

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:546.562:547.496.2

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ БРОМИДА МЕДИ(II) С N-ДИЗАМЕЩЕННЫМИ
ТИОКАРБАМОИЛ-N'-ЦИКЛОГЕКСИЛСУЛЬФЕНАМИДАМИ

© 2019 г. Г. Н. Масановец¹, Н. В. Хитрич¹, *, И. И. Сейфуллина¹, Л. С. Скороход¹,
Н. В. Шматкова¹, Н. Н. Ефимов², Е. А. Уголкина², В. Г. Власенко³, А. Л. Тригуб⁴, В. В. Минин²

¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082 Украина

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

³Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет,
пр-т Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*E-mail: khitrch@ukr.net

Поступила в редакцию 10.04.2019 г.

После доработки 24.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Взаимодействием эквимольных количеств CuBr_2 в метаноле и $\text{RRN}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$ (L) в диэтиловом эфире получены комплексы $[\text{CuLBr}_2]$, где $\text{RR} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$. Соединения исследованы методами элементного анализа, ИК-, ЭПР, рентгеновской спектроскопии поглощения, электронной спектроскопии, кондуктометрии, магнетохимии и дериватографии. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в комплексах лиганды координированы к меди(II) бидентатно через атомы тионной серы и сульфенамидного азота. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения меди(II) определены из анализа EXAFS рентгеновских Cu и Br K-краев поглощения. Длины связей Cu–N, Cu–S и Cu–Br лежат в пределах 2.06–2.08, 2.24–2.49 и 2.33–2.38 Å соответственно. Спектры ЭПР комплексов в растворе ДМФА при 293 К описываются изотропным спиновым гамильтонианом со спином $S = 1/2$, включающим сверхтонкое взаимодействие с ядерным спином центрального атома меди и дополнительное сверхтонкое взаимодействие с ядерными спинами двух эквивалентных атомов брома и одного атома азота.

Ключевые слова: комплекс меди(II), тиокарбамоилсульфенамид, ЭПР, EXAFS

DOI: 10.1134/S0044457X19110138

ВВЕДЕНИЕ

Высокая реакционная способность и склонность к хелатообразованию тиокарбамоилсульфенамидов $\text{RRNC}(=\text{S})\text{S}-\text{NR}'\text{R}'$ (L) обусловлены наличием в их молекулах лабильной связи S–N, относительно легко расщепляющейся под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, а также атомов тионной серы и сульфенамидного азота, обладающих донорными свойствами. Следует отметить, что среди различных производных дитиокарбамовой кислоты $\text{RRNC}(=\text{S})\text{S}-\text{H}$ тиокарбамоилсульфенамиды наименее изучены, вероятно, из-за их нестабильности, связанной с особенностью строения сульфенамидной группы. К настоящему времени на их основе нами впервые получено около 50 различных координационных соединений, состав и строение которых зависят от условий синтеза, природы металла-комплексообразователя, аниона его соли и заместителей в молекулах тиокарбамоилсульфенамидов [1]. Установлено, что в результате

реакции между MX_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$; $\text{M} = \text{Cu}, \text{X} = \text{Cl}$) и тиокарбамоилсульфенамидами ($\text{RR} = \text{R}'\text{R}' = (\text{CH}_3)_2$; $\text{RR} = (\text{CH}_3)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$, $\text{R}'\text{R}' = (\text{CH}_2)_5$) в смешанных органических растворителях образуются координационные соединения $[\text{MLX}_2]$ [2–8] либо $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2$ [8], а в случае 1,4-пиперазин-бис(карботиосульфендиэтиламида) – биядерные $[\text{M}_2\text{LX}_4]$ [8–10]. Во всех этих соединениях лиганды координированы к ионам металлов бидентатно через атомы тионной серы и сульфенамидного азота с образованием пятичленных хелатных металлоциклов. Были синтезированы также димеры $[\text{Zn}_2\text{L}_2\text{X}_4]$ ($\text{RR} = \text{R}'\text{R}' = (\text{CH}_3)_2$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с мостиковыми атомами галогенов и монодентатной координацией L через тионный атом серы [11]. Следует отметить, что полученные соединения представляют не только научный, но и практический интерес как полифункциональные химикаты-добавки для переработки высоко-

молекулярных соединений (ускорители вулканизации резиновых смесей, промоторы адгезии резин к металлокорду [4], первичные и вспомогательные сиккативы [2], активаторы полимеризации виниловых мономеров [12]), а также как модификаторы активности различных ферментов [13, 14]. Показано, что комплексы Co(II) с тиокарбамоилсульфенамидами проявляют высокую каталазную активность [9, 15].

Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена синтезу, изучению состава, строения и свойств комплексов CuBr₂ с N,N-диэтил-, N-пентаметил- и N-оксидиэтилентиокарбамоил-N'-циклогексилсульфенамидами. Такой выбор комплексообразователя и лигандных систем сделан в связи с отсутствием в литературе сведений о комплексах CuBr₂ с тиокарбамоилсульфенамидами, в которых атом сульфенамидного азота, обычно участвующий в координации, не полностью замещен, а также перспективой создания новых эффекторов ферментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-диэтил- (L¹), N-пентаметил- (L²) и N-оксидиэтилентиокарбамоил-N'-циклогексилсульфенамиды (L³) получали окислительной конденсацией соответствующих дитиокарбаматов натрия и циклогексиламина с использованием в качестве окислителя иода [16].

Синтез комплексов [CuLBr₂], L = L¹ (I), L² (II), L³ (III). К раствору, содержащему 0.005 моля соответствующего L в 25 мл диэтилового эфира, при интенсивном перемешивании добавляли по каплям раствор CuBr₂ (0.005 моля) в 10 мл метанола. Образовавшиеся мелкокристаллические осадки комплексов I–III отфильтровывали, промывали метанолом, диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме.

Комплекс I – красно-коричневые кристаллы. Выход 76%.

	Br	Cu	N	S
Найдено, %:	34.41;	13.44;	6.11;	13.84.
Для C ₁₁ H ₂₂ Br ₂ CuN ₂ S ₂				
вычислено, %:	34.02;	13.53;	5.96;	13.65.

Электронный спектр поглощения (ЭСП) в CHCl₃, λ_{макс}, нм (lgε): 276 (4.14), 344 (3.77), 373 (3.78), 541 (2.96).

Комплекс II – коричневые кристаллы. Выход 78%.

	Br	Cu	N	S
Найдено, %:	33.34;	13.01;	5.94;	13.18.
Для C ₁₂ H ₂₂ Br ₂ CuN ₂ S ₂				
вычислено, %:	33.17;	13.19;	5.81;	13.31.

ЭСП (CHCl₃), λ_{макс}, нм (lgε): 263 (4.03), 341 (3.89), 377 (4.20), 550 (3.17).

Комплекс III – темно-коричневые кристаллы. Выход 80%.

	Br	Cu	N	S
Найдено, %:	32.88;	13.29;	5.88;	13.36.
Для C ₁₁ H ₂₀ Br ₂ CuN ₂ OS ₂				
вычислено, %:	33.03;	13.14;	5.79;	13.25.

ЭСП (CHCl₃), λ_{макс}, нм (lgε): 273 (4.28), 343 (3.74), 377 (3.89), 541 (2.98).

Элементный анализ. Содержание меди в синтезированных соединениях определяли комплексно-нометрическим титрованием [17], брома и серы – колбовым методом Шенигера, азота – методом Дюма [18].

Удельную электропроводность 0.001 М растворов комплексов в органических растворителях измеряли на кондуктометре Эксперт-002 при 25°C.

ИК-спектры поглощения образцов (суспензии в вазелиновом масле и таблетки с KBr) записывали на ИК-Фурье-спектрометре Frontier FT-IR компании Perkin–Elmer в интервале волновых чисел 200–4000 см⁻¹.

Рентгеновские Cu и BrK-края поглощения комплексов I–III в твердом состоянии получали в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции Структурного материаловедения в Курчатовском синхротронном центре (Москва) [19]. Энергия электронного пучка, использованного в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, составляла 2.5 ГэВ при токе 100–120 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовали двухкристальный Si(111) монохроматор. Обработку полученных спектров осуществляли с помощью стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка K-края и выделения атомного поглощения μ₀, затем проводили Фурье-преобразование полученных EXAFS (χ)-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от 2.5 до 13.5 Å⁻¹ с весовой функцией k³. Полученные модули Фурье-преобразования (МФТ) представляли собой псевдоразличное распределение атомов ближайших координационных сфер (КС) вокруг поглощающих атомов со значениями радиусов КС, получаемых с точностью до фазовых поправок. Пороговую энергию ионизации E₀ выбирали по значению максимума первой производной K-края и в дальнейшем варьировали при подгонке. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения ионов меди(II) и брома в соединениях определяли путем нелинейной подгонки параметров соответствующих КС при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации МФТ. Указанную нелинейную подгонку производили с использованием пакета программ

IFFEFIT-1.2.11 [20]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали с использованием программы FEFF7 [21] и атомных координат соединений с близкой атомной структурой

[3, 5, 22]. Функцию качества подгонки \mathfrak{R} , минимизацию которой проводили при нахождении параметров структуры ближайшего окружения, рассчитывали по формуле:

$$\mathfrak{R} = \sum_{i=1}^{N_{\text{pts}}} \frac{[\text{Re}(\chi_{\text{data}}(R_i) - \chi_{\text{th}}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\chi_{\text{data}}(R_i) - \chi_{\text{th}}(R_i))]^2}{[\text{Re}(\chi_{\text{data}}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\chi_{\text{data}}(R_i))]^2},$$

где $\chi_{\text{data}}(R_i)$ и $\chi_{\text{th}}(R_i)$ – EXAFS-функции в R -пространстве, N_{pts} – количество точек в подгоняемой области спектра.

ЭСР растворов соединений в CHCl_3 регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в области 240–1100 нм.

Магнитную восприимчивость поликристаллических образцов определяли методом Гуи в температурном интервале 100–293 К. В качестве эталона для калибровки использовали $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Диамагнитные поправки вводили по инкрементам, взятым из [23].

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) комплексов меди(II) как в поликристаллическом виде, так и в растворе ДМФА регистрировали на радиоспектрометре E-680X Elexsys фирмы Bruker в X-диапазоне при комнатной температуре. Параметры спектров ЭПР находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами путем минимизации функционала ошибки:

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N,$$

где Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H ; Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H ; N – число точек. Теоретические спектры строили согласно [24]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса [25]. В соответствии с теорией релаксации [26] ширину линий задавали выражением:

$$\Delta H = \alpha + \beta m_1 + \gamma m_1^2,$$

где m_1 – проекция ядерного спина на направление магнитного поля; α, β, γ – параметры. В ходе минимизации варьировали g -факторы, константы сверхтонкой (СТС) и дополнительной сверхтонкой структуры (ДСТС), ширины и формы линий.

Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на Q-дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (МОМ, Будапешт) в воздушной среде в интервале температур 20–1000°C. Управление работой дериватографа, усовершенствованного системой автоматического управления и регистрации явлений, и обработку дериватограмм осуществляли с помощью пер-

сонального компьютера. Нагревание проводили со скоростью 10 град/мин. Масса образцов составляла 200 мг. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов элементного анализа видно, что при взаимодействии эквимольных количеств CuBr_2 в метаноле с $\text{RRN}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$, где $\text{RR} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$, в диэтиловом эфире образуются комплексы I–III с мольным соотношением $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 1$. Комплексы такого же состава, но с меньшим выходом были получены при использовании ацетона или смеси ацетон–диэтиловый эфир в качестве растворителей. Осуществить синтез указанных комплексов в метаноле, этаноле или ацетонитриле не удалось. Варьирование в широких пределах (от 6 : 1 до 1 : 6) соотношения $\text{CuBr}_2 : \text{L}$ не привело к образованию соединений другого состава.

Комплексы I–III хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО, ацетонитриле, ацетоне, хуже – в метаноле, хлороформе. Величины молярной электропроводности 0.001 М растворов $[\text{CuLBr}_2]$ в ацетоне (15–23 $\text{Om}^{-1} \text{cm}^2 \text{mоль}^{-1}$) ниже, чем для электролитов типа 1 : 1 [27], что позволяет отнести их к неэлектролитам. Следует отметить, что растворы комплексов I–III в ацетоне, хлороформе окрашены в коричневый цвет, такой же, как в твердом виде, а в ацетонитриле, метаноле – в зеленый. Изменение цвета растворов сопровождалось увеличением молярной электропроводности, которая намного превышала значения для электролитов типа 1 : 1.

Для определения центров локализации координационных связей был проведен сравнительный анализ ИК-спектров L и $[\text{CuLBr}_2]$. Поскольку ИК-спектры комплексов, запрессованных в таблетки с KBr, были искажены из-за взаимодействия с KBr, их ИК-спектры изучали в виде суспензий в вазелиновом масле. В ИК-спектрах L и $[\text{CuLBr}_2]$ достаточно сложно различить колебания отдельных связей C–N, C=S, C–S и др. из-за их существенного смешения, характерного для

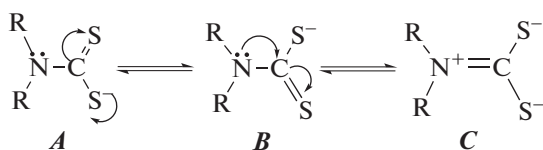
соединений с тиаомидной группой $\begin{array}{c} | \\ \text{>N}-\text{C}=\text{S} \end{array}$, поэтому для интерпретации ИК-спектров была использована концепция тиаомидных полос I–V

Таблица 1. Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах тиокарбамоилсульфенамидов L^1 – L^3 и комплексов I–III (суспензии в вазелиновом масле)

Соединение	Тиоамидные полосы					$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{SN})$	$\nu(\text{CuN})$	$\nu(\text{CuS})$	$\nu(\text{CuBr})$
	I	II	III	IV	V					
L^1	1488	1266	1146, 1062	977	559	3216	645	–	–	–
I	1512	1277	1146, 1062	940	560	3086	686	496	354	230, 218, 215
L^{2*}	1477	1239	1133, 1060	968	552	3229	645	–	–	–
II	1516	1246	1137, 1062	938	556	3101	685	500	347	230, 222, 214
L^{3*}	1477	1266	1110, 1067	982	538	3263, 3253	618	–	–	–
III	1493	1273	1111, 1063	942	540	3103	686	494	338	230, 222, 214

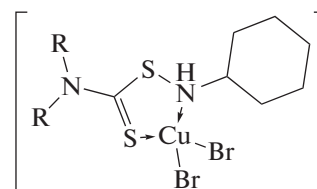
* Таблетки с KBr.

[28–30]. Полосы I ($1480\text{--}1540\text{ см}^{-1}$), IV ($960\text{--}980\text{ см}^{-1}$) и V ($530\text{--}585\text{ см}^{-1}$) обусловлены в основном вкладом $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C=S})$ и $\delta(\text{NCS})$ соответственно, а полосы II ($1230\text{--}1280\text{ см}^{-1}$) и III ($1120\text{--}1160$ и $1010\text{--}1050\text{ см}^{-1}$) следует рассматривать как скелетные колебания со значительным вкладом всех связей тиоамидной системы и ее ближайшего окружения [30]. Отнесение основных колебательных частот в ИК-спектрах соединений приведено в табл. 1. Видно, что частоты тиоамидных полос II, III и V в спектрах тиокарбамоилсульфенамидов и их комплексов мало различаются. Наиболее чувствительная к структурным изменениям тиоамидная полоса I в ИК-спектрах L наблюдается при $1477\text{--}1488\text{ см}^{-1}$, т.е. занимает промежуточное положение между $\nu(\text{C=N})$ ($1640\text{--}1690\text{ см}^{-1}$) и $\nu(\text{C-N})$ ($1250\text{--}1360\text{ см}^{-1}$). Теоретически строение дитиокарбаматного иона можно представить в виде трех равновероятных канонических структур, отличающихся длиной и кратностью связи C–N:



В ИК-спектрах комплексов I–III тиоамидная полоса I смещается на $16\text{--}39\text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область, что свидетельствует об увеличении кратности связи C–N и большом вкладе резонансной формы C в их структуру. Смещение в низкочастотную область на $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$ тиоамидной полосы IV, ответственной в основном за валентные колебания связи C=S , указывает на участие атомов тионной серы в координации. Валентные колебания связей Cu-S проявляются в области $338\text{--}354\text{ см}^{-1}$. Полосы валентных колебаний связей N-H в ИК-спектрах $[\text{CuLBr}_2]$ существенно смещаются в низкочастотную, а связей S-N – в высокочастотную область по сравнению с их положением в ИК-спектрах L (табл. 1). Это происходит в результате вовлечения сульфенамидного азота в координацию. Полосы в области $494\text{--}500\text{ см}^{-1}$ отнесены к $\nu(\text{Cu-N})$, а в области

$214\text{--}230\text{ см}^{-1}$ – к $\nu(\text{Cu-Br})$. Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлено, что в $[\text{CuLBr}_2]$ лиганды координированы к меди(II) бидентатно через атомы тионной серы и сульфенамидного азота:



Анализ XANES и EXAFS Cu и BrK-краев поглощения комплексов I–III подтвердил такое окружение меди(II) и брома. Нормированные XANES CuK-краев поглощения и их первые производные (рис. 1) демонстрируют существенные различия, указывая, что геометрия ближайшего окружения меди(II) в этих комплексах меняется в зависимости от вида координированного тиокарбамоилсульфенамида $\text{RRN-C(=S)-S-NHC}_6\text{H}_{11}$. В то же время XANES BrK-краев и их первые производные поглощения близки по своей форме и энергетическим характеристикам для комплексов I–III, из этого следует, что атомы брома имеют схожую координацию к ионам меди(II). Количественные характеристики локального атомного окружения меди(II) и брома получены из анализа EXAFS рентгеновских Cu и BrK-краев поглощения комплексов I–III. Из рис. 2 видно, что все МФТ EXAFS Cu и BrK-краев поглощения состоят из основного пика при $r = 1.90\text{--}2.00\text{ \AA}$, который соответствует рассеянию на ближайших KS, и нескольких пиков с меньшей амплитудой, соответствующих дальним KS. Результаты расчетов параметров локального атомного окружения меди(II) и брома в комплексах I–III при выборе соответствующих моделей атомного строения координационного узла (табл. 2) указывают на близкие структурные параметры ближайшего окружения во всех комплексах. Вокруг меди(II) на расстояниях $2.34\text{--}2.36\text{ \AA}$ находятся два атома брома, на расстояниях $2.06\text{--}2.08$ и $2.24\text{--}2.49\text{ \AA}$ – один атом азота и один атом серы соответственно. Каждый атом брома координирован к одному иону меди(II) (длина связи $2.33\text{--}2.38\text{ \AA}$). Длины

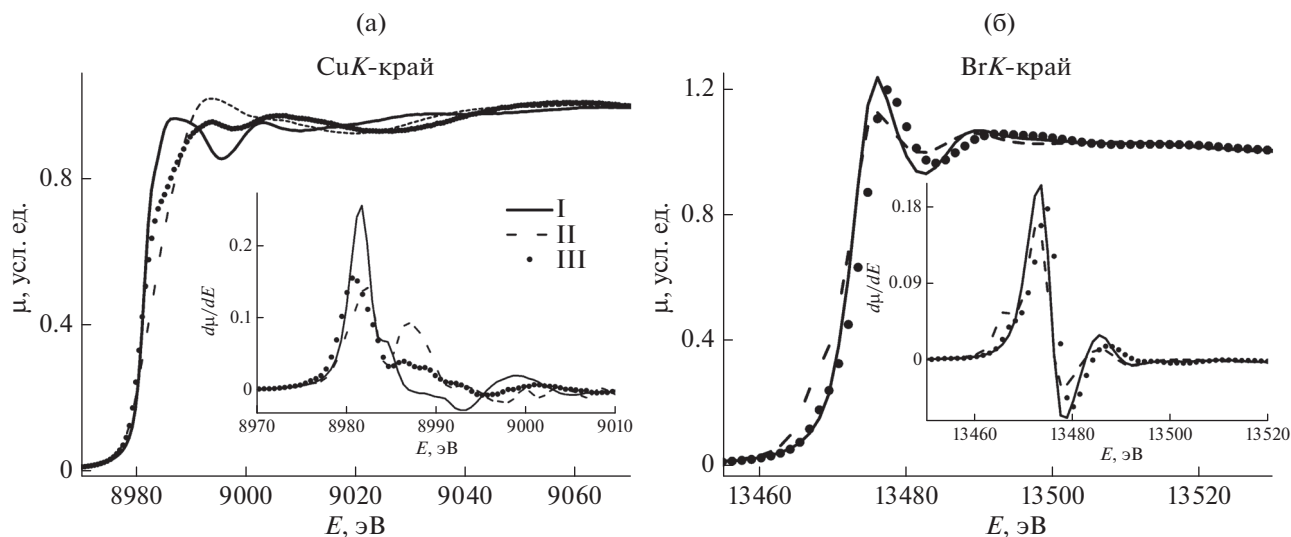


Рис. 1. XANES-спектры Cu (а) и BrK-краев поглощения (б) комплексов I–III. На вставках показаны первые производные K-краев.

связей Cu–Br и Br–Cu, полученные из анализа EXAFS Cu и BrK-краев поглощения соответственно, равны с точностью до ошибки эксперимента. Связь Cu–S в комплексе I существенно длиннее (2.49 Å), чем в II, III (2.24 Å), что может быть причиной различия в XANES этих соединений. С целью получения дополнительных данных о структурно-геометрических параметрах комплексов I–III их модельные структуры были оптимизированы методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP [31, 32] с базисным набором 6-311G** [33]. Рассчитанные квантово-химически значения межатомных расстояний в комплексах I–III (табл. 3) хорошо согласуются с экспериментально установленными из анализа EXAFS рентгеновских Cu и BrK-краев поглощения (табл. 2), что подтверждает выводы о строении комплексов.

Эффективные магнитные моменты комплексов I, II и III при 293 К равны соответственно 1.82, 1.78 и 1.73 М.Б. и не изменяются при понижении температуры до 100 К, что указывает на их мономерное строение.

Для установления геометрического и электронного строения комплексов I–III были изучены их спектры ЭПР как в поликристаллическом виде, так и в растворе ДМФА (рис. 3). Спектры ЭПР поликристаллических образцов малоинформативны, тогда как в спектрах комплексов в растворе наблюдается богатая СТС от двух эквивалентных атомов брома. Эти спектры описываются изотропным спиновым гамильтонианом (СГ) со спином $S = 1/2$, включающим сверхтонкое взаимодействие с ядерным спином центрального атома меди и дополнительное сверхтонкое

взаимодействие с ядерными спинами двух эквивалентных атомов брома и одного азота:

$$\hat{H} = g\beta HS + SAI_{Cu} + g\beta \sum_a a_a I_a S,$$

где g – усредненная компонента g -тензора мономера; A – усредненная компонента СТС-тензора атома меди; a – усредненная компонента ДСТС-тензора атомов лигандов, выраженная в гауссах. Полученные параметры СГ приведены в табл. 4.

ЭСП растворов комплексов I–III в хлороформе независимо от заместителей у атома тиокарбамильного азота характеризуются подобными по форме, положению и разными по интенсивности

Таблица 2. Параметры локального атомного окружения ионов меди(II) и брома в комплексах I–III, полученные из многосферной подгонки EXAFS Cu и BrK-краев поглощения (N – координационное число, R – межатомные расстояния, σ^2 – фактор Дебая–Валлера, \mathcal{R} – функция качества подгонки)

Комплекс	N	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	Атом	$\mathcal{R}, \%$
I*	1	2.08	0.0045	N	4.1
	1	2.49	0.0056	S	
	2	2.36	0.0076	Br	
I**	1	2.38	0.0069	Cu	5.0
	1	2.06	0.0045	N	
II*	1	2.06	0.0045	N	4.5
	1	2.24	0.0050	S	
	2	2.34	0.0063	Br	
II**	1	2.33	0.0062	Cu	2.1
	1	2.06	0.0045	N	
III*	1	2.06	0.0045	N	5.6
	1	2.24	0.0060	S	
	2	2.35	0.0063	Br	
III**	1	2.34	0.0080	Cu	3.3

* CuK-край, ** BrK-край.

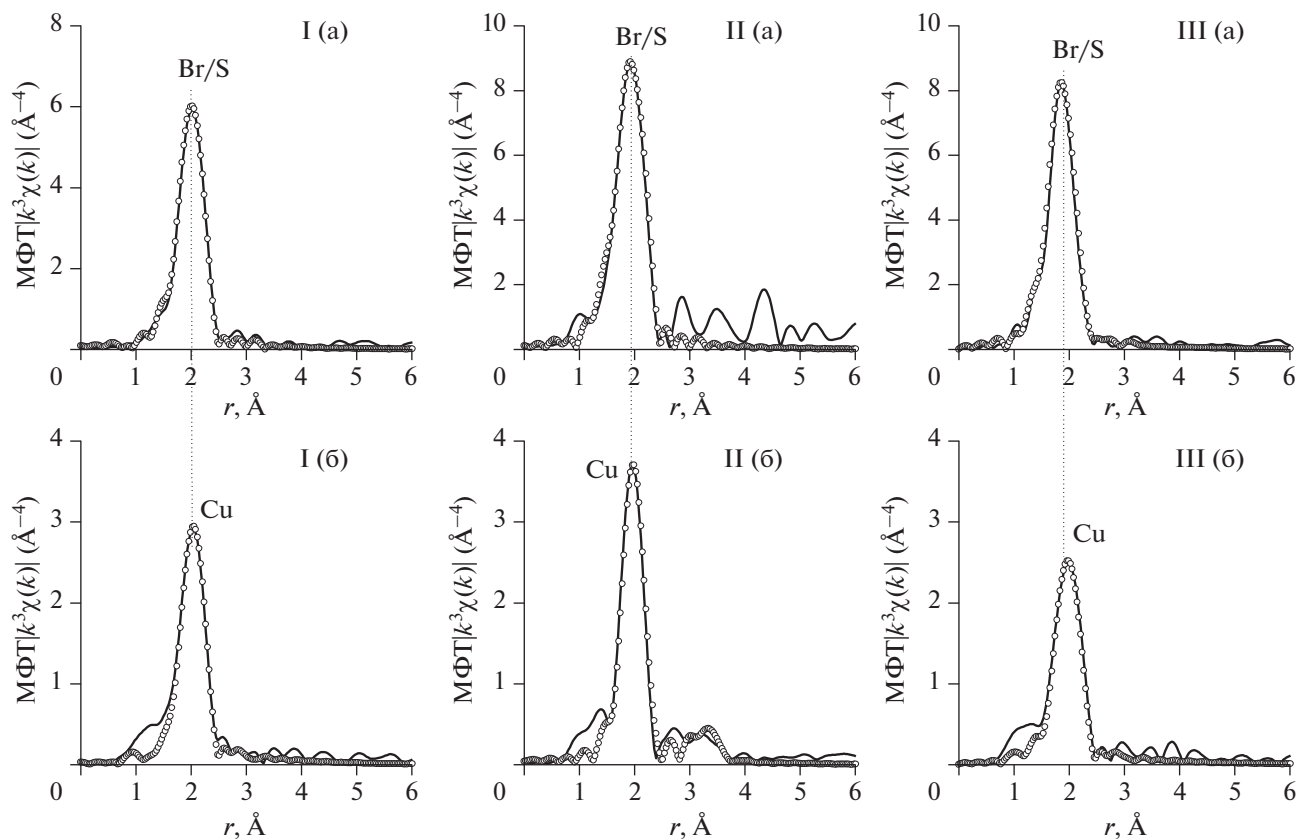


Рис. 2. Модули Фурье-преобразования EXAFS-спектров Cu (а) и BrK-краев поглощения (б) комплексов I–III (сплошными линиями показаны экспериментальные данные, кружками – результаты расчетов).

полосами поглощения. Полосы при 541–550 нм отнесены к $d-d$ -переходу, а при 373–377 и 341–344 нм – к $d \rightarrow \pi$ -переходам между центральным атомом меди и лигандами. В ЭСП комплексов [CuLBr₂] трудно различить $n \rightarrow \sigma^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, наблюдаемые в спектрах исходных L при 284–287 и 260–265 нм соответственно, поскольку они сливаются в одну широкую полосу с максимумом поглощения при 263–276 нм.

Исследование термической устойчивости комплексов I–III показало, что их термолит протекает одноступенно и имеет многоступенчатый характер (табл. 5). Термическая деструкция [CuLBr₂] начинается при более низких температурах, чем исходных L. В узком температурном интервале (90–110°C) на кривых ДТА комплексов I–III наблюдаются четко выраженные экзоэффекты, сопровождае-

мые потерей незначительной части начальной массы образцов. Основная потеря массы органической составляющей соединений происходит в интервале 260–420°C и протекает с поглощением теплоты. Интересной особенностью термодеструкции комплексов I–III является образование при нагревании выше 550°C летучих медьсодержащих частиц и практически полное отсутствие остатков, тогда как обычно конечным продуктом термолиты координационных соединений меди(II) на воздухе является CuO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования синтезированы новые хелатные комплексы [CuLBr₂],

Таблица 3. Рассчитанные (DFT/B3LYP/6-311G**) значения межатомных расстояний (R) в комплексах I–III

Комплекс	R, Å		
	Cu–N	Cu–S	Cu–Br
I	2.09	2.52	2.31, 2.37
II	2.08	2.40	2.34, 2.40
III	2.08	2.41	2.33, 2.40

Таблица 4. Параметры СГ спектров ЭПР комплексов I–III в растворе ДМФА и в поликристаллическом виде (в скобках). T = 293 K

Комплекс	g	A × 10 ³ , см ⁻¹	a(Br), Гс	a(N), Гс
I	2.062 (2.056)	7.44	38.38	4.85
II	2.061 (2.141)	7.38	39.79	5.66
III	2.063 (2.047)	7.24	40.66	5.28

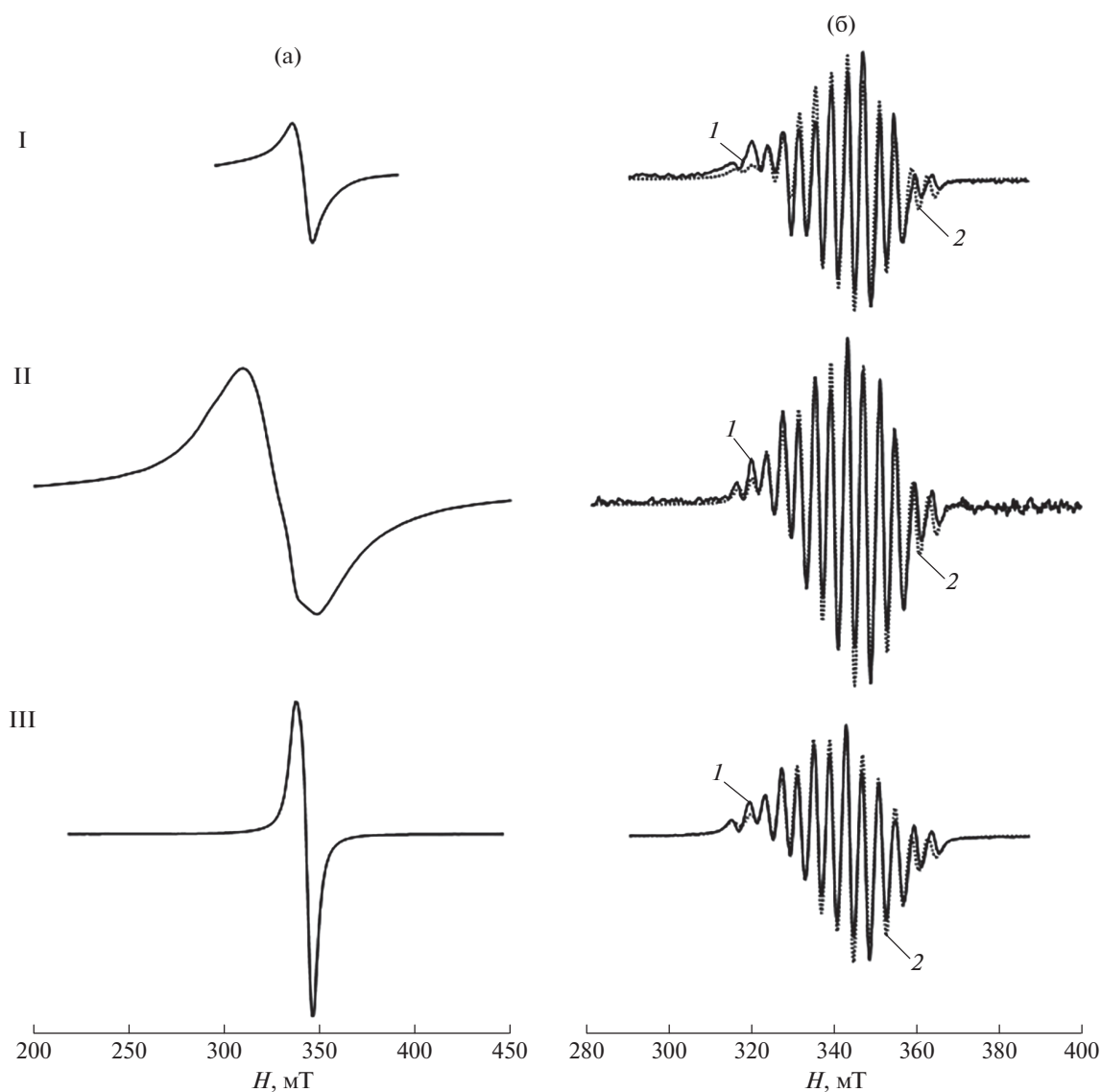


Рис. 3. Спектры ЭПР комплексов I–III в поликристаллическом виде (а) и в растворе ДМФА (б). $T = 293$ К. 1 – эксперимент, 2 – теория.

Таблица 5. Результаты термического анализа комплексов I–III

Комплекс	Интервал температур по ТГ, °С	$T_{\text{макс}}$ экзо- (↑) и эндоэффектов (↓), °С	Суммарная потеря массы, %
I	50–110	105 (↑)	8.4
	110–170	155 (↓)	11.1
	170–260	200 (↓)	14.6
	260–410	355 (↓)	60.0
	410–800	455 (↑), 555 (↑)	94.6
II	50–105	100 (↑)	7.0
	105–200	165 (↑)	12.1
	280–465	370 (↓), 390 (↓)	57.0
	465–820	485 (↓), 590 (↑)	98.6
III	50–105	100 (↑)	6.6
	105–195	170 (↓)	13.6
	195–270	235 (↑)	19.3
	270–450	350 (↓), 400 (↓)	54.4
	450–770	555 (↑)	96.8

где L = N,N-диэтил-, N-пентаметилен- и N-оксидиэтилтиокарбамоил-N'-циклогексилсульфенамид, установлены их состав и строение, изучены спектральные, магнитные и термические свойства. Показано, что в отличие от ранее полученных N,N-диметил- и N,N-диэтилтиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидных комплексов меди(II) с мольным соотношением Cu : L = 1 : 1 и 1 : 2 [8] взаимодействие CuBr_2 с N-дизамещенными тиокарбамоил-N'-циклогексилсульфенамидами независимо от условий синтеза приводит к образованию комплексов только эквимольного состава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Рентгеноспектральные данные получены в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 3.6105.2017/8.9). Исследования методом ЭПР выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масановец Г., Сейфуллина И., Хитрич Н. Координационные соединения кобальта(II), меди(II) и цинка(II) с тиокарбамоилсульфенамидами. Saarbrücken: LAP, 2012. 130 с.
2. Хитрич Г.Н., Лебедева Е.Ю., Сейфуллина И.И., Пушкарев Ю.Н. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. 2009. Т. 14. № 3. С. 57.
3. Khitrich G.N., Seifullina I.I., Vologzhanina A.V. // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. № 3. P. 180. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.05.020>
4. Сейфуллина И.И., Хитрич Г.Н., Овчаров В.И., Охтина О.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2010. № 3. С. 111.
5. Seifullina I.I., Khitrich G.N., Vologzhanina A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 2. P. 184. <https://doi.org/10.1134/S0036023611020252>
6. Khitrich G.N., Seifullina I.I., Khitrich N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. № 5. P. 840. <https://doi.org/10.1134/S1070363211050070>
7. Масановец Г.Н., Сейфуллина И.И. // Укр. хим. журн. 2012. Т. 78. № 7. С. 50.
8. Хитрич Г.Н., Сейфуллина И.И., Зуб В.Я. // Укр. хим. журн. 2011. Т. 77. № 5. С. 12.
9. Chikhichin D.G., Kotseruba V.A., Levchenko O.A. et al. // Theor. Exp. Chem. 2011. V. 47. № 2. P. 115. <https://doi.org/10.1007/s11237-011-9191-0>
10. Масановец Г.Н., Сейфуллина И.И. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. 2012. Т. 17. № 2. С. 26.
11. Khitrich G.N., Seifullina I.I. // Theor. Exp. Chem. 2010. V. 46. № 5. P. 334. <https://doi.org/10.1007/s11237-010-9162-x>
12. Грекова А.В., Иванченко П.А., Сейфуллина И.И., Хитрич Г.Н. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. 2010. Т. 15. № 12–13. С. 97.
13. Варбанец Л.Д., Мацелюх Е.В., Гудзенко Е.В. и др. // Укр. біохім. журн. 2011. Т. 83. № 3. С. 25.
14. Варбанець Л.Д., Мацелюх О.В., Нідялкова Н.А. та інш. // Biotechnol. Acta. 2013. V. 6. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.15407/biotech6.01.073>
15. Chihichin D.G., Kotseruba V.A., Levchenko O.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 5. P. 915. <https://doi.org/10.1134/S107036321305006X>
16. Smith G.E.P., Alliger G., Carr E.L., Young K.C. // J. Org. Chem. 1949. V. 14. № 6. P. 935. <https://doi.org/10.1021/jo01158a002>
17. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
18. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 224 с.
19. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. A. 2009. V. 603. № 1–2. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
20. Newville M. // J. Synchrotron Rad. 2001. V. 8. № 2. P. 96. <https://doi.org/10.1107/S0909049500016290>
21. Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 4. P. 2995. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.2995>
22. van de Leemput P.J.H.A.M., Cras J.A., Willemse J. et al. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1976. V. 95. № 7–8. P. 191. <https://doi.org/10.1002/recl.19760950713>
23. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
24. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 399 с.
25. Лебедев Я.С., Муромцев В.И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972. С. 25.
26. Wilson R., Kivelson D. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 1. P. 154. <https://doi.org/10.1063/1.1726439>
27. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. 1971. V. 7. № 1. P. 81. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)80009-0](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)80009-0)
28. Rao C.N.R., Venkataraghavan R. // Spectrochim. Acta. 1962. V. 18. № 4. P. 541. [https://doi.org/10.1016/S0371-1951\(62\)80164-7](https://doi.org/10.1016/S0371-1951(62)80164-7)
29. Jensen K.A., Nielsen P.H. // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. № 3. P. 597. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.20-0597>
30. Dăescu C., Bacaloglu R., Ostrogovich G. // Bull. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. 1973. V. 18. № 2. P. 121.
31. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
32. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785. <https://doi.org/10.1103/physrevb.37.785>
33. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 650. <https://doi.org/10.1063/1.438955>