol. 31, No. 1. – P. 373-378.

84. Косарева Л. А. Хелаты кобальта(III), никеля(II), меди(I) с п-галоген-фенилдитиокарбамат-ионами / Л. А. Косарева, С. В. Ларионов, И. М. Черемисина // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1974. – Вып. 3, № 7. С. 34-38.

85. Muthuswamy S. Some metal complexes of dicyclohexyldithiocarbamate / S. Muthuswamy, D. Venkappayya // *J. Inst. Chem.* – 1984. Vol. 56, No. 5. – P. 129-132.

86. Lindmark A. F. Kinetics of hindered rotation about carbon-nitrogen single bonds in some N,N-diisopropyldithiocarbamates / A. F. Lindmark, R. C. Fay // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22, No. 14. – P. 2000-2006.

87. Hendrickson A. R. Synthesis and properties of dimeric cobalt(III) dithiocarbamate complexes $[\text{Co}_2(\text{R}_2\text{dtc})_5]^+$: X-ray structural analysis of pentakis(diethyldithiocarbamato)dicobalt(III) tetrafluoroborate / A. R. Hendrickson, R. L. Martin, D. Taylor // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1975. – No. 21. – P. 2182-2188.

88. Synthesis and characterization of tris(diethyldithiocarbamato)cobalt(III) as an undergraduate inorganic laboratory / C. T. Eagle, D. G. Farrar, G. N. Holder [et al.] // *Chem. Educ.* – 1999. – Vol. 4, No. 3. – P. 105–107.

89. Métodos alternativos de formação de complexos de ditiocarbamato / S. J. Klein, A. E. Mauro, M. A. Momesso [et al.] // *Quim. Nova.* – 1987. – Vol. 10, No. 4. – P. 314-316.

90. Tris(N-ethyl-N-phenyldithiocarbamato-S,S')-cobalt(III) / D. Ondrusová, M. Koman, E. Jóna // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* – 2001. – Vol. 57, No. 4. – P. m172-m173.

91. Tamminen V. Studies on influence of heavy metal salts on tetraethylthiuram disulphide / V. Tamminen, E. Hjelt // *Suomen kem.* – 1950. – No 10B. – P. 39-44.

92. Prasad S. Formation of compounds in organic solvents. VI. Compounds of tetramethyl thiuram disulphide with salts of heavy metals / S. Prasad, P. Sharma // *J. Proc. Inst. Chem. (India).* – 1958. – Vol. 30, No. 5. – P. 259-263.

93. A new route to metal chelates of dimethyldithiocarbamate and their far infrared spectra / I. Ojima, T. Onishi, T. Iwamoto [et al.] // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1970. – Vol. 6, No. 1. – P. 65-69.

94. Lesz K. O kompleksach dwusiarczku bis-(dwuetylotiokarbamylu) (TETD) z jonami metali ciężkich i ich zastosowaniu w analizie. II. Badania reakcji TETD z jonami kobaltu(II) / K. Lesz, T. Lipiec // *Roczn. Chem.* – 1966. – Vol. 40, № 7-8. – S. 1117-1122.

95. Synthesis and characterization of tris[butyl-(1-methyl-3-phenyl-propyl)-dithiocarbamato]-cobalt(III) seskvitoluene / G. N. Kaludjerović, V. M. Djinović, S. R. Trifunović [et al.] // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 67, No. 2. – P. 123-126.

96. Woon T. C. The preparation and characterisation of tris(pyrrole-N-

carbodithioato)-cobalt(III) hemikisdichloromethane. Crystal and molecular structure and solution properties / T. C. Woon, M. F. Mackay, M. J. O'Connor // *Inorg. Chim. Acta.* – 1982. – Vol. 58. – P. 5-11.

97. Preparation and characterization of N,N-diacetatodithiocarbamato metal complexes with large negative charges / K. Vanthoeun, T. Bunho, R. Mitsuhashi [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – Vol. 394, No. 1. – P. 410-414.

98. Nakashima M. Photo-ligand-substitution reaction of tris(ethylenediamine)-cobalt(III) ion with N-bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate ion / M. Nakashima, S. Kida // *Chem. Lett.* – 1977. – Vol. 6, No. 8. – P. 857-860.

99. Nakashima M. Photoreaction of tris(ethylenediamine)cobalt(III) ion with bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate ion / M. Nakashima, S. Kida // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1982. – Vol. 55, No. 3. – P. 809-813.

100. A kinetic investigation of the tris(4-morpholinecarbodithionato-S,S') cobalt(III) complex formation by the intralattice and interlattice reactions / T. Sabo, N. Juranić, V. Dondur, M. B. Čelap // *Thermochim. Acta.* – 1993. – Vol. 213. – P. 293-304.

101. Gahan L. R. Optically active tris(dithiocarbamato)cobalt(III) complexes / L. R. Gahan, J. G. Hughes, M. J. O'Connor // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – Vol. 96, No. 7. – P. 2271-2272.

102. Optically active tris(dithiocarbamato)cobalt(III) chelates. Preparation and assignment of absolute configuration / L. R. Gahan, J. G. Hughes, M. J. O'Connor, P. J. Oliver // *Inorg. Chem.* – 1979. – Vol. 18, No. 4. – P. 933-937.

103. Gahan L. R. Solvent effects on the racemization of optically active tris(N-substituted carbamodithioato)cobalt(III) complexes / L. R. Gahan, M. J. O'Conner // *Aust. J. Chem.* – 1979. – Vol. 32, No. 8. – P. 1653-1660.

104. Pressure dependence of the racemization of tris(pyrrolidyl)dithiocarbamato)-cobalt(III) in non-aqueous solvents / G. A. Lawrance, S. Suvachittanont, D. R. Stranks [et al.] // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1979. – No. 17. – P. 757-758.

105. Pressure-dependent racemization reactions of tris(dithiocarbamato)cobalt(III) complexes in nonaqueous solvents / G. A. Lawrance, M. J. O'Connor,

S. Suvachittanont [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1980. – Vol. 19, No. 11. – P. 3443-3448.

106. Pignolet L. H. Stereochemically nonrigid ruthenium(III) and cobalt(III) trischelate complexes / L. H. Pignolet, D. J. Duffy, L. Que // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95, No. 1. – P. 295-297.

107. Dynamic stereochemistry of tris(chelate) complexes. I. Tris(dithiocarbamato) complexes of iron, cobalt, and rhodium / M. C. Palazzotto, D. J. Duffy, B. L. Edgar [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95, No. 14. – P. 4537-4545.

108. Haines R. A. Stereochemical changes of N-(α -phenylethyl)dithiocarbamate complexes of cobalt(III) / R. A. Haines, S. M. F. Chan // *Inorg. Chem.* – 1979. – Vol. 18, No. 6. – P. 1495-1497.

109. Structure and characterization of tris(4-morpholinedithiocarbamato-S,S')cobalt(III)-acetonitrile solvate complex: $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ / J. Zhang, F. Jian, L. Lu [et al.] // *J. Chem. Crystallogr.* – 2001. – Vol. 31, No. 5. – P. 251-254.

110. Butcher R. J. Structural effect of adding paired and unpaired electrons to otherwise identical transition metal systems. Relation between the magnetic and structural properties in iron(III) complexes, observation of a new intermediate iron(III) spin ($S = 3/2$) state, and structures of benzene solvated tris(4-morpholinecarbodithioato-S,S')chromium(III), -iron(III), -cobalt(III), -rhodium(III), and -iridium(III) / R. J. Butcher, E. Sinn // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98, No. 9. – P. 2440-2449.

111. Healy P. C. Solvated tris(4-morpholinecarbodithioato-S,S') complexes of iron(III) and cobalt(III). Direct comparison of d^5 and d^6 analogs and study of solvation effects / P. C. Healy, E. Sinn // *Inorg. Chem.* – 1975. – Vol. 14, No. 1. – P. 109-115.

112. Kaushik N. K. N/P-ethoxyphenyl/dithiocarbamato complexes of Au(III), As(III), Fe(III), Co(III) and Mo(V) / N. K. Kaushik, G. R. Chhatwal, A. K. Sharma // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 1983. – Vol. 26, No. 2. – P. 309-314.

113. Beinrohr E. NMR study of ligand exchange in some metal dithiocarbamates / E. Beinrohr, J. Garaj // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1980. – Vol. 45, No. 6. – P. 1785-1792.

114. Siddall T. H. Evidence for slow rotation within the ligand in a $\text{Co}[(\text{R})(\text{R}')\text{N}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{S}]_3$ chelate / T. H. Siddall // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1971. – Vol. 7, No. 7. – P. 545-549.

115. Temperature dependence of the proton nuclear magnetic resonance spectra of some diamagnetic N,N-dialkyldithiocarbamate complexes of transition metals / R. M. Golding, P. C. Healy, P. W. G. Newman [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1972. – Vol. 11, No. 10. – P. 2435-2440.

116. Gregson A.K., Doddrell D.M. Study of electron spin crossover in iron(III) tris-dithiocarbamate complexes by carbon-13 NMR spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* – 1975. – Vol. 31, No. 1. – P. 125-128.

117. Law N. A. A multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{15}N) NMR study of cis-halonitrosyl-bis(dithiocarbamato)iron(II) complexes: effect of replacement of S by Se / N. A. Law, W. Dietzsch, N. V. Duffy // *Polyhedron*. – 2003. – Vol. 22, No. 27. – P. 3423-3432.

118. Influence of phenyl substituents on diamagnetic cobalt(III) dithiocarbamate complexes / P. C. Healy, J. V. Hanna, N. V. Duffy [et al.] // *Aust. J. Chem.* – 1990. – Vol. 43, No. 8. – P. 1335-1346.

119. Juranić N. A ^{59}Co NMR study of the magnetic shielding of the cobalt nucleus in cobalt(III) complexes / N. Juranić // *J. Chem. Phys.* – 1981. – Vol. 74, No. 7. – P. 3690-3693.

120. Juranić N. Cobalt-59 NMR study of the metal-ligand bond covalency in cobalt(III) complexes / N. Juranić // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22, No. 3. – P. 521-525.

121. Martin R. L. Cobalt-59 nuclear magnetic resonance of sulphur, selenium and arsenic chelates of cobalt(III) / R. L. Martin, A. H. White // *Nature*. – 1969. – Vol. 223, No. 5204. – P. 394-396.

122. Multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{59}Co , ^{77}Se) NMR studies of thioseleno- and diselenocarbamate complexes of cobalt(III) and indium(III) in CDCl_3 solution / W. Dietzsch, N. V. Duffy, G. A. Katsoulos, B. Olk // *Inorg. Chim. Acta*. – 1991. – Vol. 184, No. 1. – P. 89-97.

123. Yamasaki A. Nuclear magnetic resonance studies on cobalt complexes. I. Cobalt-59 nuclear magnetic resonance spectra of cobalt(III) complexes / A. Yamasaki, F. Yajima, S. Fujiwara // *Inorg. Chim. Acta.* – 1968. – Vol. 2. – P. 39-42.

124. Cationic silver compounds with metal (Co, Rh, Ir) tris(dithiocarbamate) and tris(diselenocarbamate) complexes as ligands: synthetic, electrochemical, NMR, electrospray mass spectrometric and X-ray crystallographic studies / A. M. Bond, R. Colton, B. M. Gatehouse, Y. A. Mah // *Inorg. Chim. Acta.* – 1997. – Vol. 260, No. 1. – P. 61-71.

125. Characterization of tris(diselenocarbamato)cobalt(III) and pentakis(diselenocarbamato)dichlorocobalt(III) complexes by electrochemical, cobalt-59 N.M.R. and mass-spectrometric techniques. Comparisons with dithiocarbamate analogs / A. M. Bond, R. Colton, D. R. Mann, J. E. Moir // *Aust. J. Chem.* – 1986. – Vol. 39, No. 9. – P. 1385-1400.

126. The electrochemical oxidation of cobalt tris(dithiocarbamates) and tris(diselenocarbamates) in acetonitrile; a combined spectroscopic and voltammetric study / J. A. Alden, A. M. Bond, R. Colton [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – Vol. 447, No. 1-2. – P. 155-171.

127. Webster R. D. Voltammetric, EPR and UV-VIS-NIR spectroscopic studies associated with the characterisation of electrochemically generated tris(dithiocarbamato)cobalt(IV) complexes in dichloromethane / R. D. Webster, G. A. Heath, A. M. Bond // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2001. – No. 21. – P. 3189-3195.

128. Бауск Н. В. Исследование структуры ближайшего окружения атомов металла в диэтилдитиокарбаматах Co(III) и Ni(II) и в диэтилдитиофосфате Ni(II) в бензольных растворах с использованием EXAFS-спектроскопии / Н. В. Бауск, Л. Н. Мазалов, С. В. Ларионов // *Журн. структур. химии.* – 1986. – Т. 27, № 3. – С. 163-164.

129. Jørgensen C. K. Absorption spectra of transition group complexes of sulphur-containing ligands / C. K. Jørgensen // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1962. – Vol. 24, No. 12. – P. 1571-1585.

130. Electrospray ionization of neutral metal dithiocarbamate complexes using

in-source oxidation / D. F. Schoener, M. A. Olsen, P. G. Cummings, C. Basic // J. Mass Spectrom. – 1999. – Vol. 34, No. 10. – P. 1069-1068.

131. Riekkola M. L. Mass spectrometric study on several metal dialkyldithiocarbamate chelates / M. L. Riekkola // Acta Chem. scand. – 1983. – Vol. A37, No. 8. – P. 691-696.

132. Mass spectrometry data for tris- and bis(N,N-dialkyldithiocarbomato) complexes of chromium, iron, cobalt, ruthenium, rhodium and thallium / K. W. Given, B. M. Mattson, G. L. Miessler, L. H. Pignolet // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1977. – Vol. 39, No. 8. – P. 1309-1316.

133. Bond A. M. Comparison of the $[M^{IV}(RR'dtc)_3]^+/M^{III}(RR'dtc)_3$ and $[M^{IV}(Et_2dsc)_3]^+/M^{III}(Et_2dsc)_3$ ($M = \text{cobalt, rhodium, iridium}$; $dtc = \text{dithiocarbamate}$; $dsc = \text{diselenocarbamate}$) redox couples and the reactivity of the oxidation state IV complexes in solution and in the gas phase as studied by electrochemical and mass spectrometric techniques / A. M. Bond, R. Colton, D. R. Mann // Inorg. Chem. – 1990. – Vol. 29, No. 23. – P. 4665-4671.

134. Riekkola M. L. Thermal properties of some metal chelates of diisobutyldithiocarbamic acid / M. L. Riekkola, O. Mäkitie // J. Therm. Anal. – 1982. – Vol. 25, No. 1. – P. 89-94.

135. Hill J. O. A solution calorimetric study of tris(diethyldithiocarbamato)cobalt(III) / J. O. Hill, K. J. Cavell // Thermochem. Acta. – 1993. – Vol. 223. – P. 187-191.

136. Ribeiro Da Silva M. A. V. Enthalpies of formation of crystalline dialkyldithiocarbamate complexes with iron(III), cobalt(III), chromium(III), and manganese(III): the mean M–S bond-dissociation enthalpies / M. A. V. Ribeiro Da Silva, A. M. M. V. Reis // J. Chem. Thermodyn. – 1992. – Vol. 24, No. 4. – P. 401-411.

137. Preparation and characterization of Co(III)-dimethyldithiocarbamate complexes containing 1,2-bis(dimethoxyphosphino)ethane. Molecular structures of $[Co\{(CH_3)_2NC(S)S\}\{R_2P(CH_2)_2PR_2\}_2](BF_4)_2$ ($R = CH_3O$ and CH_3) / M. Kita, M. Okuno, K. Kashiwabara, J. Fujita // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1992. – Vol. 65, No. 11. – P. 3042-3048.

138. Channel electrode voltammetry and electrodimmerization processes. The electro-oxidation of tris(dithiocarbamato)cobalt(III) complexes / R. G. Compton, J. C. Eklund, L. Nei [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – Vol. 385, No. 2. – P. 249-255.

139. Raston C. L. Crystal structure of tris(dithiocarbamato)cobalt(III) / C. L. Raston, A. H. White, A. C. Willis // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1975. – No. 22. – P. 2429-2432.

140. Lee C.-R. Charge density distribution and bond characterization of metal dialkyldithiocarbamate complexes (M=Co, Ni) / C.-R. Lee, L.-Y. Tan, Y. Wang // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2001. – Vol. 62, No. 9-10. – P. 1613-1628.

141. Alkyl substituent effects in diamagnetic dithiocarbamate cobalt(III) and nickel(II) complexes / P. C. Healy, J. W. Connor, B. W. Skelton, A. H. White // *Aust. J. Chem.* – 1990. – Vol. 43, No. 6. – P. 1083-1095.

142. Brennan T. Crystal and molecular structure of tris(diethyldithiocarbamato)cobalt(III) / T. Brennan, I. Bernal // *J. Phys. Chem.* – 1969. Vol. 73, No. 2. – P. 443-445.

143. Merlino S. Crystal and molecular structure of cobalt(III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate) / S. Merlino // *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* – 1968. – Vol. 24, No. 11. – P. 1441-1448.

144. Zhang G.-L. Tris(ethyl-dithio-carbamato- κ^2 S,S')cobalt(III) / G.-L. Zhang, Y.-T. Li, Z.-Y. Wu // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* – 2006. – Vol. 62, No. 2. – P. m350-m351.

145. Structural properties of Co(III), Hg(II) and Pb(II) N-ethyl-N-phenyldithiocarbamates and their application in the rubber industry / D. Ondrušová, M. Pajtášová, E. Jóna, M. Koman // *Solid State Phenom.* – 2003. – Vol. 90-91. – P. 383-388.

146. Juranić N. Ligand field interpretation of metal NMR chemical shifts in octahedral d6 transition metal complexes / N. Juranić // *Coord. Chem. Rev.* – 1989. – Vol. 96. – P. 253-290.

147. Nikolov G. St. Correlations between spectroscopic data for diethyldithio-

carbamate complexes / G. St. Nikolov // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1971. – Vol. 7, No. 12. – P. 1213-1217.

148. Preparation and characterization of cobalt(III)-dimethyldithiocarbamate complexes containing $R_2P(CH_2)_nPR_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$; $n = 1, 2, 3, 4$) and PR_3 ($R = C_2H_5, C_6H_5$). Crystal structure of $[Co\{(CH_3)_2NCS_2\}\{(CH_3)_2PCH_2P(CH_3)_2\}_2](BF_4)_2$ / M. Kita, A. Okuyama, K. Kashiwabara, J. Fujita // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – Vol. 63, No. 7. – P. 1994-2001.

149. Syntheses and crystal structures of bis(dimethyldithiocarbamate)(4,6-diphenyl-4,6-diphosphanonane-1,9-diammonium)cobalt(III) and chloro(4,9-diphenyl-4,9-diphosphadodecane-1,12-diamine)nickel(II) complexes / K. Kashiwabara, M. Watanabe, M. Kita, T. Suzuki // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1996. – Vol. 69, No. 7. – P. 1947-1953.

150. Synthesis and structural characterization of cobalt(III) complexes of hybrid donor-type didentate or tetradentate ligands bearing dimethylphosphino and thioether groups / K. Kashiwabara, N. Taguchia, H. D. Takagia [et al.] // *Polyhedron.* – 1998. – Vol. 17, No. 11-12. – P. 1817-1829.

151. Preparation and characterization of cobalt(III) complexes containing 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) or 1,1'-bis(dimethylphosphino)ferrocene (dmpf) as a bidentate ligand, and molecular structures of $[Co(acac)_2(dmpf)]B(C_6H_5)_4$ and $[Co(dtc)_2(dmpf)]B(C_6H_5)_4$ ($acac = 2,4$ -pentanedionate ion, $dtc =$ dimethyldithiocarbamate ion) / M. Adachi, M. Kita, K. Kashiwabara [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1992. – Vol. 65, No. 8. – P. 2037-2044.

152. Preparation and characterization of dithiocarbamatocobalt(III) complexes containing phosphites, and molecular structures of $cis-[Co\{(CH_3)_2NCS_2\}_2\{P(OCH_2)_3CC_2H_5\}_2]BF_4$ and $[Co(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NCS_2)\{P(OCH_3)_3\}_4](BF_4)_2$ / H. Matsui, M. Kita, K. Kashiwabara, J. Fujita // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1993. – Vol. 66, No. 4. – P. 1140-1148.

153. Suzuki T. Preparation, crystal structures and spectroscopic properties of a series of cobalt(III) phosphine complexes: $trans$ - and cis - $[Co(dtc)_2(PMe_{3-n}Ph_n)_2]^+$ ($dtc = N,N$ -dimethyldithiocarbamate; $n = 0, 1, 2$ or 3) / T. Suzuki, S. Kashiwamura, K. Kashiwabara // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2001. – Vol. 74, No. 12. – P. 2349-2359.

154. A geometrical isomeric pair of novel cobalt(III) complexes containing diphenylphosphine: cis- and trans-[Co(dtc)₂(PPh₂)₂]⁺BF₄⁻ (dtc = N,N-dimethyldithiocarbamate) / T. Suzuki, S. Iwatsuki, H. D. Takagi, K. Kashiwabara // Chem. Lett. – 2001. – Vol. 30, No. 10. – P. 1068-1069.

155. Preparation, crystal structures and isomerization kinetics of cis- and trans-[Co(dtc)₂(PPh₂)₂]⁺: thermodynamically and kinetically stable cobalt(III)–P bonds through interplay of σ-donicity, π-acidity, and steric bulkiness / S. Iwatsuki, T. Suzuki, A. Hasegawa [et al.] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – No. 18. – P. 3593-3602.

156. Syntheses, crystal structures and isomerization kinetics of a series of [Co(dtc)₂{P(OMe)_{3-n}Ph_n}₂]⁺ (n = 0-2) complexes (dtc⁻ = N,N-dimethyldithiocarbamate): role of σ-donicity, π-acidity, and cone angle of the P-ligands in the trans influence and trans effect / S. Iwatsuki, S. Kashiwamura, K. Kashiwabara [et al.] // Dalton Trans. – 2003. – No. 11. – P. 2280-2292.

157. Bhattacharyya R. G. [Co^{III}S₄P₂]⁺ – a new chromophore: synthesis, characterisation and electrochemistry of bis(diethyldithiocarbamate) {1,2-bis(diphenylphosphino)ethane}cobalt(III) chloride and tetraphenylborate / R. G. Bhattacharyya, S. P. Mukhopadhyay, D. C. Bera // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1980. – Vol. 16, No. 9-12. – P. 571-574.

158. Preparation and characterization of mixed-ligand cobalt(III) complexes containing (3-aminopropyl)dimethylphosphine (pdmp). Conformation of the six-membered pdmp chelate ring / T. Suzuki, K. Fujiwara, H. D. Takagi, K. Kashiwabara // Dalton Trans. – 2007. – No. 3. – P. 308-319.

159. Preparation, crystal structures, and behavior in solution of cobalt(III) complexes containing 2-cyanoethylphosphines: trans-[Co(Me₂dtc)₂{P(CH₂CH₂CN)_nPh_{3-n}}]⁺BF₄⁻ (n = 1-3; Me₂dtc⁻: N,N-dimethyldithiocarbamate) / K. Kihara, T. Suzuki, M. Kita [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2012. – Vol. 85, No. 10. – P. 1160-1166.

160. Molecular structure and spectroscopic properties of [Co(Me₂dtc)₂{(Ph₂PO)₂BF₂}]⁺ (Me₂dtc = N,N-dimethyldithiocarbamate) / K. Sakano, S. Yamaguchi, T. Suzuki [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – Vol. 410. – P. 122-125.

161. Kita M. The synthesis and oxidation of mixed cobalt(III) complexes with dimethyldithiocarbamato and diamine ligands, and the crystal structure of (+)- $\frac{CD}{500}$ -dimethyldithiocarbamatobis(ethylenediamine)cobalt(III) bis[μ -(R,R)-tartrato]-diantimonate(III) pentahydrate / M. Kita, K. Yamanari, Y. Shimura // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1989. – Vol. 62, No. 1. – P. 23-32.

162. Bis(dialkyl)dithiocarbamato cobalt(III) complexes of bidentate nitrogen mustards: synthesis, reduction chemistry and biological evaluation as hypoxia-selective cytotoxins / D. C. Ware, H. R. Palmer, F. B. Pruijn [et al.] // Anti-Cancer Drug Des. – 1998. – Vol. 13, No. 2. – P. 81-103.

163. Deplano P. Ligand substitution at a hexacoordinate centre. Part III. Preparation and spectroscopic study of Co(III) diethyldithiocarbamato complexes containing ethylenediamines / P. Deplano, E. F. Trogu, A. Lai // Inorg. Chim. Acta. – 1983. – Vol. 68. – P. 147-152.

164. Synthetic routes to mixed-ligand cobalt(III) dithiocarbamato complexes containing imidazole, amine and pyridine donors and the X-ray crystal structure of a cobalt(III) bis(dithiocarbamato) histamine complex / M. C. Hodgson, P. J. Brothers, G. R. Clark, D. C. Ware // J. Inorg. Biochem. – 2008. – Vol. 102, No. 4. – P. 789-797.

165. Anionic carbonato and oxalato cobalt(III) nitrogen mustard complexes / P. R. Craig, P. J. Brothers, G. R. Clark [et al.] // Dalton Trans. – 2004. – No. 4. – P. 611-618.

166. Mixed-ligand complexes of cobalt(III) with dithiocarbamates and a cyclic tetradentate secondary amine / S. P. Sovilj, G. Vučković, K. Babić [et al.] // J. Coord. Chem. – 1997. – Vol. 41, No. 1-2. – P. 19-25.

167. Sovilj S. P. Cobalt(III) complexes with a tetraaza macrocyclic ligand and some heterocyclic dithiocarbamates / S. P. Sovilj, K. Babić-Samardžija // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. – 1999. – Vol. 29, No. 9. – P. 1655-1671.

168. Babic-Samardzija K. Mechanism of mass spectral fragmentation of mixed-ligand cobalt(III) complexes with heterocyclic dithiocarbamates and tetraazamacrocyclic ligand / K. Babic-Samardzija, S. P. Sovilj // Asian J. Chem. – 2003. – Vol. 15, No. 3. – P. 1207-1211.

169. Jovanović V.M., Babić-Samardžija K., Sovilj S.P. Electrochemical examination of mixed-ligand cobalt(III) complexes with tetraazamacrocyclic ligand and heterocyclic dithiocarbamates / V. M. Jovanović, K. Babić-Samardžija, S. P. Sovilj // *Electroanalysis*. – 2001. – Vol. 13, No. 13. – P. 1129-1135.

170. Jovanović V.M. The effect of heterocyclic S,S'-ligands on the electrochemical properties of some cobalt(III) complexes in acid / V. M. Jovanović, K. Babić-Samardžija, S. P. Sovilj // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 70, No. 1. – P. 51-61.

171. Deplano P. Ligand substitution at a hexa-coordinate centre. Reaction of $[\text{Co}_2(\text{Et}_2\text{dtc})_5]\text{BF}_4$ with some dithiooxamides. Part I. Synthesis and characterization of $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\text{DTO}]\text{BF}_4$ complexes / P. Deplano, E. F. Trogu // *Inorg. Chim. Acta.* – 1982. – Vol. 61. – P. 261-264.

172. Brinkhoff H. C. Cobalt(III) complexes with mixed chelating ligands / H. C. Brinkhoff // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1971. – Vol. 7, No. 5. – P. 413-420.

173. Enemark J. H. Three-dimensional structural investigation of bis(dimethyldithiocarbamato)nitrosylcobalt: $\text{CoNO}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ / J. H. Enemark, R. D. Feltham // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1972. – No. 6. – P. 718-722.

174. Carlin R. L. Properties of some metal nitrosyl dithiocarbamates / R. L. Carlin, F. Canziani, W. K. Bratton // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1964. – Vol. 26, No. 5. – P. 898-901.

175. Alderman P. R. H. 124. The crystal structure of nitroso(dimethyldithiocarbonato)cobalt $[\text{Co}(\text{NO})\{\text{S}_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ / P. R. H. Alderman, P. G. Owston, J. M. Rowe // *J. Chem. Soc.* – 1962. – P. 668-673.

176. Spectral analysis of bis(N,N-diisopropyldithiocarbamato)nitrosyliron, $\text{Fe}(\text{NO})[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$, and preparation and crystal structure of its cobalt analogue / G. A. Brewer, R. J. Butcher, B. Letafat, E. Sinn // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22, No. 3. – P. 371-375.

177. Nitrogen-15 and cobalt-59 NMR study of the bent nitrosyl ligand in cobalt complexes / J. Bultitude, L. F. Larkworthy, J. Mason [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23, No. 22. – P. 3629-3633.

178. Preparation, spectra, and fluxional behavior of cyclopentadienylcobalt(III) complexes with dithiocarbamate and xanthate ligands. The crystal structure of $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ / E. P. Cullen, J. Doherty, A. R. Manning, P. McArdle // *J. Organomet. Chem.* – 1988. – Vol. 348, No. 1. – P. 109-122.

179. Doherty J. Dithiocarbamate complexes of cyclopentadienylcobalt(III), $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{L})(\text{S}_2\text{CNR}_2)]$ (L = ligand) / J. Doherty, A. R. Manning // *J. Organomet. Chem.* – 1983. – Vol. 253, No. 1. – P. 81-91.

180. Wirth R.P. Nitro and nitrate complexes of cyclopentadienyl(N,N-dialkyl-dithiocarbamato)cobalt(III). Preparation and use as oxidants / R. P. Wirth, L. L. Miller, W. L. Gladfelter // *Organomet.* – 1983. – Vol. 2, No. 11. – P. 1649-1654.

181. Suzuki T. Bis(μ -N,N-dimethyldithiocarbamato- $\kappa^3\text{S,S':S'}$)bis[(dimethoxyphenylphosphane- κP)(N,N-dimethyldithiocarbamato- $\kappa^2\text{S,S'}$)cobalt(III)] bis(hexafluorophosphate) / T. Suzuki, H. D. Takagi, K. Kashiwabara // *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* – 2002. – Vol. 58, No. 2. – P. m95-m97.

182. Redox potentials of cobalt(III) mixed-ligand complexes with sulfur, phosphorus, and nitrogen donor atoms and a correlation with their electronic spectra / M. Okuno, M. Kita, K. Kashiwabara, J. Fujita // *Chem. Lett.* – 1989. – Vol. 18, No. 9. – P. 1643-1646.

183. Gahan L. R. Synthesis of cobalt(III) “Cage” complexes / L. R. Gahan, P. C. Healy, G. Patch // *J. Chem. Educ.* – 1989. – Vol. 66, No. 5. – P. 445-446.

184. Structural and X-ray photoelectron spectroscopic properties of hydrophobic cobalt(III) ‘Cage’ complexes with dithiocarbamate anions / A. A. Achilleos, L. R. Gahan, T. W. Hambley [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 1989. – Vol. 157, No. 2. – P. 209-214.

185. Gahan L. R. Dithiocarbamates as innocent anions: The synthesis and structural properties of (8-methyl-3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo[6.6.6]-icosan-1-amine)cobalt(III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate), $[\text{Co}(\text{AMMEsar})][\text{Et}_2\text{dtc}]_3$ / L. R. Gahan, T. W. Hambley, P. C. Healy // *Aust. J. Chem.* – 1988. – Vol. 41, No. 5. – P. 635-640.

186. Exarchos G. The synthesis of new bimetallic complex salts by halide/sulfur

chelate cross transfer: X-ray crystal structures of the salts $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{dppe})]_2[\text{HgBr}_4]$, $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{dppe})]_2[\text{CdCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{dppe})]_2[\text{Cl}_3\text{ZnO}:(\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2:\text{OZnCl}_3]$ and $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)(\text{bipy})]_2[\text{CdCl}_4]$ / G. Exarchos, S. D. Robinson, J. W. Steed // *Polyhedron*. – 2001. – Vol. 20, No. 24-25. – P. 2951-2963.

187. Winograd R. A. Reaction of diethylamine with mercaptide-bridged binuclear cobalt(III) and iron(III) thioxanthate complexes. Crystal structure of $\text{Co}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2(\text{S}_2\text{CSC}_2\text{H}_5)[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ / R. A. Winograd, D. L. Lewis, S. J. Lipard // *Inorg. Chem.* – 1975. – Vol. 14, No. 11. – P. 2601-2609.

188. Lewis base adducts of Group 11 metal compounds. 10. The 1:1 heterobimetallic adduct of tris(pyrrolidinecarbodithioato)cobalt(III) with copper(I) bromide / L. M. Engelhardt, P. C. Healy, R. I. Papasergio, A. H. White // *Inorg. Chem.* – 1985. – Vol. 24, No. 3. – P. 382-385.

189. Lewis-base adducts of Group 11 metal(I) compounds. 47. A novel series of 1:1, 2:1, and 3:1 heterobimetallic adducts from the reaction of copper(I) halides with tris(dithiocarbamato)cobalt(III) complexes / L. M. Engelhardt, P. C. Healy, R. M. Shephard [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1988. – Vol. 27, No. 13. – P. 2371-2373.

190. Lewis-base adducts of group 11 metal(I) compounds. XXXVII. A novel isomerism in the heterobimetallic 1:1 adducts of copper(I) halides with tris(dithiocarbamato)cobalt(III) / L. M. Engelhardt, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White // *Aust. J. Chem.* – 1988. – Vol. 41, No. 6. – P. 839-844.

191. Healy P. C. Lewis base adducts of Group 11 metal(I) complexes. Part 48. Heterobimetallic tris(dithiocarbamato)cobalt(III)-copper(I) halide adducts as a vehicle for novel copper(I) halide clusters (structurally characterized) / P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1989. – No. 5. – P. 971-976.

192. Metal-directed self-assembly of bimetallic dithiocarbamate transition metal cryptands and their binding capabilities / P. D. Beer, N. G. Berry, A. R. Cowley [et al.] // *Chem. Commun.* – 2003. – No. 19. – P. 2408-2409.

193. Clarke H. M. Extending the coordination chemistry of cobalt with the metalloligand $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4]$: Synthesis of the first cobalt(III) derivatives /

H. M. Clarke, W. Henderson, B. K. Nicholson // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – Vol. 376, No. 1. – P. 446-455.

194. Ondo M. B. Reaction of copper(II) tetrafluoroborate with cobalt(III) and manganese(III) dithiocarbamates / M. B. Ondo, J. P. Barbier, R. P. Hugel // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – Vol. 77. – P. L211-L212.

195. Saleh R. Y. Tris(N,N-disubstituted-dithiocarbamato)manganese(IV) and cobalt(IV) tetrafluoroborates / R. Y. Saleh, D. K. Straub // *Inorg. Chem.* – 1974. – Vol. 13, No. 12. – P. 3017-3019.

196. Gahan L. R. Tris(dithiocarbamato)metal(IV) complexes / L. R. Gahan, M. J. O'Connor // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1974. – No. 2. – P. 68-69.

197. Hendrickson A. R. Dimeric dithio-carbamato cationic complexes / A. R. Hendrickson, R. L. Martin // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1974. – No. 21. – P. 873.

198. Electrospray mass spectrometric study of the nature and lability of cationic complexes generated by the reaction of solutions of neutral iron(III), cobalt(III), nickel(II) and copper(II) dithiocarbamates with nitrosonium tetrafluoroborate / A. M. Bond, R. Colton, A. D'Agostino [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1993. – Vol. 32, No. 18. – P. 3952-3956.

199. Barbier J. P. Notes. Synthesis and characterization of several mononuclear cobalt(IV) dithiocarbamates, $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]\text{ClO}_4$ [$\text{R} = \text{R}' = \text{Me, Et, or CH}_2\text{Ph}$; $\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Ph}$; $\text{R, R}' = -(\text{CH}_2)_4-$] / J. P. Barbier, B. Mve Ondo, R. P. Hugel // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1985. – No. 3. – P. 597-599.

200. Photoelectrochemical oxidation of tris(dimethyldithiocarbamato-S,S')cobalt(III) / R. G. Compton, J. C. Eklund, A. Hallik [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1995. – No. 12. – P. 1917-1920.

201. Victoriano L. I. The reactivity of metal species towards thiuram sulfides: an alternative route to the syntheses of metal dithiocarbamates / L. I. Victoriano // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 196, No. 1. – P. 383-398.

202. Kusano F. Absorption photometric determination of vulcanization accelerator tetramethylthiuram disulfide by cobalt complexation / F. Kusano, H. Kawasa-

ki // Bunseki kagaku. – 1982. – Vol. 31, No. 10. – P. 583-588.

203. Степанова В. Б. Фотоколориметрический метод определения тиурама в каучуке, сырых резиновых смесях и вулканизатах / В. Б. Степанова // Труды НИИ резин. пром-сти. – 1955. – № 2. – С. 194-199.

204. Contreras G. Some thiuram complexes of cobalt(II) / G. Contreras, H. Cortes // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1970. – Vol. 6, No. 2. – P. 225-229.

205. Contreras G. Some new N-N' tetraalkyl thiuram complexes of cobalt(II) / G. Contreras, H. Cortes // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1970. – Vol. 6, No. 7. – P. 639-643.

206. Spectro-chemical studies of Co(II) and Ni(II) complexes of N,N,N',N'-tetramethylthiuramdisulphide / A. K. Srivastava, P. C. Jain, V. Kapur, R. K. Agarwal // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. – 1985. – Vol. 15, No. 6. – P. 757-768.

207. Buttrus N. H. Synthesis and characterization of trinuclear complexes and adducts through oxidative addition reaction of thiuram disulfide / N. H. Buttrus, A. F. Al-Omari // Raf. Jour. Sci. – 2005. – Vol. 16, No. 3. – P. 138-145.

208. Buttrus N. H. Synthesis and characterization of new Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes and adducts with tetramethyl thiuram monosulfide / N. H. Buttrus, O. M. Al-Ramadane, Z. U. Jassim // Iraqi National J. Chem. – 2006. – Vol. 23. – P. 344-351.

209. Габричидзе О. А. Синтез и исследование координационных соединений тетурама (тетраэтилтиурамдисульфида) с хлоридами некоторых металлов / О. А. Габричидзе, Г. Ш. Кутателадзе // Сообщ. АН Груз.ССР. – 1978. – Т. 91, № 1. – С. 65-68.

210. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений : в 2 ч. : пер. с англ. / Э. Ливер. – М. : Мир, 1987. – Ч. 2. – 445 с.

211. Драго Р. Физические методы в химии : в 2 т. : пер. с англ. / Р. Драго. – М. : Мир, 1981. – Т. 2. – 456 с.

212. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / [Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.] – М. : Изд-во иностр. литер., 1958. – 519 с.

213. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. : пер. с нем / [Брауэр Г., Глемзер О., Грубе Г.-Л. и др.] ; под ред. Г. Брауэра. – М. : Мир, 1985. – Т. 5. – 360 с.
214. Rothstein R. Note sur la preparation des tétraalkylthiurames / R. Rothstein, K. Binovic // Recl. Trav. Chim. – 1954. – Vol. 73, No. 8. – P. 561-562.
215. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.
216. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – [Изд. 2-е доп.]. – М. : Химия, 1975. – 224 с.
217. Sheldrick G. M. Crystallographic Computing 3: Data Collection, Structure Determination, Proteins, and Databases / G. M. Sheldrick. – New York, 1985. – 175 p.
218. Sheldrick G. M. SADABS. / G. M. Sheldrick. – Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA, 1997.
219. Sheldrick G. M. SHELXTL-97. Ver. 5.10. / G. M. Sheldrick. – Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA, 1997.
220. Sheldrick G. M. SHELXTL. Ver. 5.0. Software Reference Manual / G. M. Sheldrick. – Siemens, Industrial Automation, Inc., Madison, 1995.
221. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / [Д. И. Кочубей, Ю. А. Бабанов, К. И. Замараев и др.]. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд., 1988. – 306 с.
222. Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT / M. Newville // J. Synchrotron Rad. – 2001. – Vol. 8, No. 2. – P. 96-100.
223. Multiple-scattering calculations of X-Ray-absorption spectra / S. I. Zabinski, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Alber // Phys. Rev. – 1995. – Vol. B52, No. 4. – P. 2995-3009.
224. Калинин В. Т. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии / В. Т. Калинин, Ю. В. Ракитин. – М. : Наука, 1980. – 302 с.
225. Horowitz H. H. A new analysis of thermogravimetric traces / H. H. Ho-

rowitz, G. Metzger // Anal. Chem. – 1963. – Vol. 35, No. 10. – P. 1464-1468.

226. Карножицкий В. Органические перекиси / В. Карножицкий. – М. : ИЛ, 1961. – 154 с.

227. Практикум по химии и физике полимеров : учеб. пособие для вузов по спец. “Хим. технология высокомолекуляр. соединений” / [Аввакумова Н. И., Бударина Л. А., Дивгун С. М. и др.] ; под ред. В. Ф. Куренкова. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М. : Химия, 1990. – 298 с.

228. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования / [Ю. Н. Анисимов, В. И. Галибей, П. А. Иванченко и др.]. – К. : Вища школа, 1987. – 160 с.

229. Рафигов С. Р. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений /С. Р. Рафигов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 335 с.

230. Каучуки. Приготовление и вулканизация резиновых смесей. Оборудование : СТ СЭВ 3812-82. – Введ. 01.01.85.

231. Смесии резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре : ГОСТ 12535-84. – Взамен ГОСТ 12535-78 ; введ. 01.01.86.

232. Каучуки и резиновые смесии. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации : ГОСТ 10722-76. – Взамен ГОСТ 10722-64 ; введ. 01.01.77.

233. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении : ГОСТ 270-75. – Взамен ГОСТ 270-64 ; введ. 01.01.78.

234. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению : ГОСТ 9.024-74. – Взамен ГОСТ 271-67 ; введ. 01.07.75.

235. Резина. Метод определения твердости в международных единицах (от 30 до 100 IRHD) : ГОСТ 20403-75. – Взамен ГОСТ 13331-67 ; введ. 01.01.81.

236. Резина. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба : ГОСТ 27110-86. – Введ. 01.07.87.

237. Мацелюх О. В. Отримання мутантів *Bacillus* sp. з підвищеною здат-

ністю до синтезу еластази / О. В. Мацелюх // Біотехнологія. – 2010. – Т. 3, № 2. – С. 42-47.

238. Мацелюх О. В. Особливості росту і біосинтезу еластази мутантним варіантом *Bacillus* sp. 27-88ELS⁺ / О. В. Мацелюх, Н. А. Нідялкова, Л. Д. Варбанець // Біотехнологія. – 2011. – Т. 4, № 3. – С. 43-50.

239. Нідялкова Н. А. Виділення фібринолітичної пептидази *Bacillus thuringiensis* IMB B-7324 / Н. А. Нідялкова, О. В. Мацелюх, Л. Д. Варбанець // Мікробіол. журн. – 2012. – Т. 74, № 5. – С. 9-15.

240. Нідялкова Н. А. Оптимізація середовища для синтезу фібринолітичної пептидази *Bacilllllus thuringiensis* IMB B-7324 / Н. А. Нідялкова, О. В. Мацелюх, Л. Д. Варбанець // Біотехнологія. – 2012. – Т. 5, № 4. – С. 74-81.

241. Мацелюх О. В. Очищення і фізико-хімічні властивості пептидази *Bacillus thuringiensis* IMB B-7324 з еластазою і фібринолітичною активністю / О. В. Мацелюх, Н. А. Нідялкова, Л. Д. Варбанець // Укр. біохім. журн. – 2012. – Т. 84, № 6. – С. 25-36.

242. Trombridg G. O. Purification of human elastase / G. O. Trombridg, H. D. Moon // Proc. Soc. Exp. Biol. Med. – 1972. – Vol. 141, No. 3. – P. 928-931.

243. Masada M. Determination of the thrombolytic activity of Natto extract / M. Masada // Food style. – 2004. – Vol. 8, No. 1. – P. 92-95.

244. Гудзенко О. В. Оптимізація умов культивування продуцентів α -L-рамнозидаз – представників різних таксономічних груп мікроорганізмів / О. В. Гудзенко, Н. В. Борзова, Л. Д. Варбанець // Мікробіол. журн. – 2011. – Т. 73, № 3. – С. 46-53.

245. Гудзенко Е. В. Очистка и физико-химические свойства α -L-рамнозидазы *Eurpenicillium erubescens* / Е. В. Гудзенко, Л. Д. Варбанець // Мікробіол. журн. – 2012. – Т. 74, № 2. – С. 14-21.

246. Гудзенко Е. В. Очистка и физико-химические свойства α -L-рамнозидазы *Cryptococcus albidus* 1001 / Е. В. Гудзенко, Л. Д. Варбанець // Мікробіол. журн. – 2012. – Т. 74, № 6. – С. 16-23.

247. Davis D. W. Determination of flavonones in citrus fruits / D. W. Davis //

Anal. Chem. – 1947. – Vol. 19, No. – P. 46-48.

248. Очистка α -амилаз *Aspergillus flavus* var. *oryzae* и *Bacillus subtilis* и их свойства / Е. В. Авдиук, Л. Д. Варбанец, Л. А. Сафронова, Е. С. Харкевич // Биотехнологія. – 2012. – Т. 5, № 5. – С. 91-99.

249. Препараты ферментные. Методы определения амилолитической активности : ГОСТ 20264.4-89. – Взамен ГОСТ 20264.4-74 ; введ. 01.07.90.

250. Protein measurement with the Folin phenol reagent / О. Н. Lowry, Н. J. Rosebrough, А. L. Faa, R. J. Randal // J. Biol. Chem. – 1963. – Vol. 193, No. 1. – P. 265-275.

251. Петрова И. С. Определение протеолитической активности ферментных препаратов микробного происхождения / И. С. Петрова, М. Н. Винцюнай-те // Прикл. биохим. микробиол. – 1966. – Т. 2, № 1. – С. 322-327.

252. Справочник по микробиологическим и вирусологическим методам исследования / под ред. М. О. Биргера. – [3-е изд., перераб. и доп.]. – М. : Медицина, 1982. – 464 с.

253. Гэрбэлэу Н. В. Масс-спектрометрия координационных соединений / Н. В. Гэрбэлэу, К. М. Индричан. – Кишинев : Штиинца, 1984. – 340 с.

254. Rao C. N. R. The C=S stretching frequency and the “–N–C=S bands” in the infrared / C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan // Spectrochim. Acta. – 1962. – Vol. 18, No. 3. – P. 541-547.

255. Jensen K. A. Infrared spectra of thioamides and selenoamides / K. A. Jensen, P. H. Nielsen // Acta Chem. Scand. – 1966. – Vol. 20, No. 3. – P. 597-629.

256. Dăescu C. Infrared spectra of amidic derivatives of carbonic acid. VII. N,N'-tetraalkylthiouram disulfides / C. Dăescu, R. Bacaloglu, G. Ostrogovich // Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. – 1973. – Vol. 18, No. 2. – P. 121-129.

257. Yamamoto T. Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? / T. Yamamoto // X-Ray Spectrom. – 2008. – Vol. 37, No. 6. – P. 572-584.

258. Хитрич Н. В. Кристаллическая и молекулярная структура диметилдитиокарбамата кобальта(III) / Н. В. Хитрич, Е. В. Колчинский // Матер. науч.

конф. мол. ученых хим. фак. Одес. ун-та, 22–23 сент. 1988 г. – Одесса, 1989. – С. 2-6. – Деп. в УкрНИИНТИ 02.01.89, № 1-Ук89.

259. Косарева Л. А. Сравнительное изучение сублимации диэтилдитиокарбаматов металлов / Л. А. Косарева, С. В. Ларионов // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. 24, № 10. – С. 2834-2836.

260. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность : пер. с англ. / Дж. Хьюи ; под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина. – М. : Химия, 1987. – 696 с.

261. Уэллс А. Структурная неорганическая химия : в 3 т. : пер. с англ. / А. Уэллс ; под ред. М. А. Порай-Кошица. – М. : Мир, 1987. – Т. 2. – 696 с.

262. Зефилов Ю. В. Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии / Ю. В. Зефилов, П. М. Зоркий // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, № 5. – С. 446-461.

263. Эндрюс Л. Молекулярные комплексы в органической химии / Л. Эндрюс, Р. Кифер. – М. : Мир, 1967. – 208 с.

264. Гурьянова Е. Н. Донорно-акцепторная связь / Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм. – М. : Химия, 1973. – 400 с.

265. Grand A. F. Charge-transfer interactions of iodine with some thiones / A. F. Grand, M. Tamres // Inorg. Chem. – 1969. – Vol. 8, No. 11. – P. 2495-2498.

266. Gabes W. Electronic absorption spectra of symmetrical and asymmetrical trihalide ions / W. Gabes, J. D. Stufkens // Spectrochim. Acta, Part A. – 1974. – Vol. 30, No. 9. – P. 1835-1841.

267. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds / W. J. Geary // Coord. Chem. Rev. – 1971. – V. 7, No. 1. – P. 81-122.

268. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах : пер. с англ. / К. Бургер. – М. : Мир, 1984. – 256 с.

269. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии : пер. с англ. / К. Райхардт. – М. : Мир, 1991. – 763 с.

270. Mayer U. A semiempirical model for the description of solvent effects on

chemical reactions / U. Mayer // Pure Appl. Chem. – 1979. – Vol. 51, No. 8. – P. 1697-1712.

271. Cotton F. A. The electronic structures of tetrahedral cobalt(II) complexes / F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, No. 23. – P. 4690-4699.

272. Зеленцов В. В. Магнетохимия и электронная спектроскопия координационных соединений кобальта(II) / В. В. Зеленцов, А. П. Богданов // Журн. неорган. химии. – 1976. – Т. 21, № 8. – С. 2003-2021.

273. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник / В. И. Нефедов. – М. : Химия, 1984. – 256 с.

274. Marcotrigiano G. Far-IR spectra of the tetrahalocobaltate complexes of the morpholinium, piperidinium, 1-methyl- and 2-methyl-piperazinium cations / G. Marcotrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1977. – Vol. 39, No. 11. – P. 2097-2098.

275. Coleman M. M. Vibrational spectra of thiuram sulfides: Normal coordinate analysis of tetramethylthiuram mono-, di-, and tetrasulfides / M. M. Coleman, J. L. Koenig, J. R. Shelton // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. – 1974. – Vol. 12, No. 5. – P. 1001-1013.

276. Tentative assignments of fundamental vibrations of thio- and selenoamides. V. Tetramethylthiouram disulfide / U. Anthoni, G. Borch, P. Kleboe, P. H. Nielsen // Acta Chem. scand. – 1978. – Vol. A32, No. 8. – P. 705-714.

277. Рентгеновские K_{β} - и $L\alpha$ -эмиссионные спектры серы в тиомочевине и ее электронная структура / Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский, В. И. Барановский [и др.] // Журн. структур. химии. – 1974. – Т. 15, № 5. – С. 805-810.

278. Рентгеновские K_{β} -эмиссионные спектры серы в комплексных соединениях с сульфидными и сульфоксидными лигандами / Л. Н. Мазалов, В. И. Барановский, А. П. Садовский [и др.] // Журн. структур. химии. – 1974. – Т. 15, № 1. – С. 51-55.

279. Synthesis and crystal structure of tris(morpholinecarbodithioato-S,S')manganese(IV)pentaiodide-dichloromethane (2/1) / P. Deplano, E. F. Trogu,

F. Bigoli, M. A. Pellinghelli // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1987. – No. 10. – P. 2407-2410.

280. Pasek E. A. Reaction of iron(III) dithiocarbamates with iodine / E. A. Pasek, D. K. Straub // Inorg. Chim. Acta. – 1977. – Vol. 21. – P. 23-27.

281. Crystal structure of tris(NN-diethyldithiocarbamato)iron(IV) pentaiodide / C. L. Raston, A. H. White, D. Petridis, D. Taylor // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1980. – No. 10. – P. 1928-1931.

282. The oxidation of dithiocarbamato complexes of nickel, copper and zinc / H. C. Brinkhoff, J. A. Cras, J. J. Steggerda, J. Willemse // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1969. – Vol. 88, No 6. – P. 633-640.

283. Beinrohr E. Oxidation of bis(dialkyldithiocarbamato)nickel(II) with bromine and iodine / E. Beinrohr, J. Garaj // Chem. Papers. – 1985. – Vol. 39, No 3. – P. 303–315.

284. Fackler J. P. Sulfur chelates. XVI. Chemical properties of oxidized nickel(II) dithiocarbamates. X-ray crystal structure of tris(N,N-dibutyldithiocarbamato)nickel(IV) bromide, $\text{NiC}_{27}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{S}_6\text{Br}$ / J. P. Fackler, A. Avdeef, R. G. Fischer // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95, No. 3. – P. 774-782.

285. Metal ion and ligand dependency of the redox behaviour of some first row transition metal dithiocarbamates / R. Chant, A. R. Hendrickson, R. L. Martin, N. M. Rohde // Aust. J. Chem. – 1973. – Vol. 26, No. 11. – P. 2533-2536.

286. Hendrickson A. R. Tris(dithiocarbamato) complexes of manganese(II), manganese(III), and manganese(IV). Electrochemical study / A. R. Hendrickson, R. L. Martin, N. M. Rohde // Inorg. Chem. – 1974. – Vol. 13, No. 8. – P. 1933-1939.

287. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CXXXI. The mass spectrometric fragmentation of thiuramdisulfides / J. Ø. Madsen, S. O. Lawesson, A. M. Duffield, C. Djerassi // J. Org. Chem. – 1967. – Vol. 32, No. 7. – P. 2054-2058.

288. Локальное окружение кобальта(II) в дитиокарбаматных комплексах, их магнитные и спектральные свойства / Н. В. Хитрич, В. Г. Власенко, И. И. Сейфуллина, Я. В. Зубавичус, С. И. Левченков, Л. С. Скороход // Журн.

общ. химии. – 2014. – Т. 84, вып. 3. – С. 500-507.

289. Хитрич М. В. Синтез та будова трис(дитіокарбаматів) кобальту(III) / М. В. Хитрич, І. Й. Сейфулліна // Вісн. Одес. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2000. – Т. 5, вип. 2. – С. 27-32.

290. Хитрич Н. В. Молекулярные комплексы дитиокарбаматов кобальта(III) с иодом / Н. В. Хитрич, И. И. Сейфуллина, З. А. Старикова // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47, № 1. – С. 85-91.

291. Хитрич Н. В. Особенности взаимодействия дитиокарбаматов кобальта(III) с хлором и бромом / Н. В. Хитрич, И. И. Сейфуллина // Коорд. химия. – 2000. – Т. 26, № 11. – С. 848-853.

292. Исследование строения комплексов CoCl_2 с тетраметилтиурамдисульфидом / Э. Н. Юрченко, Н. В. Хитрич, Г. К. Парыгина, А. И. Присяжнюк, Л. Н. Мазалов // Изв. СО АН СССР. – 1988. – № 12, вып. 4. – С. 89-93.

293. Состав и строение продуктов взаимодействия N,N,N',N'-тетраметилтиурамдисульфида с солями кобальта(II) в зависимости от природы аниона / Н. В. Хитрич, И. И. Сейфуллина, С. Е. Нефедов, А. В. Мазепа // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, № 7. – С. 1-9.

294. Химическая энциклопедия : в 5 т. / Редкол. : Кнунянц И. Л. (гл. ред.) [и др.]. – М. : Сов. энцикл., 1990. – Т. 2 : Даффа-Меди. – 671 с.

295. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков / Г. А. Блох. – Изд. 2-е, пер. и доп. – Л. : Химия, 1972. – 560 с.

296. Мельников Н. Н. Пестициды, химия, технология и применения / Н. Н. Мельников. – М. : Химия, 1984. – 794 с.

297. Хитрич Г. Н. Синтез, строение и свойства координационных соединений кобальта(II), меди(II) и цинка(II) с амидами дитиокарбаминовой кислоты : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Хитрич Галина Николаевна ; ОНУ имени И. И. Мечникова. – Одесса, 2011. – 190 с.

298. Королев Г. В. Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей / Г. В. Королев, А. П. Марченко // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 447-475.

299. Otsu T. Controlled synthesis of polymers using the iniferter technique: developments in living radical polymerization / T. Otsu, A. Matsumoto // Adv. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 136. – P. 75-137.

300. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – М. : Высш. шк., 1988. – 391 с.

301. Эммануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эммануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1965. – 375 с.

302. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация / С. С. Иванчев. – Л. : Химия, 1985. – 279 с.

303. Рзаєва О. М. Оптимізація умов культивування *Cryptococcus albidus* – продуцентів α -L-рамнозидази / О. М. Рзаєва, Л. Д. Варбанець, О. В. Гудзенко // Мікробіол. журн. – 2011. – Т. 73, № 1. – С. 10-16.

304. Гудзенко Е. В. Влияние ионов металлов и специфических химических реагентов на активность α -L-рамнозидазы *Eupenicillium erubescens* / Е. В. Гудзенко, Н. В. Борзова, Л. Д. Варбанець // Укр. біохім. журн. – 2012. – Т. 84, № 2. – С. 30-41.

305. Авдіюк К. В. α -Амілази *Aspergillus flavus* var. *oryzae* і *Bacillus subtilis*: субстратна специфічність та стійкість до низки хімічно активних / К. В. Авдіюк, Л. Д. Варбанець // Biotechnologia Acta. – 2013. – Vol. 6, No. 3. – P. 36–45.

306. Мацелюх О. В. Очищення і фізико-хімічні властивості пептидази *Bacillus thuringiensis* ІМВ В-7324 з еластазою і фібринолітичною активністю / О. В. Мацелюх, Н. А. Нідялкова, Л. Д. Варбанець // Укр. біохім. журн. – 2012. – Т. 84, № 6. – С. 25-36.

307. Каталитическое влияние трис(диметилдитиокарбамато)кобальта(III) на радикалообразование гидропероксида кумола в модельных системах и при полимеризации стирола / П. А. Иванченко, Н. В. Хитрич, Ю. К. Эпимахов, И. И. Сейфуллина // Вісн. Одес. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2005. – Т. 10, вип. 1. – С. 5-13.

308. Влияние диметилдитиокарбаматных комплексов кобальта(III) на по-

лимеризацию стирола, инициированную трет-бутилпербензоатом / Н. В. Хитрич, И. И. Сейфуллина, Ю. К. Эпимахов, П. А. Иванченко // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, вып. 9. – С. 1529-1533.

309. Иницирующая активность гидропероксида кумола и трет-бутилпербензоата в присутствии трис(N,N-диэтилдитиокарбамато)кобальта(III) при полимеризации стирола / П. А. Иванченко, А. В. Грекова, И. И. Сейфуллина, Н. В. Хитрич, Ю. К. Эпимахов // Вісн. Одес. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2006. – Т. 11, вип. 4. – С. 47-54.

310. А. с. 1636425 СССР, МКИ⁵ С 08 L 9/06, С 08 К 13/02. Резиновая смесь / А. Г. Проичева, Н. В. Хитрич, А. А. Донцов, А. И. Присяжнюк, Е. Г. Юркова (СССР). – № 4393439/05 ; заявл. 13.01.88 ; опубл. 23.03.91, Бюл. № 11.

311. Координаційні сполуки кобальту(II, III) з похідними дитіокарбамової кислоти – модифікатори активності ензимів гідролітичної дії / Л. Д. Варбанець, О. В. Мацелюх, Н. А. Нідялкова, К. В. Авдіук, О. В. Гудзенко, І. Й. Сейфулліна, Г. М. Масановець, М. В. Хитрич // Biotechnologia Acta. – 2013. – Vol. 6, No. 1. – P. 73-81.

312. Комплексы кобальта (II, III) с производными дитиокарбамовой кислоты – эффекторы пептидазы *Bacillus thuringiensis* и α -L-рамнозидазы *Eupenicillium erubescens* и *Cryptococcus albidus* / Л. Д. Варбанец, Е. В. Мацелюх, И. И. Сейфуллина, Н. В. Хитрич, Н. А. Нидялкова, Е. В. Гудзенко // Укр. биохим. журн. – 2014. – Т. 86, № 3. – С. 49-60.

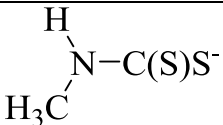
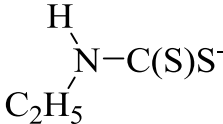
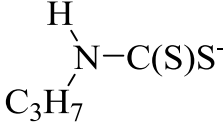
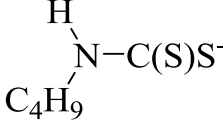
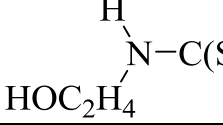
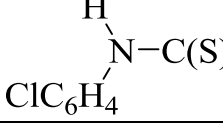
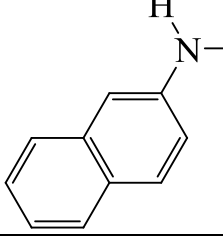
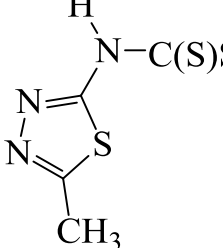
313. Cobalt(II, III) complexes with derivatives of piperidine-1-carbodithioic acid: structure, properties and biological activity / N. Khitrich, I. Seifullina, G. Masanovets, O. Zinchenko // Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry : XVIIth int. conf., 24-26 October 2012, Chişinău, Moldova : book of abstr. – Chişinău, 2012. – P. 122.

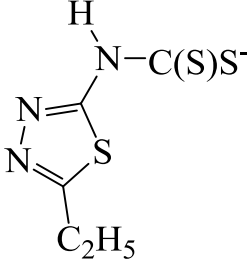
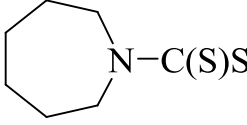
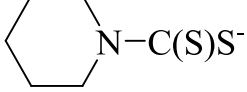
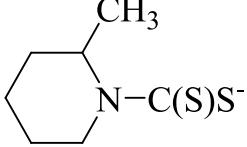
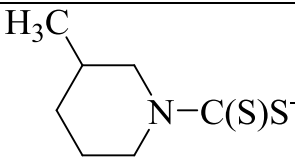
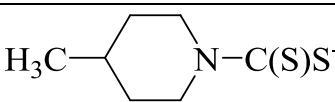
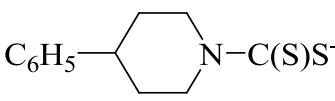
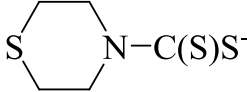
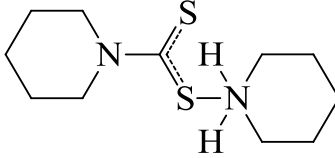
ПРИЛОЖЕНИЯ

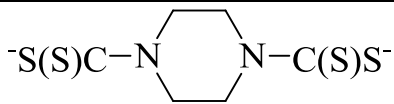
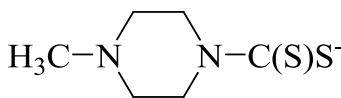
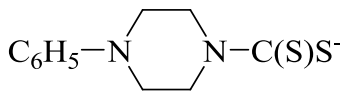
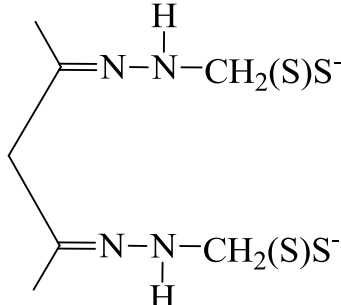
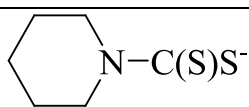
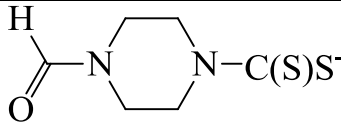
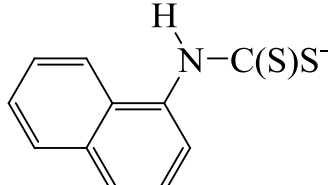
Приложение А

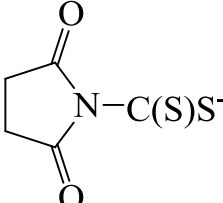
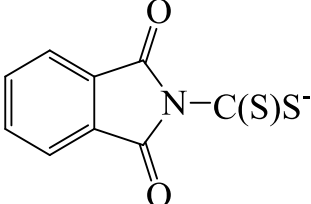
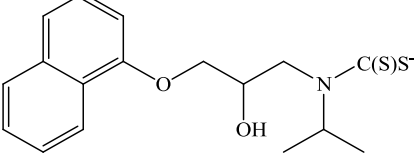
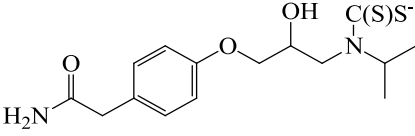
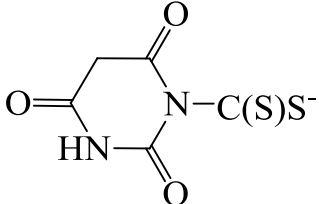
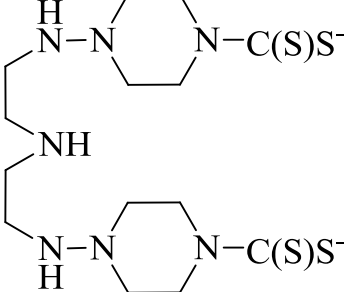
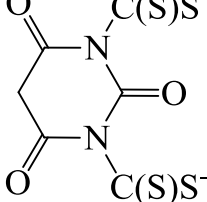
Таблица А.1

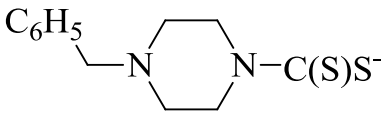
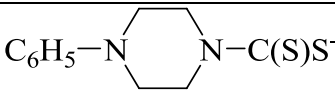
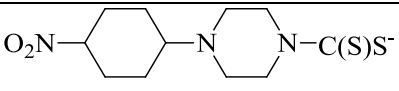
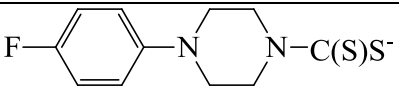
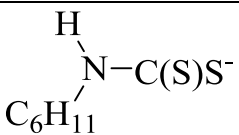
**Состав, геометрическое строение, магнитные и спектральные свойства
дитиокарбаматов кобальта(II)**

Дитиокарбамат	Состав комплекса	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б.	$d-d$ -переходы, см^{-1}	Литература
Плоскоквадратные комплексы				
	$[\text{Co}(\text{MeHDtc})_2]$	1,62	15320, 20000	21
	$[\text{Co}(\text{EtHDtc})_2]$	2,64	15500, 20000	21
	$[\text{Co}(\text{PrHDtc})_2]$	2,52	15200, 20000	21
	$[\text{Co}(\text{BuHDtc})_2]$	2,08	15240, 20000	21
	$[\text{Co}\{(\text{HOEt})\text{HDtc}\}_2]$	1,39	15560, 20000	21
	$[\text{Co}(\text{ClPhHDtc})_2]$	$\approx 2,1$	≈ 16000	39
	$[\text{Co}(\beta\text{-NaphDtc})_2]$	2,58	—	23
	$[\text{Co}(\text{MeThazHDtc})_2]$	2,64	—	32

Дитиокарбамат	Состав комплекса	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б.	$d-d$ -переходы, см^{-1}	Литература
Плоскоквадратные комплексы				
	$[\text{Co}(\text{EtThazHDtc})_2]$	2,50	—	32
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$	$[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]$	2,4	—	16
$(\text{HOCH}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$	$[\text{Co}\{(\text{HOEt})_2\text{Dtc}\}_2]$	2,68	15450, 20320	21
	$[\text{Co}(\text{HmiDtc})_2]$	2,51	15750, 20830, 25000	34
	$[\text{Co}(\text{PipDtc})_2]$	2,00	16000, 20410	24
	$[\text{Co}(2\text{-MePipDtc})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	2,31	15800, 20830, 25000	25
	$[\text{Co}(3\text{-MePipDtc})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	2,16	15800, 20830, 25000	25
	$[\text{Co}(4\text{-MePipDtc})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	2,04	15625, 20830, 25000	25
	$[\text{Co}(4\text{-PhPipDtc})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	2,30	8300, 15700, 20800, 25000	26
	$[\text{Co}(\text{TimDtc})_2]$	2,03	15675, 20410	24
	$[\text{CoPipDtcPipCl}]$	2,25	15385, 17240, 20000	70

Дитиокарбамат	Состав комплекса	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б.	$d-d$ -переходы, см^{-1}	Литература
Плоскоквадратные комплексы				
	$[\text{CoPzDtc}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,49	8700, 15620, 20000, 26660,	44
	$[\text{Co}(4\text{-MePzDtc})_2]$	1,60	15625, 20620, 25000	24
	$[\text{Co}(4\text{-MePzDtcH})_2](\text{ClO}_4)_2$	2,1	15797	40
	$[\text{Co}(4\text{-PhPzDtc})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	2,14	8600, 15700, 20000, 25000	26
	$[\text{Co}(4\text{-PhPzDtc})_2]$	2,41-	5800-6300, 14300-15400	28
	$[\text{Co}(4\text{-PhPzDtcH})_2\text{Cl}_2]$	2,44		
	$[\text{Co}(4\text{-PhPzDtcH})_2\text{Br}_2]$			
	$[\text{Co}_2(\text{HydrDtc})_2]$	2,78	14765	47
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$	$[\text{CoCd}(\text{Et}_2\text{Dtc})_4]$	2,52	10255, 15700	51
	$[\text{CoCd}(\text{PipDtc})_4]$	2,37	10255, 15870	51
Тетраэдрические комплексы				
	$[\text{Co}(\text{AcPzDtc})_2]$	4,39	14500, 21470	30
	$[\text{Co}(\alpha\text{-NaphDtc})_2]$	4,69	14705	22

Дитиокарбамат	Состав комплекса	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б.	$d-d$ -переходы, см^{-1}	Литература
Тетраэдрические комплексы				
	$[\text{Co}(\text{SucDtc})_2]$	3,02	—	33
	$[\text{Co}(\text{PhtDtc})_2]$	3,90	—	33
	$\text{Na}[\text{CoPIDtc}(\text{MeO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,20	15820	41
	$\text{Na}[\text{CoAtDtc}(\text{AcO})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,16	16950	42
	$[\text{Co}(\text{PyrtrioneDtc})_2]$	3,62	12100	31
	$[\text{Co}_2(\text{AmPzDtc})_2]$	4,52	11380, 17460	48
	$[\text{Co}_2(\text{bisPyrtrioneDtc})_2]$	2,71	12200	31

Дитиокарбамат	Состав комплекса	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б.	$d-d$ -переходы, см^{-1}	Литература
Квадратно-пирамидальные комплексы				
	$[\text{Co}_2(4\text{-BnPzDtc})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,09	15600, 24935	37
Октаэдрические комплексы				
	$[\text{Co}_2(4\text{-PhPzDtc})_4]$	2,63	15675, 20875	36
	$[\text{Co}_2(4\text{-NO}_2\text{PhPzDtc})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,80	15600	36
	$[\text{Co}_2(4\text{-FPhPzDtc})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,10	15770	36
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$	$[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2\text{Py}_2]$	4,18	11146, 15552, 20790	55
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$	$[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{Dtc})_2\text{Py}_2]$	4,21	12272, 16474, 22321	55
	$[\text{Co}(\text{CyHDtc})_2\text{PPh}_3]$		15575, 20080	38
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$	$[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2\text{Phen}]$	5,0	8700	54
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$	$[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2\text{bpy}]$	5,1	8750	54
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}^-$	$[\text{Sn}(\text{Tch})_2\{\text{Co}_2(\text{Et}_2\text{Dtc})_4\}]$	4,66	17480, 24540	56

Приложение Б

Таблица Б.1

Межплоскостные расстояния (d , Å) и интенсивности линий (I/I_0 , %) соединений

Соединение	d , (I/I_0)
[Co(Me ₂ Dtc) ₂]	7,35 (100), 6,79 (49), 5,39 (35), 4,91 (23), 4,66 (25), 4,10 (23), 3,96 (24), 3,70 (15), 3,20 (19), 2,84 (11), 2,67 (13), 2,56 (14), 2,35 (15), 2,23 (15)
[Co(Et ₂ Dtc) ₂]	8,10 (100), 6,70 (42), 6,40 (72), 5,23 (14), 4,97 (11), 4,47 (22), 4,14 (34), 3,92 (10), 3,34 (10), 3,25 (13), 2,95 (10), 2,79 (22), 2,69 (13), 2,36 (8), 2,16 (15), 2,10 (7), 2,04 (10), 1,89 (9)
[Co(Pr ₂ Dtc) ₂]	8,65 (100), 7,35 (19), 5,26 (13), 4,91 (22), 4,38 (33), 3,82 (14), 3,32 (11), 2,43 (8)
[Co(Bu ₂ Dtc) ₂]	13,0 (15), 10,5 (100), 8,65 (35), 7,74 (27), 5,89 (17), 5,14 (20), 4,38 (24), 4,26 (17), 4,12 (17), 3,32 (13)
[Co(PipDtc) ₂]	8,02 (100), 5,46 (36), 4,38 (22), 4,03 (11), 2,95 (14)
[Co(HmiDtc) ₂]	9,80 (78), 8,32 (67), 7,61 (45), 6,13 (50), 5,20 (100), 4,81 (72), 4,47 (67)
[Co(Me ₂ Dtc) ₃]	8,64 (7), 7,91 (7), 7,19 (100), 6,86 (42), 6,68 (56), 6,51 (56), 6,24 (29), 6,02 (15), 5,31 (50), 4,89 (19), 4,61 (29), 4,36 (6), 4,07 (29), 3,94 (32), 3,69 (6), 3,20 (6), 2,85 (7), 2,81 (12), 2,69 (7), 2,64 (8), 2,52 (6), 2,34 (6)
[Co(Et ₂ Dtc) ₃]	20,53 (5), 7,97 (83), 6,60 (14), 6,24 (100), 5,16 (12), 4,89 (7), 4,31 (11), 4,04 (40), 4,01 (40), 3,88 (10), 3,12 (6), 2,76 (18), 2,66 (14), 2,15 (11), 2,13 (9)
[Co(Pr ₂ Dtc) ₃]	8,67 (100), 7,36 (52), 5,21 (56), 4,89 (41), 4,47 (41), 4,34 (77), 4,19 (27), 3,82 (35), 3,32 (24), (3,21), (5), 2,48 (9), 2,43 (16), 2,38 (7), 2,32 (11), 2,05 (17), 1,92 (6)

Соединение	$d, (I/I_0)$
[Co(Bu ₂ Dtc) ₃]	10,48 (100), 8,56 (7), 5,10 (6), 4,96 (6), (4,36), (17), 4,14 (12), 3,33 (6)
[Co(Bn ₂ Dtc) ₃]	9,50 (100), 7,74 (32), 6,22 (21), 5,89 (32), 5,26 (48), 5,03 (63), 4,66 (42), 4,38 (13), 4,03 (21), 3,76 (16), 3,47 (15), 3,11 (14)
[Co(PipDtc) ₃]	7,85 (100), 7,24 (19), 5,45 (44), 4,63 (14), 4,36 (53), 4,04 (17), 3,93 (34), 3,62 (5), 2,92 (15), 2,79 (10), 2,24 (6), 2,18 (14), 2,12 (10)
[Co(HmiDtc) ₃]	13,60 (17), 9,70 (74), 8,10 (49), 7,45 (20), 6,90 (21), 6,20 (72), 5,63 (6), 5,18 (100), 4,82 (69), 4,53 (67), 4,14 (13), 3,78 (19), 3,64 (10), 3,43 (8), 3,30 (13), 2,91 (13), 2,73 (10), 2,58 (6), 2,53 (8), 2,42 (7), 2,34 (6), 2,31 (7), 2,24 (8), 2,15 (6)
[Co(MorphDtc) ₃]·CHCl ₃	8,49 (27), 7,91 (97), 7,09 (8), 6,60 (53), 5,72 (9), 5,48 (59), 5,26 (100), 5,03 (21), 4,73 (28), 4,53 (45), 4,41 (21), 4,31 (58), 3,98 (33), 3,79 (6), 3,70 (10), 3,65 (7), 3,20 (5), 3,04 (8), 2,94 (18), 2,76 (12), 2,70 (9), 2,64 (14), 2,53 (10), 2,42 (6), 2,20 (17), 2,01 (5), 1,99 (6)
[Co(EtPhDtc) ₃]	13,33 (18), 10,81 (17), 9,68 (23), 9,01 (5), 7,29 (100), 6,68 (22), 6,34 (10), 5,95 (10), 5,57 (8), 5,42 (9), 5,08 (45), 4,87 (13), 4,45 (22), 4,38 (17), 4,27 (13), 4,04 (18), 3,88 (13), 3,78 (9), 3,27 (9), 3,10 (5), 3,04 (6), 2,94 (6), 2,53 (13), 2,34 (6), 2,24 (6)
[Co(Me ₂ Dtc) ₃]·2I ₂	8,48 (30), 7,61 (15), 7,12 (71), 6,70 (64), 5,44 (77), 4,43 (61), 4,26 (35), 4,14 (42), 4,03 (100), 3,82 (21), 3,70 (67), 3,55 (26), 3,47 (97), 3,34 (19), 3,29 (27), 3,20 (10), 2,97 (11), 2,88 (28), 2,75 (13), 2,72 (20), 2,66 (43), 2,58 (9),

Соединение	$d, (I/I_0)$
	2,53 (11), 2,48 (19), 2,34 (43), 2,25 (10), 2,15 (26), 2,05 (28), 1,99 (12), 1,97 (15), 1,89 (12), 1,83 (18), 1,75 (18), 1,72 (23), 1,68 (15)
Me ₄ Ditt[CoCl ₄]	9,51 (27), 7,40 (85), 7,09 (100), 6,35 (44), 6,20 (51), 5,69 (12), 4,94 (23), 4,74 (28), 4,38 (8,5), 4,14 (94), 3,98 (39), 3,74 (37), 3,60 (34), 3,54 (40), 3,26 (77), 3,22 (65), 3,11 (29), 2,89 (21), 2,83 (28), 2,76 (27), 2,69 (46), 2,57 (6), 2,46 (20), 2,34 (13), 2,25 (18), 2,06 (13)
Me ₄ Ditt[CoBr ₄]	7,56 (52), 7,33 (64), 6,51 (93), 6,35 (74), 5,85 (13), 5,06 (19), 4,87 (18), 4,27 (24), 4,24 (27), 4,07 (30), 3,82 (60), 3,64 (46), 3,35 (100), 3,17 (34), 3,11 (36), 2,99 (28), 2,92 (38), 2,84 (29), 2,76 (53), 2,64 (12), 2,56 (13), 2,51 (12), 2,42 (12), 2,33 (13)
Et ₄ Ditt[CoCl ₄]	9,78 (15), 8,16 (85), 7,67 (90), 6,86 (50), 6,34 (21), 5,92 (17), 5,41 (6), 5,03 (37), 4,82 (29), 4,71 (27), 4,49 (100), 4,10 (24), 3,79 (55), 3,54 (22), 3,50 (20), 3,41 (96), 3,38 (97), 3,12 (26), 2,95 (55), 2,88 (31), 2,83 (54), 2,75 (16), 2,70 (41), 2,52 (14), 2,45 (15), 2,40 (19), 2,26 (13), 2,23 (17), 2,17 (17), 2,15 (14), 2,13 (15), 2,06 (9), 1,97 (10), 1,95 (23)
Pip ₂ Ditt[CoCl ₄]	10,81 (65), 8,03 (63), 7,29 (33), 6,99 (22), 6,64 (7), 5,42 (26), 5,06 (34), 4,92 (24), 4,59 (5), 4,32 (9), 4,17 (100), 3,85 (9), 3,65 (24), 3,48 (7), 3,37 (31), 3,33 (28), 3,29 (34), 3,15 (11), 3,08 (7), 3,01 (17), 2,89 (12), 2,76 (18), 2,64 (14), 2,56 (13), 2,44 (5), 2,41 (7), 2,32 (5), 2,29 (7), 2,27 (7), 2,22 (5), 2,16 (5), 2,11 (5), 2,07 (9), 1,98 (6), 1,96 (6), 1,92 (5), 1,84 (5)
Pip ₂ Ditt[CoBr ₄]	10,92 (57), 8,09 (62), 7,51 (90), 7,14 (72), 5,75 (10), 5,48

Соединение	$d, (I/I_0)$
	(25), 5,21 (17), 4,98 (7), 4,84 (22), 4,25 (62), 3,90 (49), 3,74 (45), 3,65 (48), 3,55 (22), 3,39 (100), 3,27 (42), 3,16 (33), 3,09 (34), 2,91 (28), 2,83 (35), 2,75 (14), 2,72 (31), 2,67 (19), 2,62 (25), 2,51 (14), 2,46 (17), 2,42 (11), 2,31 (9), 2,28 (10), 2,25 (6), 2,23 (6), 2,21 (9), 2,16 (9), 2,13 (11), 2,10 (8), 2,02 (19), 1,96 (10), 1,93 (6), 1,88 (13), 1,86 (12), 1,83 (10), 1,82 (11), 1,79 (12), 1,78 (11), 1,76 (8), 1,74 (5), 1,69 (8), 1,66 (6)
Hmi ₂ Ditt[CoCl ₄]	11,67 (13), 10,70 (100), 9,69 (15), 8,93 (34), 8,36 (26), 7,91 (20), 7,19 (29), 7,03 (30), 6,86 (30), 6,60 (29), 5,79 (13), 5,57 (29), 5,40 (19), 5,21 (14), 5,03 (47), 4,76 (78), 4,51 (37), 4,32 (12), 4,22 (37), 4,10 (59), 3,96 (20), 3,86 (52), 3,60 (34), 3,53 (67), 3,44 (24), 3,31 (61), 3,14 (22), 3,04 (22), 2,97 (34), 2,90 (22), 2,83 (19), 2,77 (8), 2,68 (38), 2,57 (27), 2,52 (13), 2,49 (16), 2,42 (8), 2,35 (17), 2,30 (6), 2,27 (10), 2,25 (6), 2,18 (17), 2,06 (12), 2,02 (13), 1,98 (13), 1,96 (19), 1,91 (8), 1,85 (5), 1,80 (9), 1,76 (7), 1,72 (6), 1,69 (6), 1,66 (5), 1,63 (6)
Hmi ₂ Ditt[CoBr ₄]	12,22 (23), 10,92 (46), 9,88 (17), 9,01 (15), 8,42 (13), 8,15 (31), 7,29 (100), 6,72 (33), 6,02 (8), 5,72 (33), 5,48 (13), 5,26 (9), 5,13 (26), 4,84 (42), 4,61 (15), 4,36 (22), 4,24 (21), 4,17 (50), 4,07 (45), 3,91 (29), 3,74 (25), 3,65 (59), 3,59 (49), 3,50 (65), 3,41 (30), 3,35 (15), 3,31 (57), 3,25 (36), 3,07 (75), 3,00 (49), 2,94 (23), 2,87 (25), 2,83 (23), 2,75 (67), 2,66 (14), 2,61 (20), 2,56 (14), 2,50 (11), 2,43 (13), 2,38 (9), 2,35 (6), 2,30 (9), 2,25 (17), 2,20 (15), 2,11 (11), 2,09 (21), 2,05 (11), 2,01 (25), 1,99 (17), 1,95 (12), 1,87 (31), 1,82 (20), 1,80 (11), 1,76 (8), 1,75 (19), 1,72

Соединение	$d, (I/I_0)$
	(12), 1,71 (7), 1,68 (14), 1,66 (10), 1,59 (5)
Morph ₂ Ditt[CoCl ₄]	10,27 (23), 8,78 (30), 7,56 (21), 7,14 (11), 6,35 (62), 5,95 (8), 5,49 (78), 5,13 (56), 4,89 (10), 4,63 (24), 4,49 (27), 4,39 (34), 4,29 (100), 4,18 (65), 3,99 (58), 3,78 (70), 3,52 (25), 3,46 (24), 3,42 (34), 3,35 (94), 3,27 (68), 3,13 (76), 2,98 (9), 2,89 (60), 2,83 (57), 2,77 (28), 2,64 (24), 2,54 (30), 2,44 (40), 2,36 (9), 2,25 (18), 2,22 (21), 2,14 (15), 2,09 (20), 2,03 (12), 2,00 (15), 1,98 (10), 1,96 (7), 1,89 (18), 1,84 (24), 1,77 (11), 1,73 (10), 1,70 (12), 1,67 (9), 1,65 (7)
Morph ₂ Ditt[CoBr ₄]	10,59 (15), 8,78 (15), 7,67 (43), 7,29 (49), 6,86 (10), 6,43 (54), 5,66 (36), 5,23 (33), 4,94 (9), 4,78 (14), 4,65 (20), 4,36 (54), 4,22 (40), 4,12 (64), 3,92 (36), 3,82 (35), 3,54 (78), 3,48 (100), 3,34 (49), 3,22 (84), 3,12 (15), 3,04 (22), 2,94 (72), 2,91 (85), 2,86 (54), 2,80 (16), 2,74 (31), 2,66 (37), 2,62 (24), 2,59 (21), 2,56 (27), 2,51 (32), 2,45 (28), 2,33 (19), 2,25 (6), 2,21 (21), 2,17 (19), 2,14 (9), 2,11 (19), 2,08 (80), 2,02 (13), 1,96 (16), 1,94 (20), 1,91 (20), 1,89 (30), 1,84 (21), 1,80 (11), 1,78 (19), 1,70 (16), 1,68 (18), 1,65 (8), 1,62 (6), 1,58 (6)
Me ₂ Tmi[I ₃]	6,90 (18), 5,89 (36), 5,46 (21), 4,26 (100), 4,03 (39), 3,61 (58), 3,42 (90), 3,09 (86), 3,01 (26), 2,85 (26), 2,66 (14), 2,38 (36), 2,29 (33), 2,21 (19), 2,15 (15), 2,08 (14), 2,00 (13), 1,88 (8), 1,78 (13), 1,70 (10)
[Co(Me ₂ Dtc) ₃] \cdot I ₂	8,17 (27), 7,61 (100), 6,79 (67), 6,13 (45), 5,68 (20), 5,02 (17), 4,66 (79), 4,43 (27), 4,10 (38), 3,79 (28), 3,44 (20), 3,37 (20), 2,97 (14), 2,86 (27), 2,63 (17), 2,56 (19), 2,52 (18), 2,37 (16), 2,22 (16), 1,99 (22)

Соединение	$d, (I/I_0)$
[Co(Me ₂ Dtc) ₄](NCS) ₂	9,40 (44), 7,00 (23), 5,74 (18), 5,46 (19), 5,02 (16), 4,50 (25), 3,80 (15), 3,52 (100), 3,29 (24), 3,18 (16), 3,05 (18), 2,63 (10), 2,22 (11)

Таблица Б.2

Координаты и параметры тепловых колебаний ($U_{\text{эКВ}} \cdot 10^3, \text{\AA}^2$) неводородных атомов в структуре [Co(Me₂Dtc)₃]

Атом	x	y	z	$U_{\text{эКВ}}$
Co	0,5150(1)	0,2739(1)	0,2646(1)	40(0)
S(11)	0,5915(1)	0,3089(1)	0,0604(2)	54(1)
S(12)	0,3881(1)	0,2996(1)	0,1255(2)	50(1)
N(11)	0,4567(2)	0,3272(3)	-0,1341(3)	57(1)
C(11)	0,4753(7)	0,3147(7)	-0,0023(10)	45(4)
C(12)	0,5373(5)	0,3419(6)	-0,2333(7)	76(3)
C(13)	0,3561(6)	0,3270(7)	-0,1823(8)	74(3)
S(21)	0,4138(1)	0,2141(1)	0,4427(2)	50(1)
S(22)	0,4838(1)	0,1104(1)	0,2300(2)	50(1)
N(21)	0,3675(3)	0,0178(3)	0,4308(2)	55(1)
C(21)	0,4140(7)	0,1015(7)	0,3764(10)	43(3)
C(22)	0,3119(4)	0,0156(4)	0,5578(5)	79(2)
C(23)	0,3721(4)	-0,0742(4)	0,3691(6)	73(2)
S(31)	0,6617(1)	0,2798(1)	0,3794(1)	49(0)
S(32)	0,5513(1)	0,4273(1)	0,3474(1)	54(0)
N(31)	0,7228(3)	0,4564(3)	0,4938(4)	55(1)
C(31)	0,6562(3)	0,3973(3)	0,4184(4)	46(1)
C(32)	0,8111(4)	0,4246(5)	0,5486(6)	77(2)
C(33)	0,7127(5)	0,5555(4)	0,5243(7)	77(2)

Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc}_2)_3]$

Связь	d	Связь	d
Co–S(11)	2,261(2)	C(21)–N(21)	1,328(10)
Co–S(12)	2,280(2)	N(21)–C(22)	1,451(6)
S(11)–C(11)	1,710(10)	N(21)–C(23)	1,436(7)
S(12)–C(11)	1,706(10)	Co–S(31)	2,275(1)
C(11)–N(11)	1,333(11)	Co–S(32)	2,258(1)
N(11)–C(12)	1,448(8)	S(31)–C(31)	1,706(4)
N(11)–C(13)	1,445(9)	S(32)–C(31)	1,711(4)
Co–S(21)	2,274(2)	C(31)–N(31)	1,323(5)
Co–S(22)	2,271(2)	N(31)–C(32)	1,462(7)
S(21)–C(21)	1,708(10)	N(31)–C(33)	1,453(7)
S(22)–C(21)	1,709(10)		
Угол	ω	Угол	ω
S(11)–Co–S(12)	76,5(1)	C(11)–N(11)–C(12)	120,7(6)
S(11)–Co–S(22)	94,2(1)	C(11)–N(11)–C(13)	121,3(6)
S(11)–Co–S(21)	167,3(1)	C(12)–N(11)–C(13)	118,0(5)
S(11)–Co–S(31)	93,9(1)	Co–S(21)–C(21)	86,4(3)
S(12)–Co–S(22)	94,3(1)	Co–S(22)–C(21)	86,5(3)
S(12)–Co–S(21)	95,6(1)	S(21)–C(21)–S(22)	110,7(5)
S(12)–Co–S(31)	166,7(1)	S(21)–C(21)–N(21)	125,2(7)
S(12)–Co–S(32)	95,3(1)	S(22)–C(21)–N(21)	124,1(7)
S(22)–Co–S(21)	76,4(1)	C(21)–N(21)–C(22)	121,1(6)
S(22)–Co–S(31)	95,5(1)	C(21)–N(21)–C(23)	121,7(5)
S(22)–Co–S(32)	167,3(1)	C(22)–N(21)–C(23)	117,2(4)
S(21)–Co–S(31)	95,4(1)	Co–S(31)–C(31)	86,5(1)
S(21)–Co–S(32)	94,1(1)	Co–S(32)–C(31)	87,0(1)
S(31)–Co–S(32)	76,4(1)	S(31)–C(31)–S(32)	110,1(2)

Угол	ω	Угол	ω
S(32)–Co–S(11)	96,1(1)	S(31)–C(31)–N(31)	125,0(3)
Co–S(11)–C(11)	86,5(3)	S(32)–C(31)–N(31)	124,8(3)
S(11)–C(11)–S(12)	110,8(6)	C(31)–N(31)–C(33)	120,8(4)
Co–S(12)–C(11)	86,0(4)	C(31)–N(31)–C(32)	122,1(4)
S(11)–C(11)–N(11)	123,7(7)	C(32)–N(31)–C(33)	117,1(4)
S(12)–C(11)–N(11)	125,5(7)		

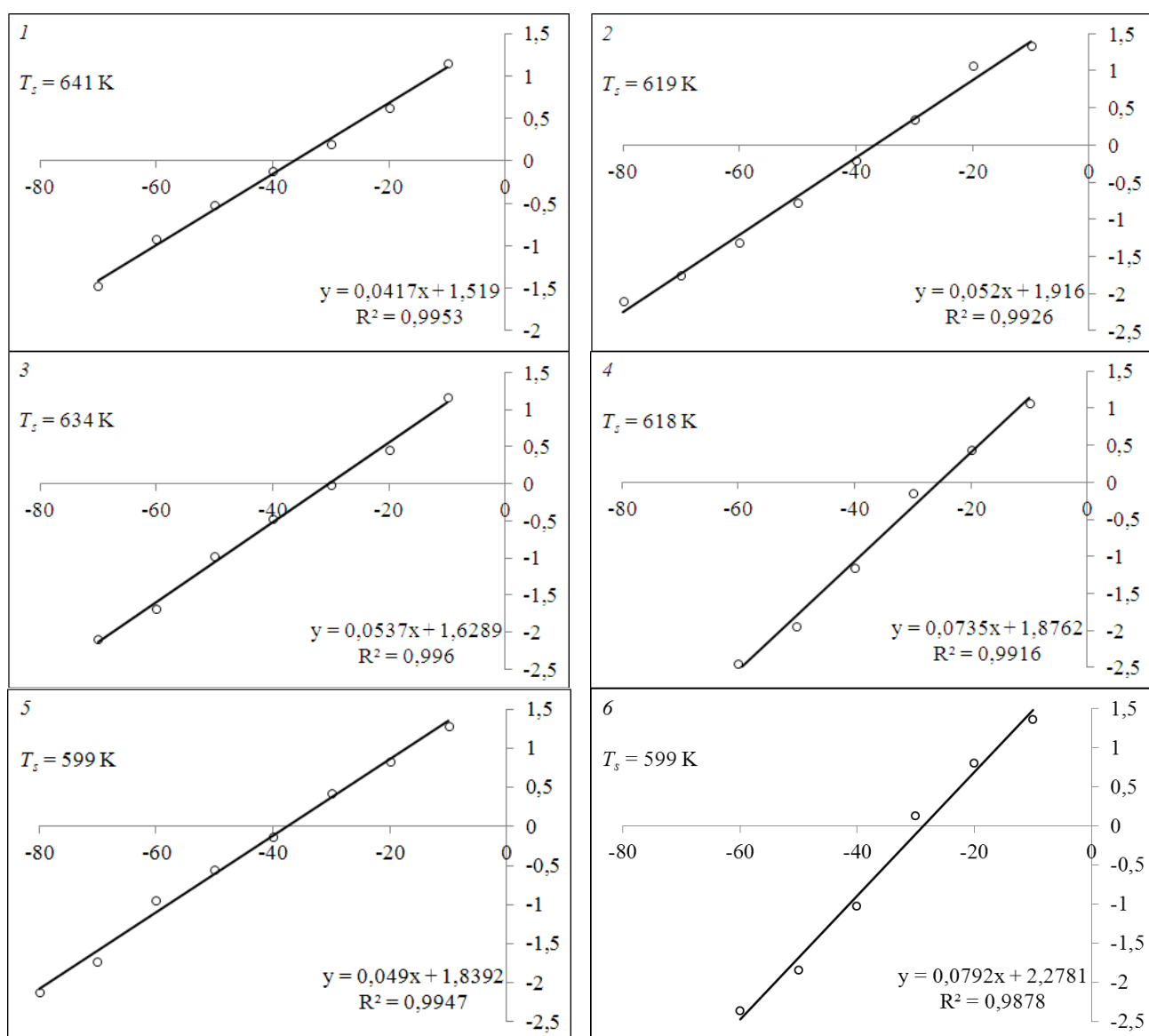


Рис. Б.1. Зависимости $\ln \ln \frac{W_0 - W_t}{W - W_t}$ от θ для первых стадий термического разложения дитиокарбаматов кобальта(II): $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_2]$ (1), $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]$ (2), $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Dtc})_2]$ (3), $[\text{Co}(\text{Bu}_2\text{Dtc})_2]$ (4), $[\text{Co}(\text{PipDtc})_2]$ (5), $[\text{Co}(\text{MorphDtc})_2]$ (6)

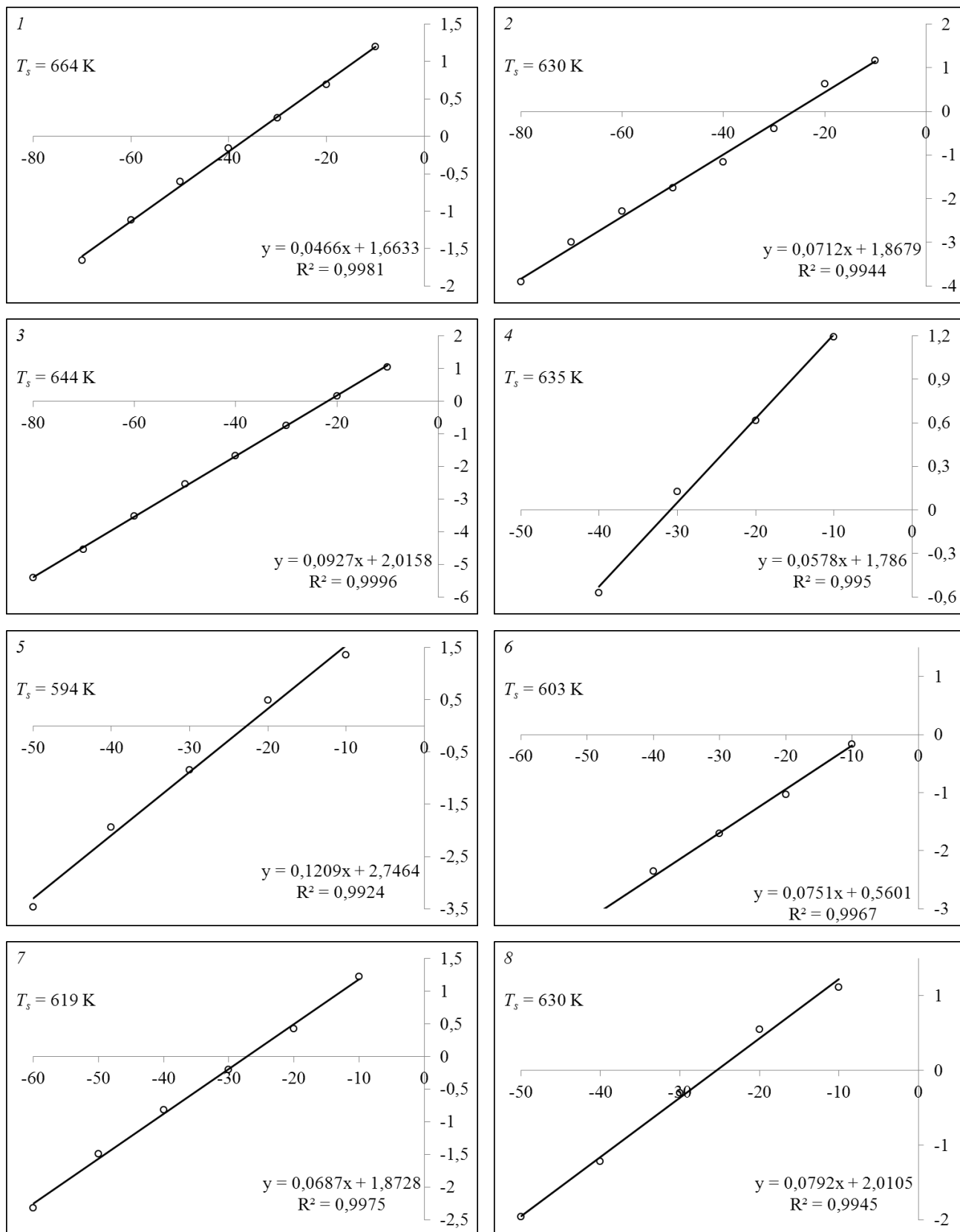


Рис. Б.2. Зависимости $\ln \ln \frac{w_0 - w_t}{w - w_t}$ от θ для первых стадий термического разложения дитиокарбаматов кобальта(III): $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Dtc})_3]$ (1), $[\text{Co}(\text{Et}_2\text{Dtc})_3]$ (2), $[\text{Co}(\text{Pr}_2\text{Dtc})_3]$ (3), $[\text{Co}(\text{PipDtc})_3]$ (4), $[\text{Co}(\text{HmiDtc})_3]$ (5), $[\text{Co}(\text{MorphDtc})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (6), $[\text{Co}(\text{Cy}_2\text{Dtc})_3]$ (7), $[\text{Co}(\text{EtPhDtc})_3]$ (8)

Координаты атомов и эквивалентные изотропные температурные факторы ($U_{\text{экв}}$, Å²) в структуре [Co(Me₂Dtc)₃]·2I₂

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
I(1)	0,6192(1)	0,1852(1)	0,7355(1)	22(1)
I(2)	0,6206(1)	−0,0166(1)	0,5492(1)	37(1)
Co(1)	1,0000	0,471(1)	0,7500	11(1)
S(1)	1,1089(1)	0,0235(1)	0,6538(1)	15(1)
S(2)	0,8833(1)	−0,0653(1)	0,6686(1)	17(1)
S(3)	0,8833(1)	0,1754(1)	0,6910(1)	13(1)
N(1)	1,0054(3)	−0,1257(2)	0,5577(2)	20(1)
N(2)	1,0000	0,3413(3)	0,7500	18(1)
C(1)	0,9995(3)	−0,0653(2)	0,6154(2)	17(1)
C(2)	1,1156(4)	−0,1286(3)	0,5240(2)	27(1)
C(3)	0,9086(4)	−0,2008(3)	0,5307(2)	30(1)
C(4)	1,0000	0,2464(3)	0,7500	14(1)
C(5)	0,8923(4)	0,3962(3)	0,7025(3)	28(1)
H(2)	1,1660(50)	−0,0690(40)	0,5380(30)	25(11)
H(3)	1,1690(60)	−0,1780(40)	0,5500(30)	36(13)
H(4)	0,8510(70)	−0,2010(50)	0,5640(40)	40(15)
H(5)	0,9600(80)	−0,2660(60)	0,5340(50)	90(20)
H(6)	0,8520(60)	−0,1900(40)	0,4720(30)	43(16)
H(7)	0,8780(60)	0,4470(60)	0,7210(40)	70(20)
H(8)	0,9010(80)	0,4080(70)	0,6440(50)	100(30)
H(9)	0,8030(40)	0,3630(30)	0,7050(20)	17(9)

Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре

Связь	d	Связь	d
I(1)–I(1)#1	2,7540(6)	S(3)–C(4)	1,722(3)
I(2)–I(2)#2	2,7784(7)	N(1)–C(1)	1,310(4)
Co(1)–S(2)	2,2600(8)	N(1)–C(2)	1,453(5)
Co(1)–S(3)	2,2714(8)	N(1)–C(3)	1,470(5)
Co(1)–S(1)	2,2786(8)	N(2)–C(4)	1,317(5)
S(1)–C(1)	1,725(3)	N(2)–C(5)	1,462(4)
S(2)–C(1)	1,731(3)		
Угол	ω	Угол	ω
S(2)–Co(1)–S(2)#3	92,71(5)	C(4)–S(3)–Co(1)	86,5(1)
S(2)–Co(1)–S(1)	76,49(3)	N(1)–C(1)–S(1)	126,0(3)
S(2)–Co(1)–S(3)#3	168,83(3)	N(1)–C(1)–S(2)	125,2(3)
S(2)#3–Co(1)–S(1)	92,01(3)	S(1)–C(1)–S(2)	108,8(2)
S(2)–Co(1)–S(3)	95,76(3)	N(2)–C(4)–S(3)	124,9(1)
S(3)#3–Co(1)–S(3)	76,86(4)	S(3)–C(4)–S(3)#3	110,2(2)
S(3)–Co(1)–S(1)#3	95,90(3)	C(1)–N(1)–C(2)	121,1(3)
S(1)–Co(1)–S(1)#3	163,46(5)	C(1)–N(1)–C(3)	121,7(3)
S(3)–Co(1)–S(1)	97,04(3)	C(2)–N(1)–C(3)	116,8(3)
C(1)–S(1)–Co(1)	87,0(1)	C(4)–N(2)–C(5)	121,4(2)
C(1)–S(2)–Co(1)	87,4(1)	C(5)#3–N(2)–C(5)	117,2(4)

Симметрические преобразования: #1 $-x + 1, y, -z + 3/2$; #2 $-x + 1, -y, -z + 1$; #3 $-x + 2, y, -z + 3/2$.

Магнитные свойства соединений $(RR')_2Ditt[CoX_4]$

Соединение	T, К	$\chi_g \cdot 10^6$, см ³ ·г ⁻¹	$\chi_M \cdot 10^3$, см ³ ·моль ⁻¹	$\chi_M' \cdot 10^3$, см ³ ·моль ⁻¹	$\mu_{эфф}$, М.Б.
Me ₄ Ditt[CoCl ₄]	296	22,53	9,94	10,20	4,91
	269	24,74	10,91	11,17	4,90
	226	29,16	12,86	13,12	4,87
	198	32,64	14,39	14,66	4,82
	173	37,34	16,47	16,73	4,81
	140	46,20	20,38	20,64	4,81
Me ₄ Ditt[CoBr ₄]	300	15,40	9,53	9,83	4,86
	265	17,22	10,66	10,95	4,82
	228	20,11	12,45	12,75	4,82
	177	25,86	16,01	16,31	4,80
	126,5	35,74	22,12	23,04	4,83
Et ₄ Ditt[CoCl ₄]	299	19,67	9,78	10,09	4,91
	256,5	22,80	11,34	11,64	4,89
	217	26,93	13,39	13,70	4,88
	170,5	33,57	16,69	17,00	4,82
	140,5	40,31	20,05	20,35	4,78
	106	54,49	27,10	27,40	4,82
Et ₄ Ditt[CoBr ₄]	299	14,38	9,71	10,05	4,90
	268,5	15,91	10,74	11,09	4,88
	227	18,72	12,64	12,98	4,86
	189,5	22,52	15,20	15,55	4,86
	162	25,95	17,52	17,86	4,81
	140	29,62	20,00	20,34	4,77
	112	38,50	25,99	26,34	4,86
Cy ₄ Ditt[CoCl ₄]	296	13,21	9,43	9,90	4,84

Продолжение табл. Б.6

Соединение	T, K	$\chi_g \cdot 10^6$, см ³ ·г ⁻¹	$\chi_M \cdot 10^3$, см ³ ·моль ⁻¹	$\chi_M' \cdot 10^3$, см ³ ·моль ⁻¹	$\mu_{эфф}$, М.Б.
Cy ₄ Ditt[CoBr ₄]	296	10,20	9,09	9,60	4,77
Pip ₂ Ditt[CoCl ₄]	296	17,32	9,03	9,34	4,70
	246	21,28	11,09	11,41	4,74
	206	24,94	13,00	13,31	4,68
	188	27,04	14,10	14,41	4,66
	157	32,05	16,71	17,02	4,62
Pip ₂ Ditt[CoBr ₄]	296	12,75	8,91	9,27	4,69
	265,5	14,51	10,14	10,50	4,72
	241	15,74	11,00	11,36	4,68
	207	18,05	12,62	12,97	4,64
	173,5	21,41	14,97	15,32	4,61
	143	25,99	18,17	18,53	4,60
	116	31,46	21,99	22,35	4,55
Hmi ₂ Ditt[CoCl ₄]	296	16,77	9,21	9,55	4,76
	266,5	18,96	10,42	10,76	4,79
	223	22,37	12,29	12,63	4,75
	197	25,08	13,78	14,12	4,72
	165	29,14	16,01	16,35	4,65
	131,5	36,52	20,06	20,40	4,63
Hmi ₂ Ditt[CoBr ₄]	295	12,02	8,74	9,12	4,64
	271,5	13,23	9,62	10,00	4,66
	241	14,48	10,53	10,91	4,59
	196,5	17,38	12,64	13,02	4,52
	163	20,59	14,97	15,35	4,47
	129	25,40	18,47	18,85	4,41
Morph ₂ Ditt[CoCl ₄]	295	17,56	9,22	9,52	4,74

Продолжение табл. Б.6

Соединение	T, K	$\chi_g \cdot 10^6$, см ³ ·г ⁻¹	$\chi_M \cdot 10^3$, см ³ ·моль ⁻¹	$\chi_M' \cdot 10^3$, см ³ ·моль ⁻¹	$\mu_{эфф}$, М.Б.
	279	18,71	9,83	10,13	4,75
	256	19,85	10,43	10,73	4,69
	238,5	21,16	11,11	14,42	4,67
	212	23,48	12,33	12,63	4,63
	178,5	27,35	14,37	14,67	4,58
Morph ₂ Ditt[CoBr ₄]	295	13,67	9,61	9,95	4,85
	280	14,82	10,42	10,76	4,91
	231	17,06	11,99	12,34	4,77
	199	19,71	13,86	14,20	4,75
	165	23,15	16,28	16,62	4,68
	134,5	28,15	19,79	20,13	4,65

Таблица Б.7

Координаты атомов и эквивалентные изотропные температурные факторы ($U_{экр}$, Å²) в структуре [Co(Me₂Dtc)₃]·I₂

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{экр}$
I(1)	0,3922(1)	0,8524(1)	0,4271(1)	64(1)
Co(1)	0,2362(1)	1,3263(1)	0,2242(1)	32(1)
S(4)	0,1296(2)	1,1945(2)	0,3517(1)	39(1)
S(6)	0,3812(2)	1,1927(2)	0,1804(1)	44(1)
S(2)	0,2934(2)	1,4548(2)	0,0882(1)	44(1)
S(3)	−0,0019(2)	1,1132(2)	0,1278(1)	40(1)
S(5)	0,4763(2)	1,4872(2)	0,3388(1)	39(1)
S(1)	0,1376(2)	1,5073(2)	0,2620(1)	39(1)
N(2)	−0,1555(5)	0,9353(5)	0,2631(4)	45(1)
N(3)	0,6658(6)	1,3428(6)	0,3195(4)	45(1)

Продолжение табл. Б.7

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв}
C(4)	–0,0303(6)	1,0603(6)	0,2484(4)	33(1)
N(1)	0,1800(6)	1,6736(6)	0,1080(5)	54(1)
C(7)	0,5298(6)	1,3410(6)	0,2840(5)	38(1)
C(6)	–0,1660(13)	0,9024(12)	0,3708(9)	66(2)
C(9)	0,7868(8)	1,4748(10)	0,4118(6)	57(2)
C(1)	0,2018(6)	1,5635(6)	0,1463(5)	40(1)
C(8)	0,7002(9)	1,2098(9)	0,2736(7)	61(2)
C(5)	–0,2912(9)	0,8295(10)	0,1716(8)	71(2)
C(3)	0,0904(12)	1,7525(10)	0,1571(9)	70(2)
C(2)	0,2404(15)	1,7155(14)	0,0105(10)	73(3)

Таблица Б.8

Длины связей (*d*, Å) и валентные углы (ω , град) в структуре
[Co(Me₂Dtc)₃]·I₂

СВЯЗЬ	<i>d</i>	СВЯЗЬ	<i>d</i>
I(1)–I(1)#1	2,7778(12)	S(5)–C(7)	1,714(5)
Co(1)–S(5)	2,2655(16)	S(1)–C(1)	1,719(6)
Co(1)–S(6)	2,2662(15)	N(2)–C(4)	1,317(7)
Co(1)–S(4)	2,2683(14)	N(2)–C(6)	1,460(11)
Co(1)–S(2)	2,2742(15)	N(2)–C(5)	1,471(9)
Co(1)–S(1)	2,2784(14)	N(3)–C(7)	1,320(7)
Co(1)–S(3)	2,2852(16)	N(3)–C(8)	1,458(8)
S(4)–C(4)	1,715(5)	N(3)–C(9)	1,477(9)
S(6)–C(7)	1,704(6)	N(1)–C(1)	1,328(7)
S(2)–C(1)	1,707(6)	N(1)–C(2)	1,452(12)
S(3)–C(4)	1,706(5)	N(1)–C(3)	1,449(11)
S(5)–Co(1)–S(6)	76,54(5)	C(1)–S(1)–Co(1)	86,72(19)
S(5)–Co(1)–S(4)	92,56(6)	C(4)–N(2)–C(6)	121,1(6)

Угол	ω	Угол	ω
S(6)–Co(1)–S(4)	94,38(6)	C(4)–N(2)–C(5)	120,3(6)
S(5)–Co(1)–S(2)	96,41(6)	C(6)–N(2)–C(5)	118,6(6)
S(6)–Co(1)–S(2)	94,72(6)	C(7)–N(3)–C(8)	121,6(5)
S(4)–Co(1)–S(2)	168,48(6)	C(7)–N(3)–C(9)	121,7(5)
S(5)–Co(1)–S(1)	95,70(5)	C(8)–N(3)–C(9)	116,6(5)
S(6)–Co(1)–S(1)	167,44(6)	N(2)–C(4)–S(3)	126,2(4)
S(4)–Co(1)–S(1)	95,84(6)	N(2)–C(4)–S(4)	123,4(4)
S(2)–Co(1)–S(1)	76,13(5)	S(3)–C(4)–S(4)	110,4(3)
S(5)–Co(1)–S(3)	164,96(6)	C(1)–N(1)–C(2)	120,6(7)
S(6)–Co(1)–S(3)	94,15(6)	C(1)–N(1)–C(3)	122,6(6)
S(4)–Co(1)–S(3)	76,19(5)	C(2)–N(1)–C(3)	116,7(7)
S(2)–Co(1)–S(3)	96,11(6)	N(3)–C(7)–S(6)	125,4(4)
S(1)–Co(1)–S(3)	95,36(5)	N(3)–C(7)–S(5)	124,2(4)
C(4)–S(4)–Co(1)	86,86(18)	S(6)–C(7)–S(5)	110,4(3)
C(7)–S(6)–Co(1)	86,51(18)	N(1)–C(1)–S(2)	125,7(5)
C(1)–S(2)–Co(1)	87,13(19)	N(1)–C(1)–S(1)	124,3(5)
C(4)–S(3)–Co(1)	86,54(17)	S(2)–C(1)–S(1)	110,0(3)
C(7)–S(5)–Co(1)	86,3(2)		

Симметрические преобразования: #1 $-x + 1, -y + 2, -z + 1$.