

УДК 541.49+548.736

С.М. ЗЕМСКОВА, Л.А. ГЛИНСКАЯ, Р.Ф. КЛЕВЦОВА, М.А. ФЕДОТОВ, С.В. ЛАРИОНОВ

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ, ЦИНКА, НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТ-ИОНЫ И МОЛЕКУЛЫ ЭТИЛЕНДИАМИНА

Исследована кристаллическая структура моно- и гетерометаллических комплексов состава $[\text{MEn}_3]\text{L}_2$ ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$), $[\text{MEn}_3][\text{CdL}_3]_2$ ($\text{M} = \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$), содержащих молекулы этилендиамина (En) и диэтилдителиокарбамат-ионы ($\text{L} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}^-$). Все три гетерометаллических комплекса являются изоструктурными и построены из дискретных моноядерных ионов. В катионах $[\text{MEn}_3]^{2+}$ центральный атом М расположен на двойной оси, поэтому из трех металлоциклов MN_2C_2 катиона $[\text{MEn}_3]^{2+}$ имеем два независимых. Один из двух независимых металлоциклов имеет *gosh*-конфигурацию. Хелатные углы N—M—N в координированных молекулах En составляют 77,0 и 82,9° ($\text{M} = \text{Cd}^{2+}$); 80,0 и 80,5° ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$); 79,7 и 80,8° ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$). Атомы азота образуют вокруг М искаженный октаэдр. Средние значения длин связей M—N для указанных комплексов составляют 2,35; 2,19 и 2,16 Å для $\text{M} = \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ и Ni^{2+} соответственно. Все атомы комплексного аниона $[\text{CdL}_3]^-$ располагаются в общей позиции, при этом центральный атом координирует три бидентатно-циклических L⁻-лиганда. Атомы S образуют деформированную тригональную призму, расстояния S...S в вертикальных ребрах которой во всех комплексах имеют почти одинаковые величины в интервале 2,94(1)—3,00(2) Å. Методами ЯМР ¹H, ¹⁴N, ¹¹³Cd показано, что при растворении ионные комплексы $[\text{ZnEn}_3]\text{L}_2$ и $[\text{CdEn}_3][\text{CdL}_3]_2$ превращаются в разнолигандные комплексы неэлектролитного типа.

ВВЕДЕНИЕ

Химия дителиокарбаматов металлов привлекает внимание исследователей в связи с многообразием полезных свойств соединений данного класса. Несмотря на то что синтезу и изучению свойств дителиокарбаматов посвящено несколько обзоров [1—6], многие вопросы реакционной способности этого класса соединений еще не изучены. Нами исследованы реакции взаимодействия диэтилдителиокарбаматов металлов подгруппы цинка как с кислотами Льюиса — галогенидами металлов, так и основаниями Льюиса — азотсодержащими гетероциклами (далее А) [7, 8]. Было показано, что ML_2 ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ — кислота промежуточного типа; $\text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ — “мягкие” кислоты по Пирсону, $\text{L} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}^-$), являясь координационно-ненасыщенными соединениями, взаимодействуют с монодентатными и бидентатно-циклическими А и образуют мономерные разнолигандные комплексы состава ML_2A , в которых центральный атом имеет КЧ=5 (А=имидазол, 3,5-диметилпиразол) или 6 (А=1,10-фенантролин; 2,2'-бипиридил) [7, 9—12]. Отметим, что HgL_2 проявляет акцепторные свойства только в присутствии наиболее сильного (из исследованных) донора — 1,10-фенантролина. При взаимодействии с 4,4'-бипиридилом образуются биядерный комплекс $[\text{ZnL}_2]_2\text{A}$, где А — бидентатно-

мостиковый [10], и комплекс состава CdL_2A , имеющий, по-видимому, полиядерное строение подобно $[CdL'_2A]_n$ ($L' = C_2H_5OCS_2^-$) [13].

Первые попытки изучить взаимодействие ML_2 с алифатическим этилендиамином (En) показали, что выделяющиеся продукты имеют состав, зависящий от соотношения исходных реагентов ML_2 и En, что могло быть следствием одновременного осаждения нескольких комплексных форм [7]. В связи с этим нами целенаправленно изучено взаимодействие хелатов ML_2 ($M = Zn^{2+}, Ni^{2+}$ — кислоты промежуточного типа; Cd^{2+} — “мягкая” кислота) с донорным бидентатно-циклическим лигандом типа “жесткого” основания (En). Выделенные комплексные соединения охарактеризованы методом РСТА. Поведение комплексов цинка(II) и кадмия(II) в неводных средах изучено методом ЯМР на ядрах 1H , ^{14}N , ^{113}Cd .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов $[ZnEn_3]L_2$ (I), $[CdEn_3][CdL_3]_2$ (II), $[ZnEn_3][CdL_3]_2$ (III) описан в [7, 14]. Синтез $[NiEn_3]L_2$ (IV) и $[NiEn_3][CdL_3]_2$ (V) проводили в водно-этанольной среде по аналогии с получением комплексов I, III соответственно. Монокристаллы соединений I, IV и V были выращены при медленном охлаждении теплых ($\sim 40^\circ C$) этанольных растворов комплексов в присутствии десятикратного избытка En аналогично методике выращивания монокристаллов соединения II [14].

РСТА проводили на автоматических дифрактометрах Syntex P2₁ и CAD-4. Полученные кристаллографические и экспериментальные данные для соединений II, III, V представлены в табл. 1 (подробные данные для комплексов I, IV приведены в отдельной статье [15]). Уточнение структурных параметров комплекса V было проведено с использованием данных, полученных нами для структур соединений II, III [14] (комплекс программ SHELXL-93). Окончательные значения координат базисных атомов представлены в табл. 2 (а, б) основные межатомные расстояния — в табл. 3. Координаты атомов и межатомные расстояния для комплексов II, III можно получить у авторов.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические и экспериментальные данные для $[MEn_3][Cd(S_2CN(C_2H_5)_2)_3]_2$, $M = Cd, Zn, Ni$ (II, III, V)

Параметры	M=Cd	Zn	Ni
Размер, мм	0,1×0,1×0,6	0,2×0,23×0,25	0,3×0,03×0,24
$a, \text{Å}$	20,409(7)	20,348(3)	20,332(3)
$c, \text{Å}$	28,779(9)	28,744(9)	28,789(4)
$V, \text{Å}^3$	11986(1)	11901(1)	11901(1)
Пр. гр.	$I4_1cd$	$I4_1cd$	$I4_1cd$
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,56	1,52	1,51
Z	8	8	8
Излучение	Mo	Cu	Mo
$\mu K_{\alpha}, \text{см}^{-1}$	14,5	265,1	14,8
$2\theta_{\text{мах}}$	50	115	50
$N_{\text{изм}}$	5231	4100	3996
$N_{\text{расч}}$	1277	963	1517
R	0,066	0,077	0,025

Т а б л и ц а 2а

Координаты базисных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\times 10^3$) в структуре комплекса V

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
Ni	5000	5000	879(1)	35(1)
N(5)	5707(6)	5793(6)	944(5)	59(3)
C(3)	6180(10)	5598(10)	1289(8)	94(7)
C(4)	6201(11)	5024(13)	1460(11)	127(11)
N(4)	5662(7)	4582(7)	1392(5)	67(4)
N(6)	5516(7)	4557(9)	315(6)	91(5)
C(5)	5138(14)	4679(18)	-105(6)	156(19)
Cd(1)	7410(1)	4854(1)	4436(1)	47(1)
S(1)	7631(2)	3587(2)	4261(1)	53(1)
S(2)	6590(2)	4051(2)	4887(2)	61(1)
S(3)	6616(2)	5542(2)	3954(2)	67(1)
S(4)	7913(2)	5302(2)	3514(1)	59(1)
S(5)	8524(2)	5145(2)	4788(1)	68(1)
S(6)	7384(2)	5642(2)	5328(2)	68(1)
N(1)	6823(6)	2789(5)	4720(4)	45(3)
N(2)	7017(6)	6125(6)	3189(4)	54(3)
N(3)	8629(6)	5619(6)	5628(4)	51(3)
C(11)	7003(7)	3414(6)	4635(4)	40(3)
C(21)	7172(7)	5698(6)	3506(5)	47(3)
C(31)	8209(7)	5479(7)	5292(5)	49(4)
C(12)	7182(8)	2225(7)	4519(6)	58(4)
C(13)	6859(11)	1988(11)	4087(8)	91(7)
C(14)	6265(8)	2634(8)	5026(5)	57(4)
C(15)	6474(11)	2510(10)	5526(6)	78(6)
C(22)	6366(9)	6458(8)	3171(7)	73(5)
C(23)	6361(11)	7089(9)	3413(9)	97(7)
C(24)	7491(12)	6322(9)	2822(6)	78(5)
C(25)	7475(14)	5888(13)	2410(8)	102(7)
C(32)	8412(10)	5888(8)	6071(6)	72(5)
C(33)	8280(13)	5356(12)	6433(6)	96(7)
C(34)	9335(8)	5514(9)	5590(7)	67(5)
C(35)	9686(9)	6067(10)	5351(9)	88(6)

Примечание. $U_{\text{экв}} = 1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33})$.

ПМР спектры растворов комплексов сняты на спектрометре TESLA BS-567 с рабочей частотой 100 МГц, погрешность измерения химических сдвигов — 0,01 м.д. Внутренний стандарт — гексаметилдисилан, растворитель CdCl_2 , концентрации растворов ~0,1 моль/л. Спектры ЯМР ^{14}N , ^{113}Cd сняты на спектрометре СХР-300 Bruker на частотах 21,68; 66,55 МГц. Химические сдвиги в шкале δ приведены относительно внешних стандартов NO_3^- , $\text{Cd}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Cd}^{2+}] \rightarrow 0$); в образцы добавляли релаксант $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ($C \sim 0,03$ моль/л).

Т а б л и ц а 26

Координаты атомов водорода ($\times 10^4$) в структуре комплекса V

Атом	x	y	z
H(51)	5914(6)	5862(6)	670(5)
H(52)	5506(6)	6169(6)	1028(5)
H(31)	6612(11)	5702(11)	1167(9)
H(32)	6116(11)	5899(11)	1554(9)
H(411)	6280(12)	5064(13)	1793(11)
H(421)	6600(12)	4815(13)	1334(11)
H(41)	5449(7)	4515(7)	1662(5)
H(42)	5812(7)	4185(7)	1292(5)
H(61)	5921(8)	4731(11)	288(6)
H(62)	5562(8)	4119(11)	365(6)
H(511)	5404(12)	4614(17)	-376(7)
H(521)	4771(12)	4362(17)	-121(7)
H(121)	7632(9)	2360(7)	4449(7)
H(122)	7203(9)	1871(7)	4743(7)
H(131)	7095(12)	1623(11)	3961(9)
H(132)	6850(12)	2340(11)	3860(9)
H(133)	6414(12)	1860(11)	4154(9)
H(141)	6038(9)	2249(9)	4909(6)
H(142)	5954(9)	2999(9)	5020(6)
H(151)	6094(12)	2401(10)	5708(7)
H(152)	6676(12)	2900(10)	5647(7)
H(153)	6781(12)	2154(10)	5532(7)
H(221)	6248(9)	6533(8)	2849(7)
H(222)	6037(9)	6171(8)	3306(7)
H(231)	5929(10)	7279(9)	3395(10)
H(232)	6676(10)	7378(9)	3280(10)
H(233)	6467(10)	7016(9)	3738(10)
H(241)	7934(11)	6306(9)	2953(6)
H(242)	7403(11)	6769(9)	2731(6)
H(251)	7782(18)	6033(14)	2182(8)
H(252)	7033(18)	5905(14)	2272(8)
H(253)	7562(18)	5441(14)	2494(8)
H(321)	8019(10)	6151(9)	6025(6)
H(322)	8753(10)	6185(9)	6190(6)
H(331)	8134(16)	5558(12)	6717(7)
H(332)	8671(16)	5111(12)	6488(7)
H(333)	7940(16)	5070(12)	6319(7)
H(341)	9415(8)	5113(9)	5414(7)
H(342)	9519(8)	5454(9)	5897(7)
H(351)	10151(10)	5971(10)	5337(10)
H(352)	9626(10)	6466(10)	5529(10)
H(353)	9518(10)	6127(10)	5046(10)

П р и м е ч а н и е. Обозначения атомов H приведены в соответствии с атомами углерода.

Т а б л и ц а 3

Основные межзатомные расстояния d (Å) и углы ω (град) в структуре комплекса V

Связь	d/ω	Связь	d/ω
1	2	3	4
Ni—N(6)	2,13(2)	S(3)—C(21)	1,75(2)
Ni—N(6')	2,13(2)	S(4)—C(21)	1,71(2)
Ni—N(5)	2,17(1)	S(5)—C(31)	1,73(1)
Ni—N(5')	2,17(1)	S(6)—C(31)	1,71(2)
Ni—N(4)	2,17(1)	N(1)—C(11)	1,35(2)
Ni—N(4')	2,17(1)	N(1)—C(14)	1,47(2)
N(5)—C(3)	1,44(2)	N(1)—C(12)	1,48(2)
C(3)—C(4)	1,27(3)	N(2)—C(21)	1,30(2)
C(4)—N(4)	1,43(2)	N(2)—C(24)	1,48(2)
N(6)—C(5)	1,45(3)	N(2)—C(22)	1,49(2)
C(5)—C(5')	1,42(7)	N(3)—C(31)	1,32(2)
Cd(1)—S(3)	2,547(4)	N(3)—C(32)	1,46(2)
Cd(1)—S(5)	2,549(4)	N(3)—C(34)	1,45(2)
Cd(1)—S(1)	2,665(4)	C(12)—C(13)	1,49(3)
Cd(1)—S(2)	2,669(4)	C(14)—C(15)	1,52(2)
Cd(1)—S(4)	2,987(4)	C(22)—C(23)	1,46(3)
Cd(1)—S(6)	3,025(3)	C(24)—C(25)	1,48(3)
S(1)—C(11)	1,71(1)	C(32)—C(33)	1,53(3)
S(2)—C(11)	1,71(1)	C(34)—C(35)	1,50(3)
N(6)—Ni—N(6)	81(1)	C(11)—S(1)—Cd(1)	87,3(5)
N(6)—Ni—N(5)	93,1(5)	C(11)—S(2)—Cd(1)	87,2(5)
N(6)—Ni—N(5)'	94,5(5)	C(21)—S(3)—Cd(1)	95,3(5)
N(6)—Ni—N(5)''	94,5(5)	C(21)—S(4)—Cd(1)	81,7(5)
N(6)—Ni—N(4)	92,7(6)	C(31)—S(5)—Cd(1)	95,5(5)
N(5)—Ni—N(4)	93,5(5)	C(31)—S(6)—Cd(1)	79,8(3)
N(5)—Ni—N(4)	79,7(5)	C(11)—N(1)—C(14)	122(1)
N(4)—Ni—N(4)	94,3(8)	C(11)—N(1)—C(12)	122(1)
C(3)—N(5)—Ni	107,4(9)	C(14)—N(1)—C(12)	117(1)
C(4)—C(3)—N(5)	123(2)	C(21)—N(2)—C(24)	121(1)
C(4)—N(4)—Ni	109(1)	C(21)—N(2)—C(22)	123(1)
C(5)—N(6)—Ni	108(1)	C(24)—N(2)—C(22)	116(1)
C(5)—C(5)—N(6)	112(2)	C(31)—N(3)—C(32)	122(1)
S(3)—Cd(1)—S(5)	130,7(2)	C(31)—N(3)—C(34)	123(1)
S(3)—Cd(1)—S(2)	102(1)	C(32)—N(3)—C(34)	115(1)
S(5)—Cd(1)—S(2)	120,3(2)	N(1)—C(11)—S(1)	121(1)
S(3)—Cd(1)—S(1)	122,3(2)	N(1)—C(11)—S(2)	120(1)
S(5)—Cd(1)—S(1)	98,6(1)	S(1)—C(11)—S(2)	118,7(7)
S(1)—Cd(1)—S(2)	66,8(1)	N(2)—C(21)—S(4)	123(1)
S(3)—Cd(1)—S(4)	64,2(1)	N(2)—C(21)—S(3)	119(1)
S(5)—Cd(1)—S(4)	88,7(1)	S(4)—C(21)—S(3)	118,3(8)
S(1)—Cd(1)—S(4)	93,9(1)	N(3)—C(31)—S(6)	123(1)
S(2)—Cd(1)—S(4)	146,3(1)	N(3)—C(31)—S(5)	118(1)

О к о н ч а н и е т а б л. 3

1	2	3	4
S(3)—Cd(1)—S(6)	99,35(8)	S(6)—C(31)—S(5)	119,4(9)
S(1)—Cd(1)—S(6)	132,40(7)	C(13)—C(12)—N(1)	111(1)
S(2)—Cd(1)—S(6)	84,19(7)	N(1)—C(12)—C(13)	113,3(7)
S(4)—Cd(1)—S(6)	126,79(6)	N(1)—C(14)—C(15)	113(1)
S(5)—Cd(1)—S(6)	63,68(7)	C(23)—C(22)—N(2)	113(2)
N(3)—C(34)—C(35)	113(1)	N(2)—C(24)—C(25)	113(2)
N(3)—C(32)—C(33)	113(2)		

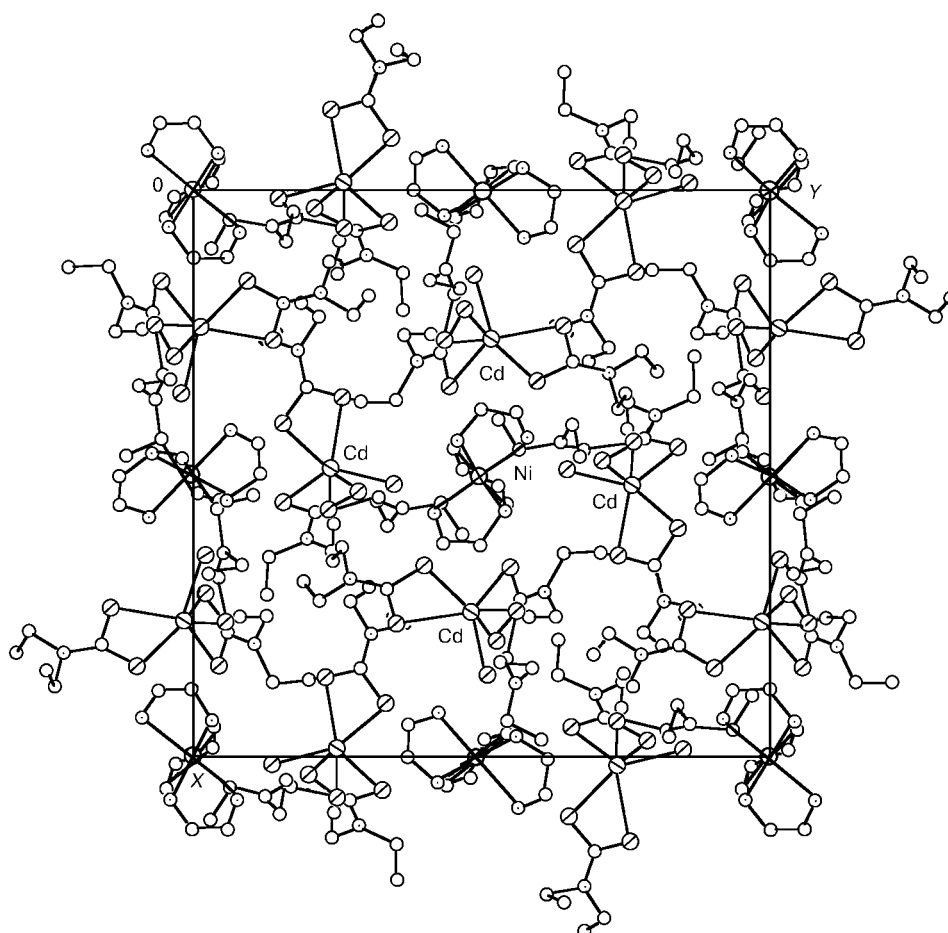
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение зависимости состава образующихся продуктов взаимодействия ML_2 и En в водно-этанольной среде от соотношения реагентов показало, что лишь при мольном соотношении $En:ML_2 \geq 10$ воспроизводимо выделяются продукты состава MEn_3L_2 , $CdEnL_2$, $MCd_2En_3L_6$ ($M=Zn, Ni$).

РСТА монокристаллов комплексов I, IV показал, что они имеют слоистую ионную кристаллическую решетку, образованную искаженными октаэдрическими катионами $[MEn_3]^{2+}$ и L^- -анионами [15]. По данным РСТА комплексы II, III, V являются изоструктурными. Все три соединения $[MEn_3][CdL_3]_2$ построены из дискретных моноядерных комплексных ионов. Представляло интерес проследить влияние катиона $[MEn_3]^{2+}$ ($M= Cd, Zn, Ni$) на особенности их строения. На рисунке представлена проекция кристаллической структуры комплекса V. В катионах $[MEn_3]^{2+}$ центральный атом расположен на двойной оси. Отсюда следует, что из трех металлоциклов MN_2C_2 имеем два независимых. Углы $N-M-N$ в металлоциклах составляют $77,0; 82,9^\circ$ для II, $80,0; 80,5^\circ$ для III и $79,7; 80,8^\circ$ для V. Атомы азота образуют вокруг M искаженный октаэдр. Средние значения длин связей $M-N$ для II, III, V составляют $2,35(4), 2,19(6), 2,16(1) \text{ \AA}$ соответственно, т.е. уменьшаются в ряду металлов $Cd > Zn > Ni$. Один из двух независимых металлоциклов имеет *gou*-конфигурацию, при этом отклонения атомов C от координационной плоскости $N-M-N$ составляют $\pm 0,219, \pm 0,073, \pm 0,312 \text{ \AA}$ для II, III, V. Во втором металлоцикле можно отметить лишь асимметричное отклонение атомов C от плоскости NMN и тенденцию к *cis*-конфигурации: $0,160$ и $-0,021 \text{ \AA}$; $0,017$ и $0,227 \text{ \AA}$; $0,040$ и $-0,095 \text{ \AA}$ для II, III, V соответственно.

Все атомы комплексного аниона $[CdL_3]^-$ располагаются в общей позиции, при этом центральный атом координирует три бидентатно-циклических лиганда L^- . Для двух из трех L^- -лигандов имеется значительная асимметричность расстояний $Cd-S$: $2,548(4) - 3,030(5) \text{ \AA}$. Несмотря на довольно большой разброс, эти величины укладываются в интервалы длин связей $Cd-S$ для аналогичных комплексов [16]. Атомы S образуют деформированную тригональную призму, расстояния $S...S$ в вертикальных ребрах которой во всех комплексах имеют почти одинаковые величины в интервале $2,94(1) - 3,00(2) \text{ \AA}$.

Связь ионов в комплексах II, III, V осуществляется электростатическими катион-анионными взаимодействиями. Кратчайшие межкатионные контакты (меньше $4,1 \text{ \AA}$) приведены в табл. 4. Все они больше суммы радиусов соответствующих комплексных катионов и анионов. Из полученных данных можно сделать вывод о



Проекция кристаллической структуры комплекса V на плоскость (001)

Т а б л и ц а 4

Межионные расстояния до 4,1 Å в структурах II, III, V

Атомы	M=Cd	Zn	Ni
S(1)—C(3)	3,76(6)	3,79(6)	3,88(2)
S(1)—C(15)	3,51(6)	3,57(6)	3,57(2)
S(2)—N(5)	3,51(6)	3,57(6)	3,55(1)
S(2)—N(6)	3,79(6)	3,83(6)	3,78(2)
S(2)—C(5)	3,90(4)	3,73(9)	3,74(3)
S(2)—C(5)	3,92(4)	3,97(9)	3,92(3)
S(3)—C(5)	3,86(5)	3,78(5)	4,07(3)
S(3)—C(35)	3,78(6)	3,58(2)	3,79(2)
S(4)—N(5)	3,39(4)	3,32(4)	3,34(2)
S(4)—N(4)	3,56(4)	3,61(6)	3,64(1)
S(4)—N(6)	3,98(4)	3,89(6)	3,93(2)
S(4)—C(13)	3,88(5)	3,81(8)	3,83(2)
S(4)—C(15)	4,07(6)	3,95(8)	3,96(2)
S(5)—N(4)	3,50(4)	3,47(6)	3,52(2)
S(5)—C(22)	3,91(4)	3,94(5)	3,99(2)
S(6)—N(6)	3,76(4)	3,87(6)	3,82(1)

том, что основой структурного типа для комплексов II, III, V служит упаковка анионов $[\text{CdL}_3]^-$, центральные атомы которых располагаются по закону искаженной тетрагональной объемноцентрированной ячейки (например, расстояния $\text{Cd}\dots\text{Cd}$ для комплекса V равны 9,82; 10,17; 14,41 Å; углы близки к 90°). В образовавшихся тетраэдрических пустотах размещаются катионы $[\text{MEn}_3]^{2+}$. Расстояния от центрального атома M (M = Cd, Zn, Ni) до вершины тетраэдра (атомы Cd во всех трех комплексах) имеют значения $6,124(4) \text{ \AA} \times 2$ и $6,416(4) \text{ \AA} \times 2$ для II; $6,062(6) \text{ \AA} \times 2$ и $6,467(8) \text{ \AA} \times 2$ для III; $6,089(6) \text{ \AA} \times 2$ и $6,431(6) \text{ \AA} \times 2$ для V. В рассмотренной упаковке каждый катион окружен четырьмя анионами, а каждый анион расположен между двумя ближайшими катионами, образуя гантель с углами $169,3(1)^\circ$ ($\text{Cd}_1\text{—Cd}_2\text{—Cd}_1$); $167,6(1)^\circ$ (Zn—Cd—Zn); $168,3(1)^\circ$ (Ni—Cd—Ni).

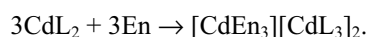
Приведенные нами данные показывают, что замена в катионе $[\text{MEn}_3]^{2+}$ атомов Zn и Ni на Cd — атом с большим ионным радиусом — приводит лишь к увеличению параметров элементарной ячейки для $[\text{CdEn}_3][\text{CdL}_3]_2$, не оказывая при этом заметного влияния ни на упаковку ионов, ни на межионные контакты.

Таким образом, взаимодействие ML_2 с En в водно-этанольной среде может быть отнесено к реакциям двух типов:

а) замещения L^- -анионов на молекулы En:



б) аутокомплексобразования:



Совместное протекание обеих реакций в случае использования смесей хелатов приводит к выделению гетерометаллических комплексов:



Координация лигандов L^- ("мягкое" основание) и En ("жесткое" основание) в полученных ионных комплексах соответствует принципу "жестких" и "мягких" кислот и оснований Пирсона.

Исходя из строения комплексов I, II в твердой фазе ожидалось, что они будут являться 1:2 электролитами. Однако значение электропроводности водно-ацетоновых растворов комплексов составило лишь $3\text{—}5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [17]. Было предположено, что в отсутствие избытка En происходит превращение ионных комплексов в разнолигандные комплексы, являющиеся неэлектролитами. В связи с этим было изучено поведение некоторых новых и ряда известных комплексов в органических средах методом ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{35}Cl , ^{113}Cd (табл. 5).

В спектре ЯМР ^{14}N комплекса $[\text{ZnEn}_3]\text{Cl}_2$ наблюдается одна линия, смещенная на -6 м.д. по сравнению с линией ЯМР ^{14}N некоординированного En. Известно, что в целом сдвиги ^{14}N при координации En невелики и, например, лежат в диапазоне $+12\text{—}-53$ м.д. от линии свободного En для платиновых металлов [18]. По ЯМР ^{35}Cl наблюдается уширенная в 25 раз линия ($\delta^{35}\text{Cl} = 23 \pm 8$; $W = 5000$), сдвинутая от положения линии ЯМР ^{35}Cl растворов NaCl ($\delta^{35}\text{Cl} = -6$; $W = 190$) и NH_4Cl ($\delta^{35}\text{Cl} = -10$; $W = 170$) в этом же растворителе. По ЯМР ^{13}C наблюдается только одна линия $\delta^{13}\text{C} = 39,9$ м.д. Попытка наблюдать ЯМР ^{67}Zn была безуспешной. Для сравнения можно указать, что ЯМР ^{59}Co водного раствора $[\text{CoEn}_3]^{3+}$ дает линию шириной 400 Гц. При квадрупольном механизме ядерно-магнитной релаксации ширина линии ЯМР ^{67}Zn гексакоординированного комплекса $[\text{ZnEn}_3]^{2+}$ должна быть втрое меньше, чем для $[\text{CoEn}_3]^{3+}$, с учетом меньших квадрупольного момента и спина ядра ^{67}Zn . Сказанное выше позволяет представить состояние Zn(II) в растворе $[\text{ZnEn}_3]\text{Cl}_2$ в этаноле как лабильное в масштабе времени ЯМР с обменом лиганда-

Данные ЯМР ^1H , ^{14}N , ^{113}Cd растворов комплексов

Соединение	Растворитель	$\delta^1\text{H(L)}$		$\delta^1\text{H(En)}$		Т,К	$\delta^{14}\text{N}$		$\delta^{113}\text{Cd}$ (W)
		CH_3	CH_2	CH_2	NH_2		$\delta(\text{W}),\text{L}$	$\delta(\text{W}),\text{En}$	
En	CHCl_3	–	–	2,69	1,38	293	–	$-356\pm 2(700)$	–
	EtOH	–	–	–	–	–	–	$-357\pm 3(1600)$	–
Nal	EtOH	1,21	3,86–4,06	–	–	293	$-210\pm 3(1200)$	–	–
						323	$-204\pm 2(1800)$	–	–
$[\text{ZnEn}_3]\text{Cl}_2$	EtOH	–	–	2,20	2,77	323	–	$-363\pm 3(1300)$	–
ZnEn_3L_2	CHCl_3	1,21	3,76–3,98	2,81	1,61	323	$-207\pm 2(1500)$	$-357\pm 1(450)$	–
$[\text{CdEn}_3]\text{Cl}_2$	EtOH	–	–	–	–	323	–	$-358\pm 3(1450)$	324(60)
CdL_2	CHCl_3	1,27	3,76–3,97	–	–	295	$-191\pm 1(650)$	–	333(<100)
$[\text{CdEn}_3][\text{CdL}_3]_2$	CHCl_3	1,24	3,76–3,99	2,94	1,83	295	$-207\pm 3(1430)$	$-359\pm 3(1500)$	279(<100)

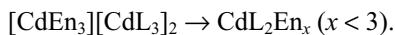
ми En и Cl⁻ и с более низкой, чем октаэдр, симметрией окружения. В растворе [ZnEn₃]L₂ в хлороформе ситуация, по-видимому, близка к предыдущей. В этом растворе также не удалось наблюдать линию ЯМР ⁶⁷Zn. Химические сдвиги ЯМР ¹⁴N для L и En близки к таковым в свободных лигандах, однако ширина линий для раствора комплекса несколько больше при измерениях при одинаковой температуре.

В растворе [CdEn₃]Cl₂ в этаноле наблюдали одну линию ЯМР ¹¹³Cd. При этом линия ЯМР ³⁵Cl ($\delta^{35}\text{Cl} = -4 \pm 3$; $W = 1600$) на порядок шире линии свободного хлор-иона в EtOH. Линия ЯМР ¹⁴N для En также значительно уширена. По ЯМР ¹³C наблюдается только одна линия $\delta^{13}\text{C} = 41,2$. Эти данные указывают на вхождение Cl⁻ в координационную сферу Cd и быстрый в масштабе ЯМР обмен лигандов в составе комплекса в растворе.

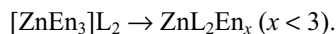
Комплекс CdL₂ в растворе, по-видимому, малодиссоциирован, поскольку химический сдвиг линии ЯМР ¹⁴N заметно отличается от химического сдвига свободного лиганда. Одна линия ЯМР ¹¹³Cd указывает на единственную форму, находящуюся в растворе.

Данные о состоянии в растворе комплекса II указывают или на лабильность комплекса, или на образование комплекса CdL₂En_x ($x < 3$), поскольку наблюдается одна линия ЯМР ¹¹³Cd, отличная от линий ЯМР ¹¹³Cd растворов [CdEn₃]Cl₂ и CdL₂; кроме того, химические сдвиги линий ЯМР ¹⁴N лигандов L и En близки к линиям свободных лигандов. Сдвиг в сильное поле линии ЯМР ¹¹³Cd в растворе комплекса II по сравнению с положением линии ЯМР ¹¹³Cd для CdL₂ свидетельствует о вхождении по крайней мере одной молекулы En в координационную сферу атома Cd.

Таким образом, можно предположить, что при растворении ионный комплекс II превращается в разнолигандный комплекс неэлектролитного типа:



Сравнение положения линий ЯМР ¹H, ¹⁴N в спектрах растворов соединений I и II указывает на сходство комплексных форм, образующихся при растворении:



Очевидно, что подобные превращения при синтезе определяются соотношением концентраций ML₂ и En в растворе и объясняют образование фаз нестехиометрического состава.

Авторы благодарят Л.К. Глухих за съемку ПМР спектров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-03-08916).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coucouvanis D.* // Progress. Inorg. Chem. – 1970. – **11**. – P. 234 – 371.
2. *Coucouvanis D.* // Ibid. – 1979. – **26**. – P. 301 – 469.
3. *Ларионов С.В.* // Журн. неорганической химии. – 1979. – **24**. – С. 1446 – 1456.
4. *Ларионов С.В.* // Там же. – 1993. – **38**. – С. 1616 – 1624.
5. *Hill J.O., Magee R.J.* // Rev. Inorg. Chem. – 1981. – **3**. – P. 141 – 197.
6. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984. – 342 с.
7. *Ларионов С.В., Кириченко В.Н., Земскова С.М., Оглезнева И.М.* // Координационная химия. – 1990. – **16**. – С. 79 – 84.
8. *Земскова С.М., Громилов С.А., Ларионов С.В.* // Сиб. хим. журн. – 1991. № 4. – С. 74 – 77.

9. Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Земскова С.М. // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 1. – С. 106 – 114.
10. Земскова С.М., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. и др. // Там же. – 1993. – **34**, № 5. – С. 157 – 166.
11. Земскова С.М., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. // Журн. неорган. химии. – 1993. – **38**, № 3. – С. 466 – 471.
12. Земскова С.М., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. и др. // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**, № 3. – С. 528 – 540.
13. Abrahams B.F., Hoskins B.F., Winter G. // Aust. J. Chem. – 1990. – **43**. – P. 1759 – 1765.
14. Glinkaya L.A., Zemskova S.M., Klevtsova R.F. et al. // Polyhedron. – 1992. – N 22. – P. 2951 – 2956.
15. Глинская Л.А., Земскова С.М., Клевцова Р.Ф. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 2. – С. 353 – 359.
16. Alien F., Bellard S., Brice U.D. et al. // Acta Crystallogr. – 1979. – **B35**. – P. 2331 – 2337.
17. Земскова С.М. Разнолигандные и гетерометаллические комплексные соединения цинка(II), кадмия(II), ртути(II), содержащие диалкилдитиокарбамат-анионы: Дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 1994.
18. Федотова Т.Н., Федотов М.А., Голованева И.Ф. // Журн. неорган. химии. – 1995. – **40**, № 8. – С. 1355 – 1362.

Институт неорганической химии
СО РАН,
630090 Новосибирск
пр. Акад. Лаврентьева, 3
E-mail: borisov@che.nsk.su

Статья поступила
21 октября 1997 г.