

Т.А. Родина, С.А. Лескова

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДДУКТОВ
ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТОВ МЕДИ(II)
И ЦИНКА С ПИРИДИНОМ ПО ДАННЫМ ЭПР,
ЯМР (^{13}C , ^{15}N) СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО
РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И РСА**

Adducts of zinc and copper(II) dithiocarbamate complexes with pyridine have been prepared and studied by ESR, MAS NMR (^{13}C , ^{15}N) spectroscopy and X-Ray crystallography.

Интерес к аддуктам комплексов переходных металлов с бидентатными S,S-координирующими лигандами обусловлен возможностью их практического применения как ускорителей вулканизации каучука, в качестве фунгицидов, антиоксидантов, присадок к смазочным маслам и др. В растворах аддуктообразование сопровождается диссоциацией димерных дитиокарбаматных комплексов с образованием моноядерных аддуктов со стехиометрией металл: основание = 1:1 [1, 2]. При этом образуемые аддукты имеют квадратно-пирамидальное строение с аксиальной координацией молекулы донорного основания.

В настоящей работе на базе методов ЭПР, MAS (^{13}C , ^{15}N) ЯМР спектроскопии и РСА исследованы строение и физико-химические свойства кристаллических пиридинатов диметил- и диэтилдитиокарбаматных комплексов меди(II) и цинка, полученных при использовании различных методических подходов.

Экспериментальная часть

Кристаллические образцы бис-(диметилдитиокарбамато)пиридинцинка $[\text{Zn}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (I) и бис-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинка $[\text{Zn}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (II) были получены количественной хемосорбцией пиридина порошкообразными образцами исходных биядерных комплексов $[\text{Zn}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ (R = CH_3 [3], C_2H_5 [4]), а также взаимодействием исходных веществ в толуольном растворе, содержащем 5% избыток пиридина, и последующей кристаллизацией при медленном испарении растворителя. Выделенные кристаллы промывали небольшим количеством толуола, сушили на воздухе и хранили в запаянных ампулах. По данным ЯМР (^{13}C , ^{15}N) образцы каждого соединения, полученные по разным методикам спектрально идентичны.

Образцы бис-(диметилдитиокарбамато)пиридинмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (III) и бис-(диэтилдитиокарбамато)пиридинмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (IV) были получены в виде изотопозамещенных соединений, магниторазбавленных цинком (Cu:Zn = 1:1000), аналогично I и II. Для синтеза применяли высокообогащенные в изотопном отношении соли меди(II) с концентрацией ^{63}Cu 99.3 ат. % и ^{65}Cu 99.2 ат. %.

Спектры ЭПР магниторазбавленных комплексов III и IV записаны на радиоспектрометре «70-02 XD/1» (МП «СЗ», г. Минск) с рабочей частотой ~9.5 ГГц при комнатной температуре и 77 К; измерение рабочей частоты проводили микроволновым частотомером «ЧЗ-46». g-Факторы рассчитывали относительно ДФПГ. Моделирование спектров ЭПР проводили в рамках второго приближения теории возмущений с использованием программы «WIN-EPR SimFonia», версия 1.2 (программный продукт компании «Bruker»).

Для исследования непарамагнитных соединений I и II использовали импульсную спектроскопию ЯМР высокого разрешения в твердой фазе на ядрах ^{13}C ($I = 1/2$; $\mu = 0.7021$ Я.М.) и ^{15}N ($I = 1/2$; $\mu = -0.2831$ Я.М.) при естественном содержании изотопов. Спектры ЯМР регистрировали при комнатной температуре на радиоспектрометре «CMX-360» (фирма «Chemagnetics Infinity», США) с рабочими частотами 90.52 (^{13}C) и 36.48 (^{15}N) МГц, сверхпро-

водящим магнитом - $B_0 = 8.46$ Тл и Фурье-преобразованием. Изотропные хим. сдвиги ядер ^{13}C даны в миллионных долях (м.д.) относительно одной из компонент внешнего стандарта – кристаллического адмантана [5] ($\delta = 38.48$ м.д. относительно тетраметилсилана); ядер ^{15}N – относительно кристаллического NH_4Cl (0 м.д., -341 м.д. в абсолютной шкале [6, 7]). Для уточнения значений хим. сдвигов и соотношения интегральных интенсивностей перекрывающихся резонансных сигналов в спектрах ЯМР использовался прием пофрагментного математического моделирования спектров.

Рентгеновские эксперименты для соединения II выполнены при температуре 203(1) К на дифрактометре «BRUKER SMART 1000 CCD» (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника».

Обсуждение результатов

Спектр ЭПР магниторазбавленной цинком бис-(диметилдитиокарбамато)пиридинмеди(II) (рис. 1) характеризуется присутствием в высокопольной области двух пиков ДП и трехосной анизотропией g- и A-тензоров (табл. 1), что для пятикоординационных комплексов меди является отражением заметного вклада тригонально-бипирамидальной составляющей в геометрию координационного полиэдра комплексообразователя.

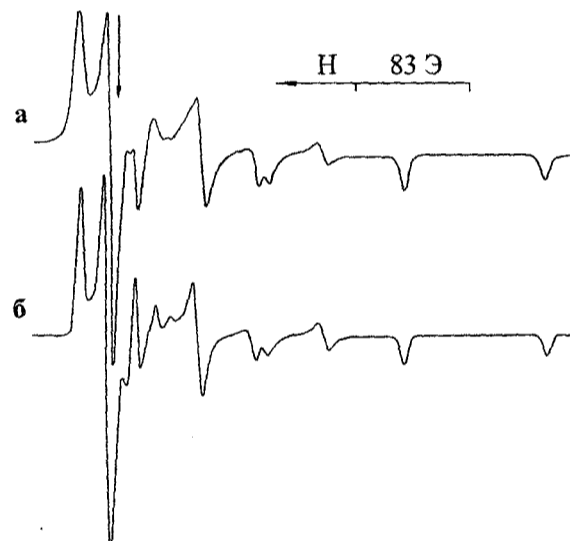


Рис. 1. Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры ЭПР магниторазбавленного цинком аддукта $[\text{Cu}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$.

Компьютерное моделирование позволило выявить в высокопольной области присутствие третьей ориентации с $g_3 = 2.019$. Для оценки вклада ТБП составляющей в геометрию полиэдра меди использовался предложенный в работе [8] параметр $\Delta = (A_1^{\text{Cu}} - A_1^{\text{Cu}})$. Для аддукта III это значение составляет 69 Э, что соответствует вкладу ТБП составляющей ~75%.

В спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 2,а) можно выделить две группы сигналов, обусловленных диметилдитиокарбаматными лигандами и молекулами пиридина (табл. 2). Синглетные сигналы, обусловленные положением ^{13}C в составе CH_3 - и $=\text{NC}(\text{S})\text{S}$ - групп, отражают структурную эквивалентность атомов углерода дитиокарбаматных групп.

Дополнительное расщепление (43 Гц) обсуждаемого сигнала является результатом проявления диполь-дипольных взаимодействий ядер ^{13}C с квадрупольным ядром ^{14}N ($I = 1$). В соответствии с данными работы [9] группа сигнала

Таблица 1

Параметры ЭПР магнитноразбавленных аддуктов
дитиокарбаматных комплексов меди(II) с пиридином

Комплекс		g_1	$*A_1^{Cu}$	g_2	$*A_2^{Cu}$	g_3	$*A_3^{Cu}$
**[Cu(NC ₅ H ₅){S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₂	295 К	2.118	137/147	2.036 2.047	30.3/32.5 32.5/34.8	2.019	5.6/6.0
	77 К	2.120	143/153	2.035 2.049	33.1/35.5 35.4/37.9	2.017	6.9/7.4
*** α -[Cu(NC ₅ H ₅){S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₂	295 К	2.121	135/145	2.039	32/34	2.019	5.0/5.5
	77 К	2.123	139/149	2.039	35/37	2.017	5.5/6.0
*** β -[Cu(NC ₅ H ₅){S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₂	295 К	2.118	137/147	2.039	32/34	2.019	5.0/5.5
	77 К	2.120	141/152	2.039	35/37	2.017	5.5/6.0
[Cu(NC ₅ H ₅){S ₂ CN(CH ₃) ₂] ₂		2.118	123/131	2.062	54/58	2.019	15/16

* Значения констант СТС (Э) даны для изотопов ⁶³Cu/⁶⁵Cu.

** Аддукт получен абсорбцией основания из газовой фазы.

*** Аддукт получен кристаллизацией из раствора.

Таблица 2

Химические сдвиги (м.д.) сигналов ЯМР ¹³C и ¹⁵N для [Zn₂{S₂CN(CH₃)₂]₄ и [Zn(NC₅H₅){S₂CN(CH₃)₂]₂ относительно TMS и NH₄Cl

Соединение	S(S)CN(CH ₃) ₂			NC ₅ H ₅			
	=NCS ₂ -	-CH ₃	=N-	<i>o</i> -CH-	<i>m</i> -CH-	<i>n</i> -CH-	=N-
[Zn ₂ {S ₂ CN(CH ₃) ₂] ₄	203.1 (35)*	48.5	112.3				
	202.8	48.2	122.8				
	202.6	47.8					
	202.4	47.4					
		46.7					
	46.6						
[Zn(NC ₅ H ₅){S ₂ CN(CH ₃) ₂] ₂	204.7 (43)*	47.8 45.9	106.8	149.5	127.9	143.0	218.5
NaS ₂ CN(CH ₃) ₂ ·xH ₂ O	209.7 (51)* 207.4 (43)*	47.5(39)* 47.0(31)*	116.7				
NC ₅ H ₅ [7,9]				149.8	123.6	135.7	258.0

* Асимметричные ¹³C-¹⁴N дублеты (в Гц).

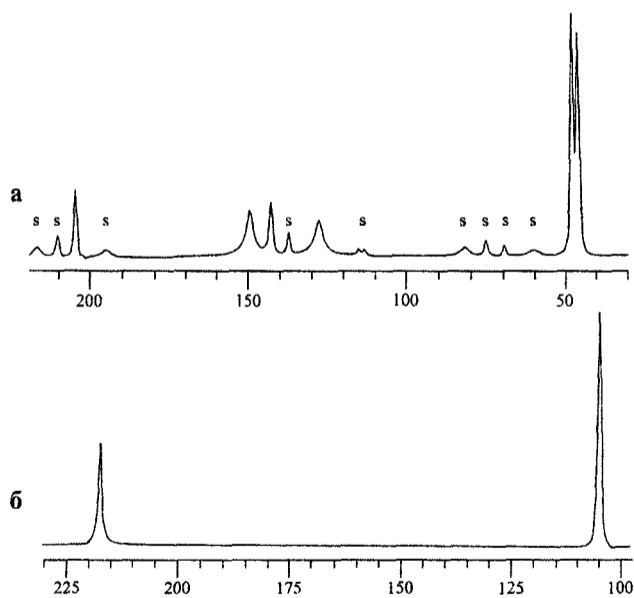


Рис. 2. Спектры ЯМР ¹³C (а) и ¹⁵N (б) аддукта [Zn(NC₅H₅){S₂CN(CH₃)₂]₂.

лов в центральной части спектра отнесена к атомам углерода в *o*-, *m*- и *n*-положениях координированной молекулы пиридина. При этом резонансные сигналы *o*- и *m*- ¹³C существенно уширены (рис. 2,а), что свидетельствует о проявлении часто наблюдаемой для координированного пиридина молекулярной динамики вокруг связи N-Zn.

Спектр ЯМР ¹⁵N (рис. 2,б) представлен двумя резонансными сигналами. На основании дополнительных данных (табл. 2), полученных для NaS₂CN(CH₃)₂·xH₂O и [Zn₂{S₂CN(CH₃)₂]₄, сигнал с $\delta = 106,8$ м.д. отнесен к структурно-эквивалентным положениям ¹⁵N в составе двух терминальных диметилдитиокарбаматных лигандов. Структурное положение с $\delta = 218,5$ м.д. в соответствии с данными [8] отнесено к координированной молекуле пиридина.

Таким образом, аддуктообразование диметилдитиокарбаматных комплексов с пиридином приводит к образованию мономерных аддуктов, существующих в единственной молекулярной форме и характеризующихся высокой степенью симметричности.

Для исследования влияния алкильных заместителей в составе лигандов методами радиоспектроскопии были изучены аддукты диэтилдитиокарбаматных комплексов меди(II) и -цинка.

При количественной абсорбции пиридина магнитноразбавленными поликристаллическими образцами [⁶³CuZn{S₂CN(C₂H₅)₂]₄, по данным ЭПР, происходит переход исходного димерного комплекса в аддукт со стехио-

метрии $M:Pu = 1:1$. В спектрах ЭПР, зарегистрированных при комнатной температуре (рис. 3,б) и при 77 К (рис. 3,в), отмечается присутствие в высокопольной области спектров системы пиков дополнительного поглощения (ДП), а также наличие трехосной анизотропии g и A -тензоров (табл. 1).

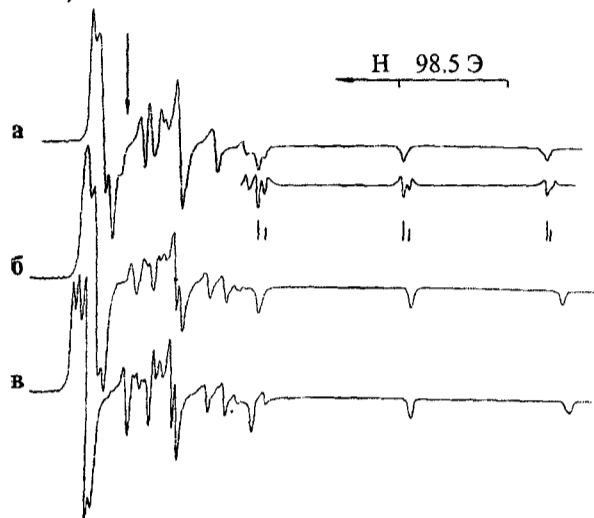


Рис. 3. Спектры ЭПР магнитноразбавленных цинком $Cu:Zn = 1:1$ аддуктов бис-(диэтилдитиокарбамато)меди(II) с пиридином: кристаллического (а) (низкопольные компоненты даны в форме третьей производной) и сорбционного при 298 К (б) и 77 К (в).

Дальнейшее компьютерное моделирование экспериментальных спектров ЭПР показало, что в составе исследуемого аддукта имеется не один, а два типа структурно-магнитно-неэквивалентных молекул. Об этом свидетельствует наличие слабоинтенсивных компонент СТС в перпендикулярной ориентации. А при регистрации спектра при 77 К, когда уменьшаются эффекты теплового уширения компонент СТС, в высокопольной области удается наблюдать не один, а два слабоинтенсивных пика дополнительного поглощения – по одному от каждой формы аддукта. Условием появления второго пика ДП в модельном спектре является наличие еще одной высокопольной ориентации с g -фактором, близким к чисто спиновому значению.

В спектре ЭПР (рис. 3,а) осажденного аддукта наблюдается уширение компонент СТС в параллельной ориентации. Двойное дифференцирование спектра показало, что все обсуждаемые линии СТС в действительности представляют собой суперпозицию двух сигналов. При этом в высокопольной области присутствуют два пика дополнительного поглощения (ДП). Это отражает существование кристаллического пиридината в двух формах: α и β , несколько отличающихся значениями g и A .

Трехосная анизотропия параметров ЭПР аддуктов, полученных по разным методикам, свидетельствует о геометрии координационного полиэдра меди(II) промежуточной между квадратно-пирамидальной (C_{4v}) и тригонально-бипирамидальной (D_{3h}). В этом случае основное состояние неспаренного электрона является результатом комбинации d_{xy}^2 - и d_{z^2} -орбиталей.

Дополнительные данные о строении аддуктов были получены при использовании метода ^{13}C , ^{15}N ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе.

Спектр ЯМР ^{13}C аддукта, полученного при абсорбции пиридина из газовой фазы, характеризуется наличием двух групп сигналов: от дитиокарбаматных лигандов и молекул пиридина (рис. 4,а) (символом «S» обозначены компоненты спектра – «сайдбанды», обусловленные неполным усреднением анизотропии химического сдвига исследуемых ядер при используемых скоростях вращения образцов [3]). Значения хим. сдвигов (табл. 3) позволяют сигналы в

интервалах $203,0 \div 205,3$; $48,9 \div 50,8$ и $11,2 \div 14,9$ м.д. отнести к положениям ядер ^{13}C в составе дитиокарбаматной, метиленовой и метильной групп, соответственно [9]. Наличие структурной неэквивалентности обсуждаемых групп $=NC(S)S$ (1:2:1), $-CH_2-$ (1:1) и $-CH_3$ (1:1:2:1:2:1) – свидетельствует о присутствии в структуре аддукта четырех различающихся в структурном отношении дитиокарбаматных лигандов. Это представление полностью согласуется с данными ЭПР о существовании двух структурно-неэквивалентных молекул комплекса.

Данные [9] позволяют отнести три (2:1:2) сигнала со значениями хим. сдвигов 126,5; 140,1 и 148,8 м.д. к m -, p - и

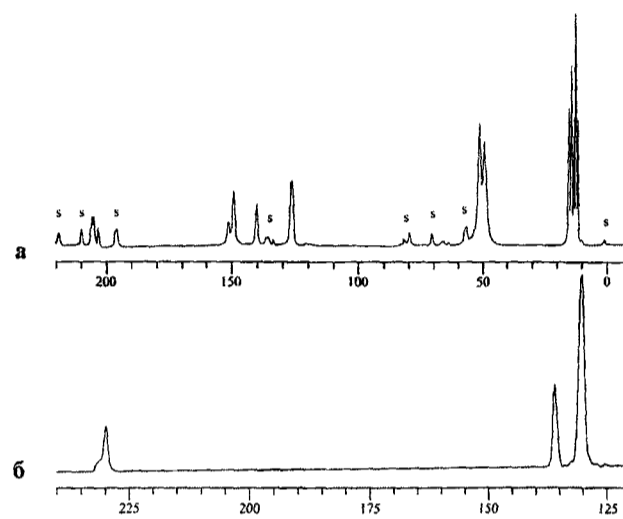


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C (а) и ^{15}N (б) пиридината бис-(диэтилдитиокарбамато)цинка.

o -углеродным атомам молекулы пиридина (табл. 3). При этом сигнал, обусловленный атомами ^{13}C в o -положениях, расщеплен на асимметричный дублет (3:1), что свидетельствует о магнитной неэквивалентности ядер одного из o -углеродных атомов по отношению к трем другим. Последнее приводит к выводу о присутствии в составе комплекса двух несколько неэквивалентных молекул пиридина.

В спектре ЯМР ^{15}N , имеющем более простой вид (рис. 4,б), можно выделить асимметричный сигнал от молекул пиридина и два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1:3, обусловленных диэтилдитиокарбаматными лигандами. При этом структурные положения атома азота в составе лигандов одной молекулы аддукта полностью эквивалентны; а в другой – одно из положений эквивалентно по отношению к двум вышеупомянутым, но неэквивалентно со вторым.

Сопоставление величин хим. сдвигов ^{15}N сигналов (табл. 3) терминальных и мостиковых дитиокарбаматных лигандов в димерной молекуле $[Zn_2\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_4]$ ($\delta = 136,8$ и $149,8$ м.д. соответственно) позволяет прийти к заключению, что все четыре дитиокарбаматных лиганда в составе аддукта являются терминальными.

Различие между двумя формами аддукта на структурном уровне связано с различным распределением электронной плотности в дитиокарбаматных лигандах. Из трех связей N-C наиболее прочной является связь атома азота с углеродом дитиокарбаматной группы, которая заметно короче одинарной связи [11]. Это свидетельствует о значительном вкладе двоевязанности и примешивании sp^2 - к sp^3 -гибридному состоянию атома азота. По этой причине на атоме азота сосредоточен избыточный положительный заряд δ^+ , тогда как заряд δ^- локализован по четырехчленному металлоциклу $MeCS_2$:

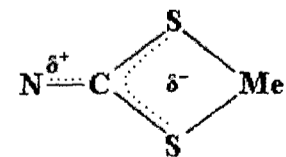


Таблица 3

Химические сдвиги (м.д.) ЯМР ^{13}C и ^{15}N для $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$ и $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ относительно TMS и NH_4Cl

Соединение	$\text{S}(\text{S})\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$				NC_5H_5			
	=NCS ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₃	=N-	o-CH	m-CH	n-CH	=N-
$[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$	202.3 (44.0)* термин. 199.7 (41.5)* мостик.	50.0 50.8	14.6 12.8	136.8 термин. 149.8 мостик.				
$[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]**$	205.3 (51)* 204.7 (37)* 203.0 (37)*	50.8 48.9 (36) *	14.9 14.6 13.8 12.8 12.0 11.2	136.2 130.5	150.9 148.8	126.1	139.7	229.8
$[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]***$	204.4	51.5 50.7 49.5	15.4 14.5 13.3 12.9 12.6 12.1 11.8 11.2	134.0 132.2 131.3	150.7 148.7	126.5 125.8	140.3	231.5 228.8
$\text{NaS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [9]	206.5	49.5	12.3	139.1				
NC_5H_5 [7,9]					149.8	123.6	135.7	258.0

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

** Аддукт получен абсорбцией основания из газовой фазы.

*** Аддукт получен кристаллизацией из раствора.

Отсюда следует, что меньшей степени электронного экранирования ядра азота соответствует больший избыточный положительный заряд на атоме, а в структурном отношении – больший вклад sp^2 -гибридного состояния в связь N–CS₂. То есть, обсуждаемая связь в одном из четырех дитиокарбаматных лигандов более прочная.

Таким образом, в результате абсорбции пиридина из газовой фазы поликристаллическими образцами комплексов состава $[\text{ZnM}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ происходит диссоциация димерных молекул и образуются два типа структурно-неэквивалентных мономерных молекул аддукта состава $[\text{M}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (M = Cu, Zn).

В экспериментальном ^{13}C ЯМР спектре кристаллического аддукта (рис. 5,а) можно выделить три группы сигналов от дитиокарбаматных лигандов и три сигнала от координированной молекулы пиридина (табл. 3). Единственный ^{13}C сигнал ($\delta = 204,4$ м.д.) дитиокарбаматной группы косвенно указывает на мономерное строение аддукта. А соотношение интегральных интенсивностей этого сигнала и сигнала n -углеродного атома молекулы пиридина (2:1) свидетельствует о стехиометрии M:Py = 1:1. Присутствие восьми ^{13}C сигналов от терминальных метильных групп отражает наличие в структуре образца, по крайней мере, двух структурно-неэквивалентных молекул.

В спектре ЯМР ^{15}N аддукта (рис. 5,б) присутствуют три сигнала с интегральным соотношением интенсивностей 1:2:1 ($\delta = 131,3; 132,2$ и $134,0$ м.д.), обусловленные четырьмя структурно-неэквивалентными положениями атомов азота в составе дитиокарбаматных лигандов, а также два симметричных (1:1) сигнала 228,8 и 231,5 м.д. – от атомов азота двух структурно-неэквивалентных молекул пиридина. По сравнению со свободным пиридином аддуктообразование приводит к заметному возрастанию электрон-

ного экранирования атомов азота в химически связанных молекулах гетероцикла. Поэтому ^{15}N сигнал с $\delta = 228,8$ м.д. следует отнести к молекуле пиридина, более прочно связанной с комплексообразователем (то есть в составе α -формы аддукта). Соответственно, второй сигнал с $\delta = 231,5$ м.д. обусловлен β -формой.

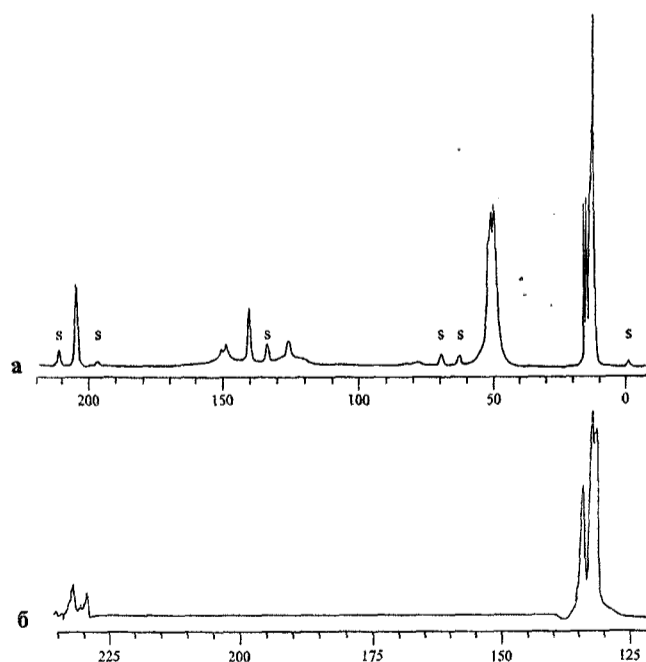
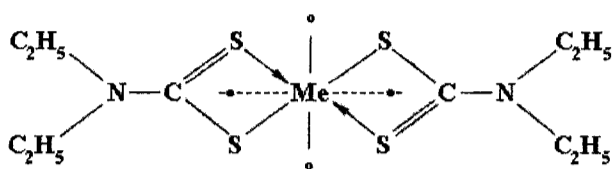


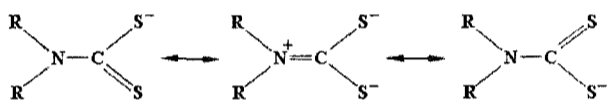
Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C (а) и ^{15}N (б) поликристаллического комплекса состава $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$.

Различие в структурной организации двух форм кристаллического аддукта обусловлено различным способом ориентации плоскости пиридинового гетероцикла относительно биссектральной оси, проходящей через оба металлоцикла:

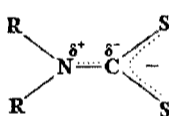


Принципиально возможны две крайние ситуации: а) плоскость гетероцикла перпендикулярна биссектральной оси; б) плоскость и ось копланарны. В первом случае молекула пиридина испытывает меньшее отталкивание со стороны дитиокарбаматных лигандов и, следовательно, связана несколько прочнее, чем во втором (с позиций спектроскопии ЭПР этой форме аддукта соответствует меньшее значение A_{1Cu} при большем значении g_1 – низкопольная или α -форма).

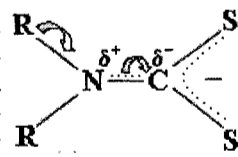
Анализ хим. сдвигов ^{15}N позволяет отметить их большие значения для диэтилдитиокарбаматных лигандов (на ~25 м.д.) по сравнению с диметилдитиокарбаматными лигандами в составе пиридинатов. Это обстоятельство можно объяснить влиянием природы алкильных заместителей на характер распределения электронной плотности в сопряженной системе дитиокарбаматного лиганда, корректное описание которой возможно при использовании трех резонансных структур:



Мезоформула дитиокарбаматной группы, являющаяся результатом усреднения трех резонансных структур, может быть представлена в следующем виде:



Структурный фрагмент C_2N-CSS имеет плоскостной характер благодаря нахождению атомов углерода и азота в состоянии, близком к sp^2 -гибридизации. Алкильные заместители являются донорами электронной плотности и проявляют (+) индуктивный эффект, увеличивая электронную плотность на атоме азота. Их способность к (+)I эффекту количественно выражается с помощью индуктивных констант Тафта σ^* . Для $-CH_3$ группы константа Тафта равна 0,00, тогда как для группы $-C_2H_5$ ее значение составляет -0,10. То есть электронодонорные свойства последней в отношении атома азота выше и следует ожидать меньших значений хим. сдвигов ^{15}N для диэтилдитиокарбаматных комплексов в сравнении с диметилдитиокарбаматными. Однако в действительности все обстоит прямо противоположно. Причина этого заключается в том, что в сопряженной системе дитиокарбаматной группы алкильные заместители проявляют еще и (+) мезомерный эффект, участвуя в σ - π -сопряжении. Причем величина мезомерного эффекта существенно выше, чем индуктивного. Особенность его заключается в том, что перенос электронной плотности осуществляется с алкильных заместителей не на непосредственно связанный с ними атом азота, а на более удаленный атом углерода:



Поэтому более высокие электронодонорные свойства и больший (+)M-эффект этильных групп по сравнению с метильными вызывает большее возрастание отрицательного заряда на углеродном атоме и положительного заряда – на атоме азота.

Для проверки структурных выводов и отнесения сиг-

налов ЯМР ^{13}C и ^{15}N для кристаллического пиридината было установлено строение на молекулярном уровне по данным рентгеноструктурного анализа (РСА).

Кристаллы бис-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинка относятся к ромбической сингонии. Элементарная ячейка включает восемь молекул комплекса, четыре из которых несколько структурно неэквивалентны по отношению к четырем другим (рис. 6).

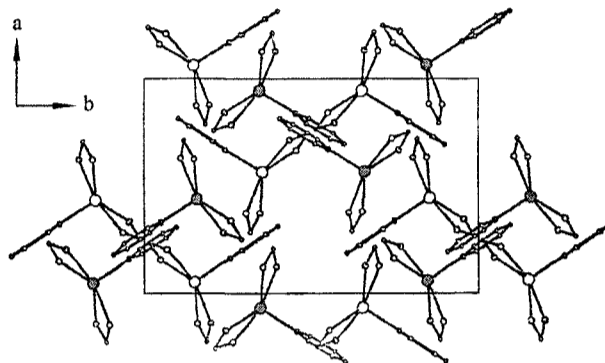


Рис. 6. Проекция структуры $[Zn(NC_5H_5)\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$ на плоскость (ab). Фрагменты $N(C_2H_5)_2$ в составе лигандов не приведены. Атомы Zn(2) заштрихованы.

На молекулярном уровне в обоих случаях атом цинка координирует два дитиокарбаматных лиганда и молекулу пиридина, имея КЧ = 5. Дитиокарбаматные лиганды анизобидентатны: одна из связей Zn-S (2,32-2,34) существенно короче другой (2,56-2,62 Å) (табл. 4), а четырехчленные металлоциклы ZnS_2C практически плоские. Молекулы комплексов образуют слой вдоль кристаллографической оси c (Z). Хотя на молекулярном уровне структурная организация аддуктов двух структурных типов в значительной степени подобна (рис. 7, а, б), тем не менее имеется существенное различие в положении плоскости пиридинового гетероцикла, иллюстрируемое значениями торсионных углов, которые в двух молекулах составляют соответственно:

$S(6)-Zn(1)-N(5)-C(17)$ 52,5(6) $S(5)-Zn(2)-N(1)-C(6)$ -45,7(5)
 $S(6)-Zn(1)-N(5)-C(18)$ -130,1(5) $S(5)-Zn(2)-N(1)-C(3)$ 134,1(5)

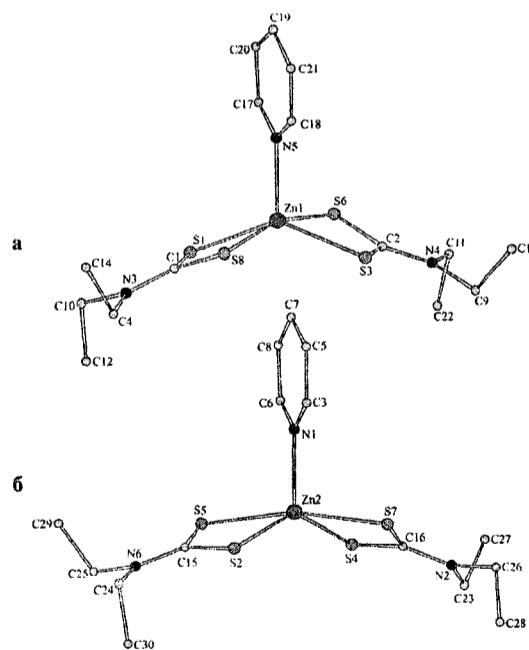


Рис. 7. Молекулярное строение $[Zn(NC_5H_5)\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$: α -форма (а) и β -форма (б).

Таблица 4

Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град.)
в комплексе состава $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$

Связь	d	Связь	d
Молекула « α »		Молекула « β »	
Zn(1)–N(5)	2,072(5)	Zn(2)–N(1)	2,079(5)
Zn(1)–S(1)	2,334(2)	Zn(2)–S(2)	2,330(2)
Zn(1)–S(3)	2,323(2)	Zn(2)–S(4)	2,335(2)
Zn(1)–S(6)	2,616(2)	Zn(2)–S(5)	2,609(2)
Zn(1)–S(8)	2,590(2)	Zn(2)–S(7)	2,556(2)
S(1)–C(1)	1,737(7)	S(2)–C(15)	1,730(6)
S(8)–C(1)	1,718(7)	S(5)–C(15)	1,707(6)
C(1)–N(3)	1,322(7)	C(15)–N(6)	1,333(6)
S(3)–C(2)	1,721(7)	S(4)–C(16)	1,725(7)
S(6)–C(2)	1,709(7)	S(7)–C(16)	1,704(7)
C(2)–N(4)	1,332(7)	C(16)–N(2)	1,335(7)
Угол ω		Угол ω	
Молекула « α »		Молекула « β »	
S(1)–Zn(1)–S(3)	135,34(7)	S(2)–Zn(2)–S(4)	135,90(8)
S(1)–Zn(1)–S(6)	101,96(6)	S(2)–Zn(2)–S(7)	103,37(6)
S(1)–Zn(1)–S(8)	73,50(6)	S(2)–Zn(2)–S(5)	73,12(6)
S(1)–Zn(1)–N(5)	112,5(2)	S(2)–Zn(2)–N(1)	111,2(2)
S(3)–Zn(1)–S(8)	99,98(6)	S(4)–Zn(2)–S(5)	99,19(7)
S(3)–Zn(1)–S(6)	72,97(6)	S(4)–Zn(2)–S(7)	73,73(6)
S(3)–Zn(1)–N(5)	112,1(2)	S(4)–Zn(2)–N(1)	112,8(2)
S(6)–Zn(1)–S(8)	165,08(6)	S(5)–Zn(2)–S(7)	166,14(7)
S(6)–Zn(1)–N(5)	98,0(2)	S(5)–Zn(2)–N(1)	97,0(2)
S(8)–Zn(1)–N(5)	96,9(2)	S(7)–Zn(2)–N(1)	96,8(2)
Zn(1)–S(1)–C(1)	88,4(2)	Zn(2)–S(2)–C(15)	88,4(2)
Zn(1)–S(8)–C(1)	80,7(2)	Zn(2)–S(5)–C(15)	80,1(2)
Zn(1)–S(3)–C(2)	88,8(2)	Zn(2)–S(4)–C(16)	87,3(2)
Zn(1)–S(6)–C(2)	79,8(2)	Zn(2)–S(7)–C(16)	80,9(2)
S(1)–C(1)–S(8)	117,4(4)	S(2)–C(15)–S(5)	118,3(3)
S(1)–C(1)–N(3)	121,0(5)	S(2)–C(15)–N(6)	119,6(5)
S(8)–C(1)–N(3)	121,7(5)	S(5)–C(15)–N(6)	122,1(5)
S(3)–C(2)–S(6)	118,4(4)	S(4)–C(16)–S(7)	118,0(4)
S(3)–C(2)–N(4)	119,1(6)	S(4)–C(16)–N(2)	119,2(5)
S(6)–C(2)–N(4)	122,5(5)	S(7)–C(16)–N(2)	122,8(6)

Углы между соответствующими биссектральными плоскостями (включающими атомы углерода дитиокарбаматных групп, азот пиридина и комплексообразователь) и плоскостями пиридиновых гетероциклов в обсуждаемых молекулах (рис. 8) не сильно отличаются от 90° :

$85,7^\circ$ – плоскости Zn(1)N(5)C(1)C(2) и Zn(1)N(5)C(17)C(18);

$81,9^\circ$ – плоскости Zn(2)N(1)C(15)C(16) и Zn(2)N(1)C(3)C(6).

С этой точки зрения молекула, содержащая атом Zn(1), является α -формой. Тогда как вторая молекула – β -формой.

Кроме отмеченных различий в двух обсуждаемых типах молекул, различаются и длины соответственных связей. Связь Zn(1)–N(5) в α -форме – $2,072(5)$ Å – несколько прочнее, чем связь Zn(2)–N(1) в β -форме – $2,079(5)$ Å, что согласуется с ранее рассмотренными выводами по данным ЭПР и ЯМР спектроскопии. Таким образом, в исследуемом образце действительно присутствуют изомеры вращения.

Геометрия координационных полиэдров цинка в обоих случаях является промежуточной между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой. В искаженной тригональной бипирамиде цинк, атом азота пиридина и два атома серы (образующие с цинком более короткие связи) находятся в экваториальной плоскости. Два других,

более удаленных, атома серы занимают аксиальные положения. Плоскости пиридиновых гетероциклов образуют с экваториальной плоскостью искаженной бипирамиды углы: $54,4(2)^\circ$ – в α -форме и $58,8(3)^\circ$ – в β -форме (рис. 8).

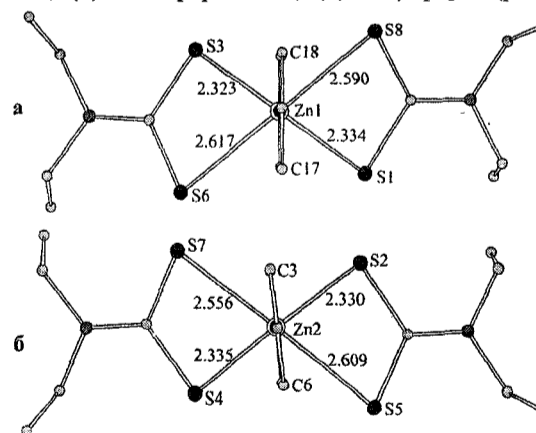


Рис. 8. Проекция молекул $[\text{Zn}(\text{NC}_5\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ на плоскости перпендикулярные направлению вектора связи N–C: а) α -форма; б) β -форма.

При количественной оценке вклада тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной составляющих в геометрию координационных полиэдров комплексообразователей в рассматриваемых молекулах важно отметить следующие обстоятельства:

1) в правильной тригональной бипирамиде аксиально координированные атомы серы и комплексообразователь образуют угол в 180° ; в экваториальной плоскости для нее характерно равенство трех валентных углов при атоме цинка 120° ;

2) правильная квадратная пирамида характеризуется равенством двух углов, образованных комплексообразователем и диагонально расположенными атомами серы, и примерным равенством четырех углов N-M-S.

В рассматриваемом случае имеет место промежуточная ситуация, характеризующаяся вкладом в геометрию обеих составляющих. Количественно вклад квадратно-пирамидальной составляющей для координационных полиэдров цинка в α - и β -формах был рассчитан при использовании методических подходов работы [12]: он оказался примерно одинаковым и в координатах Бэрри (Berry) составляет 45,0 и 44,4%, соответственно. Таким образом, геометрия координационных полиэдров цинка на ~55% обусловлена вкладом тригональной бипирамиды и на ~45% – вкладом квадратной пирамиды.

Для точного отнесения в экспериментальных спектрах ЯМР сигналов ^{15}N следует проанализировать длины связей N-CS₂ (Å) в двух формах пиридината, учитывая наличие двоевзаимности в дитиокарбаматных группах.

α -форма: N(3)-C(1) 1,322(7); N(4)-C(2) 1,332(7)

β -форма: N(2)-C(16) 1,335(7); N(6)-C(15) 1,333(6)

В экспериментальных спектрах ЯМР этим дитиокарбаматным группам соответствуют три сигнала ^{15}N (с соотношением интегральных интенсивностей, близким к 2:1) со значениями хим. сдвигов: $\delta = 131,3$; $132,2$ и $134,0$ м.д. соответственно. Наиболее существенно от трех других отличается самая короткая связь N(3)-C(1), для которой вклад двоевзаимности наиболее значителен. Следовательно, на атоме N(3) локализован самый большой заряд δ^+ , что соответствует наименьшему экранированию ядра. Из трех сигналов ЯМР ^{15}N наиболее заметно отличается также только один сигнал с наибольшим хим. сдвигом $\delta = 134,0$ м.д., именно этот сигнал необходимо отнести к атому N(3).

При аналогичных рассуждениях очевидно, что сигналы со значениями $\delta = 131,3$ и $132,2$ м.д. обусловлены атомами N(4) + N(6) и N(2) соответственно.

Необходимо отметить, что трем сигналам ^{15}N от дитио-

карбаматных групп соответствует единственный сигнал в экспериментальном спектре ^{13}C . Это может свидетельствовать о более высокой чувствительности хим. сдвига ^{15}N , в сравнении с ^{13}C , к малым структурным возмущениям.

Таким образом, аддуктообразование диметил- и диэтилдитиокарбаматных комплексов с пиридином приводит к образованию мономерных аддуктов. При этом бис-(диметилдитиокарбамато)пиридинцинк и -медь(II) существуют в единственной молекулярной форме, характеризующейся высокой степенью симметричности. В то время как бис-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинк и -медь(II) образуют две изомерные формы, различающиеся ориентацией плоскости пиридинового гетероцикла и длиной связи M-N. Характер распределения электронной плотности в молекулах существенно зависит от природы алкильных заместителей в лигандах.

1. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Огородников В.Д. Изучение аддуктов плоских комплексов меди методом ЭПР // Журн. структ. химии. – 1973. – Т. 14, № 6. – С. 994-1002.

2. Петрухин О.М., Маров И.Н., Жуков В.В., Дубров Ю.Н., Ермаков А.Н. Исследование взаимодействия хелатов меди(II) с основаниями методом электронного парамагнитного резонанса // Журн. неорган. химии. – 1972. – Т. 17, № 7. – С. 1876-1885.

3. Klug H.P. The Crystal Structure of Zinc Dimethyldithiocarbamate // Acta Crystallogr. – 1966. – Vol. 21, Pt. 4. – P. 536-546.

4. Bonamico M., Dessy G., Mazzone G., Mugnoli A., Vacicgo A., Zambonelli L. Penta-coordinazione del rame e dello zinco bivalenti nei dietilditiocarbammati di rame e di zinco // Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur. – 1963. – Vol. 35. – P. 338-347.

5. Earl W.L., VanderHart D.L. Measurement of ^{13}C Chemical Shifts in Solids // J. Magn. Reson. – 1982. – Vol. 48, № 1. – P. 35-54.

6. Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Tse J.S. ^{15}N NMR Chemical Shifts in NH_4^+ Salts // Chem. Phys. Lett. – 1983. – Vol. 99, № 2. – P. 177-180.

7. Mason J. Solid State ^{15}N CP/MAS NMR Spectroscopy // In: Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance (Editor-in-Chief Grant D.M. and Harris R.K.). – N.Y.: John Wiley and Sons Ltd. – 1996. – Vol. 5. – P. 3222.

8. Иванов А.В., Форшлинг В., Анцуткин О.Н., Новикова Е.В. Аддукты диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиридином [M(Pip)(Edtc)] и их сольватированные формы состава [M(Pip)(Edtc)]_nL (L = C₂H₆, C₂H₅N, C₂H₅NO): получение, ЭПР- и ЯМР (^{13}C , ^{15}N)-спектры высокого разрешения в твердой фазе // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 3. – С. 174-183.

9. Johnson L.-R.F., Jankowski W.C. // Carbon-13 NMR-Spectra. A Collection of Assigned, Coded and Indexed Spectra. – N.-Y.: John Wiley & Sons. – 1972.

10. Hexem J.G., Frey M.H., Opella S.J. Molecular and Structural Information from ^{14}N - ^{13}C Dipolar Coupling Manifested in High Resolution ^{13}C NMR Spectra of Solids // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 77, № 7. – P. 3847-3856.

11. Fraser K.A., Harding M.M. The Structure of Bis-(N,N-dimethyldithiocarbamato)pyridinezinc // Acta Cryst. – 1967. – Vol. 22, № 1. – P. 75-81.

12. Holmes R.R. // Progress in Inorg. Chem. – 1984. – Vol. 32, № 1. – P. 119.