

## ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49.543.226

## ТЕРМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 1,3-ДИТИОЛ-2-ТИОН-4,5-ДИТИОЛАТОМ (DMIT) И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

© 2009 С. В. Витушкина, В. А. Стародуб

Синтезированы новые смешанно-лигандные комплексы 1,3-дителиол-2-тион-4,5-дителиолат (dmit) состава  $[M(dmit)(diAm)_x]$  ( $M = Co, Zn, Fe, diAm = 1,10$ -фенантролин (phen) или 2,2'-дипиридил (bpy);  $x = 1, 2$ ). Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Термические свойства полученных комплексов изучали с помощью метода термогравиметрии (ТГ). Термогравиметрический анализ показал, что комплексы термически стабильны вплоть до 380 К и их разложение происходит в три или две последовательные стадии. Термическая стабильность исследуемых комплексов коррелирует с их спектральными свойствами. По термогравиметрическим данным рассчитаны энергия активации  $E_a$  и предэкспоненциальный множитель  $Z$ .

Ключевые слова: 1,3-дителиол-2-тион-4,5-дителиолат; Dmit; Смешанно-лигандные комплексы; Термическое разложение; Энергия активации.

## Введение

Соединения, содержащие гетероциклический дианион 1,3-дителиол-2-тион-4,5-дителиолат,  $[C_3S_5]^{2-}$ ,  $[dmit]^{2-}$ , являются предметом большого количества исследований. Комплексы, содержащие dmit, проявляют интересные электрофизические, магнитные и оптические свойства [1]. Симметричные комплексы на основе dmit, особенно с переходными металлами, хорошо изучены. Так, некоторые комплексы состава  $(Kt)_n[M(dmit)_2]$  ( $M = Ni$  и  $Pd$ ;  $0 < n < 2$ ) являются синтетическими металлами, и даже сверхпроводниками с температурами перехода в сверхпроводящее состояние вплоть до 7 К [2]. На основе комплексов dmit получены соединения типа спиновых лестниц [3]; ряд смешанно-лигандных комплексов состава  $[M(dmit)(diAm)_x]$  проявляет нелинейно-оптические свойства [4].

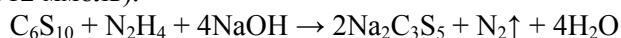
Реакционная способность и кристаллическая структура dmit-содержащих соединений широко изучаются [5-8], однако информация о термических свойствах этих комплексов практически отсутствует. Известны лишь немногочисленные публикации, содержащие информацию о термическом поведении dmit-содержащих комплексов Co, Cd и Zn [9-11], в то же время для материаловедения знание термических свойств очень важно.

В данной статье описаны синтез, спектральные и термические свойства, а также кинетика разложения смешанно-лигандных комплексов  $[M(dmit)(diAm)_x]$  ( $M = Co, Zn, Fe, diAm = 1,10$ -фенантролин (phen) или 2,2'-дипиридил (bpy);  $x = 1, 2$ ). Кинетические параметры – энергия активации  $E_a$  и предэкспоненциальный множитель  $\ln Z$  – были рассчитаны из термогравиметрических данных с использованием метода, предложенного авторами [12].

## Экспериментальная часть

Все реагенты фирм Aldrich и Merck использовали без дополнительной очистки. Все процедуры проводили в атмосфере сухого азота. Изотритиондителиол  $C_6S_{10}$  был синтезирован по методике, описанной ранее [13].

Соль  $Na_2dmit$  получали по методике, описанной ранее [14]: к 20 см<sup>3</sup> метанольного раствора  $C_6S_{10}$  (123 мг, 313 мкмоль) добавляли метанольный раствор (10 см<sup>3</sup>) NaOH (50 мг, 1.25 ммоль) и  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (0.016 мл, 312 ммоль).

Синтез  $[Fe(dmit)(bpy)_2]$  (I)

Комплекс  $[Fe(dmit)(bpy)_2]$  был получен обменной реакцией  $Na_2dmit$  с бипиридилным комплексом железа(II), который получали смешиванием 10 см<sup>3</sup> метанольного раствора  $FeCl_2 \cdot 2H_2O$

(124 мг, 626 мкмоль) с 10 см<sup>3</sup> метанольного раствора bpy (294 мг, 1.88 ммоль). К предварительно приготовленному метанольному раствору Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>S<sub>5</sub> добавляли при перемешивании красный метанольный раствор [Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>. Комплекс **1** немедленно осаждался в виде темно-красного порошка, который отфильтровывали, промывали последовательно водой, метанолом и диэтиловым эфиром, и высушивали над силикагелем. Выход: 292 мг (82.6 %).

Найдено, %: C 48.56; H 2.64; N 9.88; Fe 9.87.

Для C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S<sub>5</sub>Fe

вычислено, %: C 48.93; H 2.86; N 9.92; Fe 9.89.

#### Синтез [Fe(dmit)(phen)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>OH) (2)

Методика аналогична вышеизложенной. Использовали phen (237 мг, 1.32 ммоль) вместо bpy. В результате реакции образовался темно-красный порошок, который выделяли также как и комплекс **1**. Выход: 178 мг (66.3 %).

Найдено, %: C 52.67; H 2.44; N 7.99; Fe 8.77.

Для C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>5</sub>Fe

вычислено, %: C 52.16; H 3.13; N 8.69; Fe 8.66.

#### Синтез [Co(dmit)(phen)<sub>2</sub>] (3)

Комплекс был получен прямым методом. Он основан на известном свойстве изотритионди-тиола восстанавливаться гидразином в щелочной среде [14]:



где M – 3d-металл; diAm – 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил; n – 2, 3; m – 1, 2.

[M(diAm)<sub>n</sub>](OH)<sub>2</sub> – комплекс 3d-металла полученный реакцией соответствующего гидроксида металла и диамина.

К метанольному раствору, содержащему C<sub>6</sub>S<sub>10</sub> и N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, был добавлен раствор [Co(phen)<sub>3</sub>](OH)<sub>2</sub>, который был получен смешиванием 10 мл метанольной суспензии Co(OH)<sub>2</sub> с 10 мл метанольного раствора phen (493 мг, 2.74 ммоль). Комплекс **3** немедленно осаждается в виде темно-красного порошка, который отфильтровывали, промывали водой, метанолом и диэтиловым эфиром, и высушивали над силикагелем. Выход: 429 мг (76.1 %).

Найдено, %: C 52.71; H 2.18; N 7.72; Co 9.86.

Для C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S<sub>5</sub>Co

вычислено, %: C 52.67; H 2.62; N 9.10; Co 9.57.

#### Синтез [Zn(dmit)(bpy)] (4)

Комплекс **4** получали аналогично, используя bpy (663 мг, 4.2 ммоль) вместо phen. В результате реакции образовался темно-красный порошок, который выделяли также как и комплекс **3**. Выход: 598 мг (67.32 %).

Найдено, %: C 37.68; H 1.52; N 7.08; Zn 14.78.

Для C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub>Zn

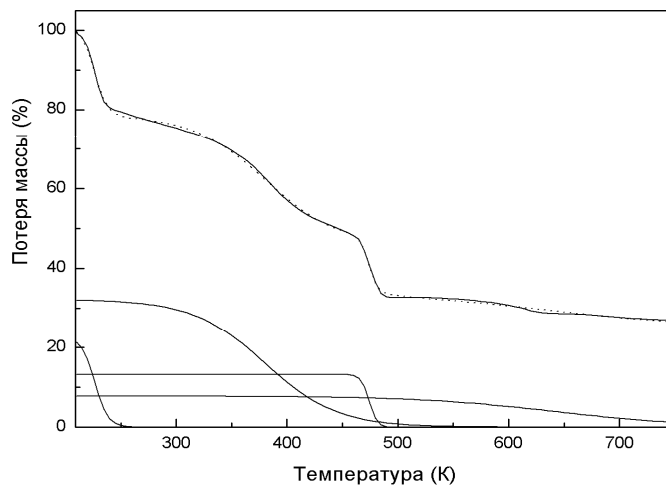
вычислено, %: C 37.36; H 1.93; N 6.70; Zn 15.65.

Содержание металла в комплексах определяли после их разложения царской водкой трилонометрически, используя эриохром черный Т как индикатор. Содержание углерода, водорода и азота определяли на приборе CHNS Elemental Analyzer Flash EA 1112 (Fy Thermo Finnigan).

ИК спектры синтезированных комплексов получали на приборе Nicolet 330 FT-IR в интервале 400 до 4000 см<sup>-1</sup> (таблетки с KBr).

Термические измерения проводили на NETZSCH STA 409 дериватографе в керамических тиглях при динамических условиях со следующими параметрами: масса образца 10 мг, скорость нагрева 9 К·мин<sup>-1</sup>, воздушная атмосфера; оксид алюминия(III) использовали как стандарт.

Кривые ТГ обрабатывали для анализа отдельных стадий разложения, так как, как видно из кривых, стадии разложения перекрываются, Рис. 1.



**Рис. 1.** Пример обработки экспериментальной ТГ кривой; сплошная кривая – эксперимент, пунктирная кривая — результат обработки по уравнению (1) экспериментальной кривой для анализа отдельных стадий разложения.

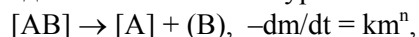
Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программы Fityk, путем минимизации квадратичного функционала:

$$\Phi = \sum_i \left\{ g_i - \sum_{j=1}^p \frac{a_j}{1 + \exp[b_j(T_i - T_j^{(0)})]} \right\}^2 \quad (1)$$

где  $p$  – число пиков на кривой ТГ,  $g_i$  – масса образца при температуре  $T_i$ ;  $a_j$  – потеря массы на этапе  $j$ ,  $T_j^{(0)}$  – температура, соответствующая максимуму на кривой ДТГ,  $b_j$  – параметры для отдельных пиков.

#### Оценка кинетических параметров

В таблице 1 приведены полученные параметры уравнения (1), используемые для получения кинетических параметров. Использованный нами метод расчета позволяет вычислять значения энергии активации, порядка реакции, предэкспоненты в уравнении Аррениуса, исходя из параметров только дифференциально-термогравиметрической кривой. Особое достоинство такого способа расчета состоит в том, что с его помощью возможно непосредственное вычисление кинетического параметра  $n$ , исходя из кинетического уравнения твердофазной реакции:



где скорость потери массы  $-dm/dt$  пропорциональна массе образца в степени  $n$ , а  $n$  формально имеет смысл порядка топохимической реакции.

Выведенные авторами работы [12] уравнения имеют вид:

$$n \left[ \log \frac{A}{m_0(A - a_i)} + \frac{\Theta}{2.303T_i} \right] = \log Z + \log \frac{A\beta}{m_0\omega_i}$$

где  $n$  – порядок реакции диссоциации на твердое вещество и газообразный продукт,  $Z$  – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса,  $A$  – общая площадь под кривой ДТГ, соответствующая данному процессу,  $a_i$  – площадь под кривой ДТГ, соответствующая температуре  $T_i$ ,  $m_0$  – число молей вещества,  $\omega_i$  – ордината на кривой ДТГ при температуре  $T_i$ ,  $\beta$  – коэффициент по оси абсцисс,  $\Theta$  – величина, имеющая размерность температуры, определяемая равенством:

$$\Theta = \frac{T_{max}^2 \omega_{max}}{\Phi(A - a_i)\beta}$$

где  $T_{max}$  – температура, соответствующая максимуму на кривой ДТГ,  $\Phi$  – скорость нагрева. Однако непосредственное применение этих уравнений связано с необходимостью определения малых площадей на кривой ДТГ, что создает определенные трудности. Обычно используемый для измерения площади метод [15] не дает достаточной точности. Поэтому для определения площади исходили из равенства:

$$\frac{dg}{dt} = \alpha\beta\omega_i$$

где  $\alpha$  – коэффициент по оси ординат. Интегрирование этого соотношения в пределах от нуля до момента времени  $\tau_i$  приводит к соотношению:  $g_i = \alpha\beta a_i$ .

В этом случае расчетные уравнения принимают вид:

$$n \left[ \log \frac{g}{m_0(g - g_i)} + \frac{\Theta}{2.303T_i} \right] = \log Z + \log \frac{g}{am_0\omega_i}$$

$$\Theta = \frac{T_{max}^2 \omega_{max} \alpha}{\Phi (g - g_{max})}$$

**Таблица 1.** Стадии разложения и параметры уравнения (1) для исследуемых комплексов

Комплекс	Стадия	$b_j$	$T_j^{(0)}$	$a_j$
[Fe(dmit)(bpy) <sub>2</sub> ]	I	0.167	499	22.7
	II	0.031	652	32.2
	III	0.279	746	13.2
[Fe(dmit)(phen) <sub>2</sub> ]	I	0.051	462	9.6
	II	0.035	579	10.7
[Co(dmit)(phen) <sub>2</sub> ]	I	0.057	483	18.87
	II	0.048	659	10.4
[Zn(dmit)(bpy)]	I	0.118	435	4.4
	II	0.348	521	6.4
	III	0.029	550	50.1

**Таблица 2.** Кинетические параметры разложения комплексов

Комплекс	Стадия	Кинетические параметры		
		$E_a$ , (кДж/моль)	$n$	$Z$
[Fe(dmit)(bpy) <sub>2</sub> ]	I	95.1	0.188	$1.5 \cdot 10^9$
	II	37.4	0.074	19.4
	III	298.6	0.593	$2.4 \cdot 10^{21}$
[Fe(dmit)(phen) <sub>2</sub> ]	I	42.7	0.085	$2.5 \cdot 10^3$
	II	39.3	0.078	79.4
[Co(dmit)(phen) <sub>2</sub> ]	I	46.8	0.093	$4.8 \cdot 10^3$
	II	42.6	0.085	49.1
[Zn(dmit)(bpy)]	I	96.5	0.191	$9.3 \cdot 10^{10}$
	II	321.5	0.639	$1.2 \cdot 10^{33}$
	III	26.2	0.052	6.8

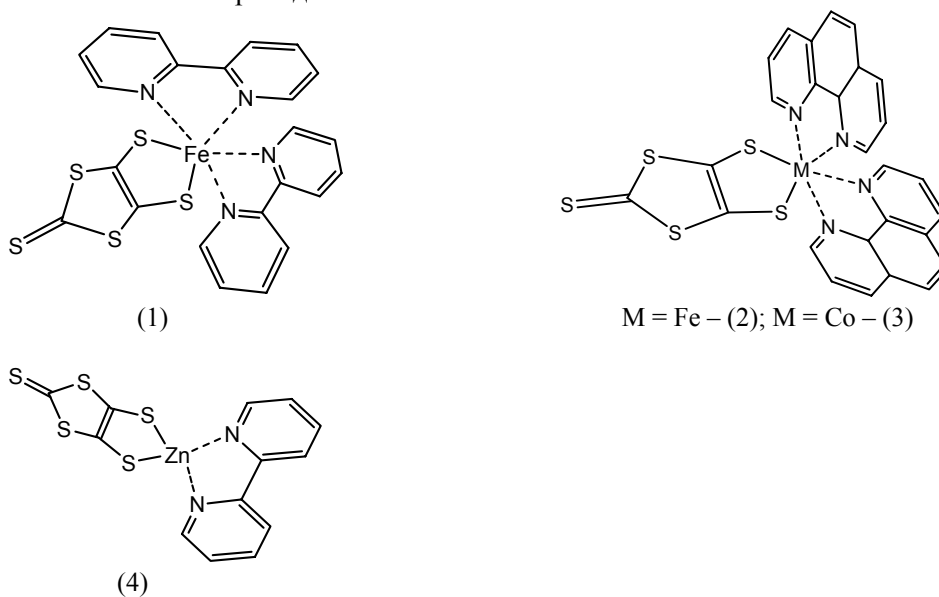
Массы  $g$  и  $g_i$  находятся непосредственно по кривой ТГ. Решая полученную систему методом наименьших квадратов, находили значения  $n$  и  $Z$ . Энергию активации определяли из уравнения:

$$E_a = n\Theta$$

Кинетические параметры: энергия активации,  $E_a$ , предэкспоненциальный множитель,  $Z$ , и порядок реакции,  $n$ , были определены из термогравиметрических данных и приведены в таблице 2. Значения кинетических параметров разложения исследуемых комплексов находятся в хорошем согласии с данными, полученными для симметричных комплексов с  $dmit$ .

### Результаты и их обсуждение

Результаты элементного анализа находятся в хорошем согласии с вычисленными значениями и подтверждают состав полученных комплексов. Наиболее вероятные структуры синтезированных комплексов приведены на схеме:



Эти структуры подобны структурам аналогичных комплексов никеля и меди [22].

#### ИК спектры

ИК спектры синтезированных комплексов (табл. 3) подтверждают присутствие дипиридила, фенантролина и изотритиондителилат лигандов. На присутствие дипиридила как лиганда в исследуемых комплексах (комплекс **1** и **4**) указывают несколько полос колебаний. Характеристические полосы колебаний, соответствующие  $\nu(\text{CH})$  валентным колебаниям, расположены в области  $2850\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ . Благодаря симметрии молекулы дипиридила ( $C_{2v}$ ) восемь  $\nu(\text{CH})$  валентных колебаний (четыре  $A_1$  и четыре  $B_2$ ) являются активными в ИК спектре [16]. В спектрах изучаемых нами комплексов удалось наблюдать положения этих полос поглощения. ИК спектры всех изучаемых комплексов представлены на Рис. 2.

Ароматические соединения бензольного типа имеют четыре характеристические колебания фенильных колец в области  $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . Некоординированный дипиридил имеет четыре подобные полосы поглощения при данных частотах-  $1579$ ,  $1553$ ,  $1448$  и  $1410\text{ см}^{-1}$  [17]. В спектрах комплексов эти полосы смещаются в сторону больших частот.

Полосы при  $991\text{ см}^{-1}$  и  $1039\text{ см}^{-1}$  для свободного  $\text{bpy}$  могут быть отнесены к “дыхательным” колебаниям колец и неплоским деформационным колебаниям связей С-Н соответственно. В спектрах полученных комплексов эти полосы присутствуют при несколько пониженных значениях  $987$  и  $1034\text{ см}^{-1}$  для комплекса **1** и  $985$  и  $1031\text{ см}^{-1}$  для комплекса **4**.

Молекула фенантролина сопряжена, поэтому возможно сильное перекрытие между различными колебательными модами и, следовательно, не возможно сделать четкого отнесения полос поглощения. В работе [18] авторы выделяют следующие области характеристических частот для ароматических молекул: С-С скелетные валентные колебания  $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , С-Н плоскостное деформационное  $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , С-Н неплоскостное деформационное  $700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , С-С плоскостное скелетное деформационное  $<1000\text{ см}^{-1}$ , С-С неплоскостное скелетное

деформационное  $< 700 \text{ см}^{-1}$ . Эта довольно широкая классификация применима также к молекуле фенантролина и комплексам содержащим фенантролин (Рис. 2). Положения остальных полос приведены в таблице 3 вместе с предварительным отнесением, полученным на основании сравнения со спектрами не координированных молекул дипиридила и фенантролина и литературных данных [16-18].

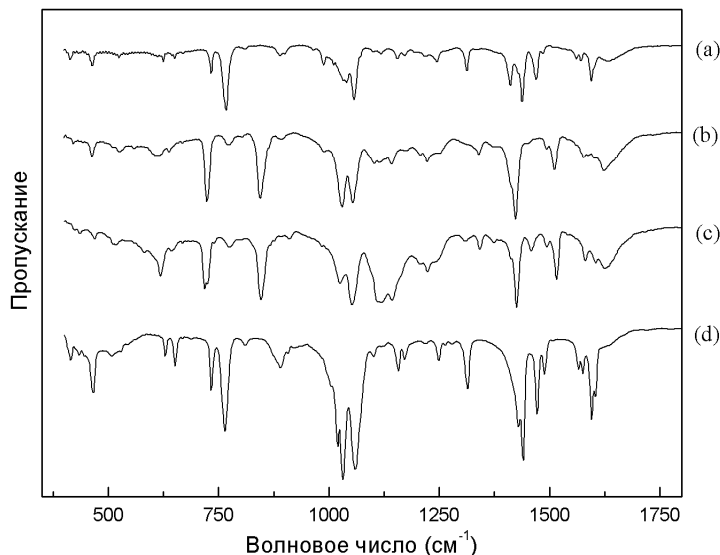
**Таблица 3.** Наблюдаемые частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и отнесение полос в ИК спектрах изучаемых комплексов

Комплекс Тип колебания	$\text{C}_6\text{S}_{10}$	bpy [16]	phen [18]	$[\text{Fe}(\text{dmit}(\text{bpy})_2)]$	$[\text{Fe}(\text{dmit})(\text{phen})_2]$	$[\text{Co}(\text{dmit})(\text{phen})_2]$	$[\text{Zn}(\text{dmit}(\text{bpy}))]$
$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$	–	3086 3078 3061 3054	2993 3008 3031 3058	3097 w 3089 w 3070 w 3056 w 3050 w 3018 w 2922 w 2850 w	3050 w 2966 w 2921 w 2852 w	3066 w 3054 w	3101 w 3081 w 3070 w 3041 w 3025 w 2956 w 2917 w 2850 w
$\nu(\text{C}=\text{C})$	–	1579	1585	1595 m	1578 m	1581 m	1594 m
$\nu(\text{C}=\text{C})$ dmit	1450	–	–	1470 s	1423 vs	1425 vs	1440 s
$\nu(\text{C}=\text{S})$ плоскостное S–C–S + C=S валентное	1066	–	–	1057 s	1053 vs	1051 vs	1060 s
$\gamma(\text{C}-\text{H})$ неплоскостное кольцо-Н деформационное	–	1039	1039	1034 s	1030 vs	1024 s	1031 vs
Кольцевое “дыхательное”	–	991	985	987 m	990 m	985 w	993 w
dmit кольцевое неплоскостное	889	–	–	889 m	843 vs	846 vs	890 m
$\gamma(\text{C}-\text{H})$	–	753 738 710	753 738 710	768 s 733 m	771 w 723 vs	775 w 717 s	763 s 732 m
$\delta(\text{CCC})$	–	651 618	651 618	628 w	609 w	619 m	651 w
$\delta(\text{SCSS})$	507	–	–	525 w	525 w	516 w	507 w
$\omega(\text{SCS})$	–	–	–	463 m	463 m	468 w	466 m

vs- очень сильное, s- сильное, m- среднее, w- слабое, sh- плечо

ИК спектры исследуемых молекул также доказывают присутствие dmit лиганда. Полосы около  $890$  и  $1060 \text{ см}^{-1}$  являются характеристическими полосами колебаний S–C(S)–S тиокарбонатной группы. Полоса поглощения вблизи  $1060 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентному колебанию  $\nu(\text{C}=\text{S})$  с участием плоских деформационных колебаний  $\delta(\text{S}-\text{C}-\text{S})$ , а полосу около  $890 \text{ см}^{-1}$  приписывают неплоскому деформационному колебанию dmit кольца [19]. Полосы поглощения в области  $1410-1450 \text{ см}^{-1}$  относятся к „чисто“ C=C валентным колебаниям dmit лиганда. В ИК спектрах диметил и дибензоил производных dmit, эти полосы наблюдаются при  $1470$  и  $1461 \text{ см}^{-1}$ , соответственно [20]. Основываясь на данных таблицы 1, можно сделать вывод, что прочность координационных связей с аминами практически не зависит от природы центрального атома, а с dmit практически одинакова в комплексах  $[\text{Fe}(\text{dmit})(\text{phen})_2]$  и  $[\text{Co}(\text{dmit})(\text{phen})_2]$  (положение по-

лос колебаний  $\nu(\text{C}=\text{S})$  и  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ). В комплексах  $[\text{Fe}(\text{dmit})(\text{bpy})_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{dmit})(\text{bpy})]$  dmit координирован прочнее — полосы поглощения  $\nu(\text{C}=\text{S})$  и  $\nu(\text{C}=\text{C})$  смещены в сторону больших частот по сравнению с соответствующими частотами не координированного лиганда ( $1020$  и  $1420 \text{ см}^{-1}$ , соответственно).



**Рис. 2.** ИК спектры комплексов: (a)  $[\text{Fe}(\text{dmit})(\text{bpy})_2]$ , (b)  $[\text{Fe}(\text{dmit})(\text{phen})_2]$ , (c)  $[\text{Co}(\text{dmit})(\text{phen})_2]$ , (d)  $[\text{Zn}(\text{dmit})(\text{bpy})]$ .

### Термогравиметрический анализ

Все комплексы были исследованы с помощью термогравиметрического метода от комнатной температуры до  $773 \text{ К}$ .

Термическое разложение смешанных комплексов dmit не было описано в литературе ранее. Мы можем сделать только допущения о продуктах, образуемых в ходе разложения изучаемых комплексов. Однако, комплексы  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Zn}(\text{II})$  с цианодитиолформиатом, которые имеют некоторую структурную аналогию с дитиоленовыми комплексами, были хорошо изучены авторами работы [21].

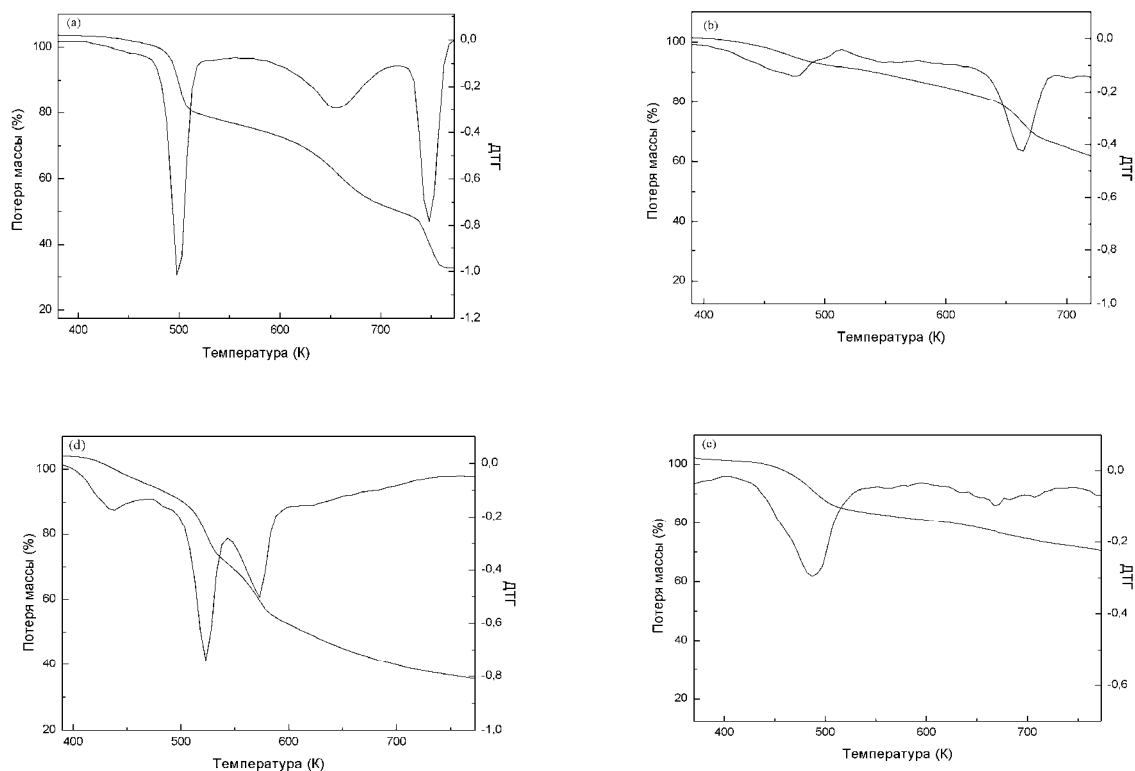
Комплекс **1** термически стабилен до  $482 \text{ К}$ , выше этой температуры разлагается в три последовательные стадии, как видно из ТГ-ДТГ кривых на Рис. 3(a). На первой стадии, между  $484$  и  $532 \text{ К}$  происходит потеря массы  $22.7 \%$ , как видно из таблицы 2. Вторая стадия разложения наблюдается в температурном интервале  $497$ - $822 \text{ К}$  и связана с  $32.2 \%$  потери массы. Третья стадия разложения происходит в температурном интервале  $722$ - $772 \text{ К}$  с  $13.2 \%$  потерей массы. Первые два эффекта соответствуют отщеплению молекул дипиридила; вероятнее всего первый эффект соответствует отщеплению одной молекулы bpy, а при втором отщепляется вторая. Меньшую по сравнению с ожидаемой потерю массы на первой стадии можно объяснить тем, что bpy имеет температуру кипения  $546 \text{ К}$ , а первая стадия разложения происходит при температуре  $499 \text{ К}$ . Третья стадия разложения соответствуют разрушению координированного dmit лиганда, причем потеря массы на третьей стадии соответствует отщеплению  $\text{CS}_2$ .

ТГ-ДТГ кривые комплекса **2**, Рис. 3(b), указывают, что комплекс термически стабилен до  $379 \text{ К}$ . Разложение комплекса происходит в две отдельные стадии: в температурных интервалах  $379$ - $534$ ,  $414$ - $689$  с потерями массы  $9.6$ ,  $10.7\%$ , соответственно. Несоответствующая формульной потеря массы может объясняться тем, что отщепляющийся фенантролин испаряется лишь частично (первая стадия отщепления происходит при  $462 \text{ К}$ , тогда как температура кипения фенантролина значительно выше  $573 \text{ К}$ ). Последний эффект связан с деструкцией dmit.

Термическое разложение комплекса **3** наблюдается в две стадии в исследуемом интервале температур с 18.9 и 10.4 % потерей массы, в температурных интервалах 407-562 и 527-782, соответственно, Рис. 3(с). Обе стадии соответствуют потере одной молекулы фенантролина (здесь потеря массы в точности соответствует формульной, так как вторая стадия происходит при 659 К (таблица 2, где  $T_j^{(0)}$  – это температура разложения при бесконечно малой скорости нагрева), что, вероятно, выше температуры кипения фенантролина). Таким образом, отщепление фенантролина соответствует образованию полиядерных комплексов.

Термическое разложение комплекса **4** начинается при 423 К, Рис. 3(d). Так же как и комплекс **1**, разрушение комплекса **4** происходит в три отдельные стадии: в температурных интервалах 383-458, 503-538 и 428-738 с потерей массы 4.4, 6.4 и 50.1 %, соответственно. Разложение этого комплекса также происходит ступенчато, но начинается при более низких температурах.

Таким образом, исследованные нами смешанно-лигандные комплексы 1,3-дителиол-2-тион-4,5-дитиолата с ионами переходных металлов - Co, Zn, Fe стабильны вплоть до 379 К. Разложение этих комплексов начинается с отщепления координированного диамина, причем комплекс цинка менее, а комплекс кобальта более устойчивы, чем соответствующие комплексы железа, что отражает различие прочности координационных связей в них и согласуется с результатами ИК-спектроскопического исследования. Разложение происходит в две или три последовательные стадии, причем, последняя во всех случаях связана с деструкцией dmit. Это можно объяснить большей прочностью хелатных циклов ионов  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  с dmit, чем с гетероциклическими диаминами.



**Рис. 3.** ТГ-ДТГ кривые: (а)  $[\text{Fe}(\text{dmit})(\text{bipy})_2]$ , (b)  $[\text{Fe}(\text{dmit})(\text{phen})_2]$ , (с)  $[\text{Co}(\text{dmit})(\text{phen})_2]$ , (d)  $[\text{Zn}(\text{dmit})(\text{bipy})]$ .

### Благодарность

Автор С.В. Витушкина признательна SAIA (Словацкое Академическое Информационное Агентство) за финансовую поддержку при проведении исследований на кафедре неорганической химии Университета П.Йо.Шафарика в Кошице, Словакия.



**Список литературы**

1. Cassoux P// Coord. Chem. Rev. 1999. V 185-186. P. 213.
2. Cassoux P., Valade L., Kobayashi H., Clark R.A., Underhill A.E.// Coord. Chem. Rev. 1991. 110. P. 115.
3. Youcun C., Guangxiang L., You S. etc. // Polyhedron 2005. V. 24. P. 2269.
4. Rovira C. // Chem. Eur. J. 2000. V. 6. № 10. P. 1723.
5. Pullen A.E., Olk R.-M. // Coord. Chem. Rev. 1999. V.188. P. 211.
6. Comerlato N.M., Ferreira G.B., Howie R.A, etc.// J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P.2424.
7. Guo W.-Yo, Peng Zh., Wang Ch., etc.// J. Coord. Chem. 2006. V.59. №11. P. 1213.
8. Tomoko K., Ogawa K., Sasahi Yu.// Inorg.Chim.Acta. 2008. V.361 P. 269.
9. Bernardo da Cruz A.G., Wardell J.L., Rocco A.M.//Termochimica Acta. 2006. V.443. P.217
10. Melo D.M.A., Borges F.M.M., Lima F.J.S., Scatena H.Jr., Zinner L.B., Fernandes V.J., Souza W.S.C., Silva Z.R.// J. Therm. Anal. Calorim. 1999. 56. P. 805.
11. Lu Z.R., Ding Y.C., Xu Y., Dai J., Chin. J.// Inorg. Chem. 2003.19. P. 920.
12. Аллаhverдов Г.Р., Степин Б.Д.// Ж. Физ.Хим. 1969. 43. С. 2268.
13. Steimecke G., Kirmse R., Hoyer E.// Z. Chem. 1975. 15. P. 28.
14. Zinenko T.N., Starodub V.A., Kazachkov A.P.// J. Coord. Chem. 2003. V.29. №6. P.428.
15. Сементовский Ю.В.// Зав. Лаб. 1956. Т.22. С.122.
16. Strukl J.S., Walter J.L.// Spectrochimica Acta. 1971. 27A. P. 209.
17. Strukl J.S., Walter J.L.// Spectrochimica Acta. 1971. 27A. P. 223.
18. Krishnan K., Plane R.A.// Spectrochimica Acta. 1969. 25A. P. 831.
19. Rocco A.M., Pereira R.P., Bonapace J.A.P., Comerlato N.M., Wardell J.L., Milne B.F., Wardell S.M.S.V.// Inorg. Chim. Acta. 2004. 357. P. 1047.
20. Joy V.T., George L., Srinivasan T.K.K.// Chem. Phys. Let. 1999. 302. P. 517.
21. Prasad R., Kumar A.// Thermochim. Acta. 2002. 383. P. 59.
22. Vitushkina S., Potočňak I., Schmidt H., Steinborn D., Starodub V. //Proc. of XXII Intern. Conf. On Coord. and Bioinorganic Chemistry, Smolenice, 2009.

*Поступила в редакцию 5 марта 2009 г.*

С. В. Витушкина, В. О. Стародуб. Термічні та спектральні властивості нових змішано-лігандних комплексів перехідних металів з 1,3-дитіол-2-тіон-4,5-дитіолатом (dmit) і гетероциклічними діамінами.

Синтезовані нові змішано-лігандні комплекси 1,3-дитіол-2тіон-4,5-дитіолату (dmit)  $[M(dmit)(diAm)_x]$  (M = Co, Zn, Fe, diAm = 1,10-фенантролін (phen) або 2,2'-дипіридил (bpy); x = 1, 2). Комплекси охарактеризовані методами елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Термічні властивості одержаних комплексів вивчали за допомогою термогравіметричного метода (ТГ). Термогравіметричний аналіз показав, що комплекси термічно стабільні аж до 380 К і їх розклад проходить в три або дві послідовні стадії. Термічна стабільність досліджуваних комплексів корелюють з їх спектральними властивостями. По термогравіметричним даним розраховані енергія активації  $E_a$ , та передекспоненціальний множник Z.

Ключові слова: 1,3-дитіол-2тіон-4,5-дитіолат; Dmit; Змішано-лігандні комплекси; Термічний розклад; Енергія активації.

S. V. Vitushkina, V. A. Starodub. Thermal and spectral properties of new mixed-ligand complexes of transition metals with 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (dmit) and heterocyclic diamines.

The new mixed-ligand complexes of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate with transition metal ions  $[M(dmit)(diAm)_x]$  (M= Co, Zn, Fe, dmit= 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate, diAm= 1,10-phenanthroline (phen) or 2,2'-bipyridine (bpy) and x =1, 2) have been synthesized. They have been characterized using elemental analysis and infrared spectroscopy. Thermal behavior of these complexes have been studied by thermogravimetry (TG). The TG analysis has shown that the complexes are thermally stable up to 380 K and their decomposition occurs in three or two consecutive stages. A thermal stability scale for studied complexes was based on the thermal properties. Kinetics parameters, activation energy  $E_a$ , and apparent kinetic parameters Z, have been calculated from the thermogravimetric data.

Keywords: 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate; Dmit; Mixed-ligand complexes; Thermal decomposition; Activation energy.