

ЭПР И MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) СПЕКТРОСКОПИЯ АДДУКТА ДИ-ИЗО-БУТИЛДИТИОКАРБАМАТА КАДМИЯ С ПИРИДИНОМ

Т.А. Родина

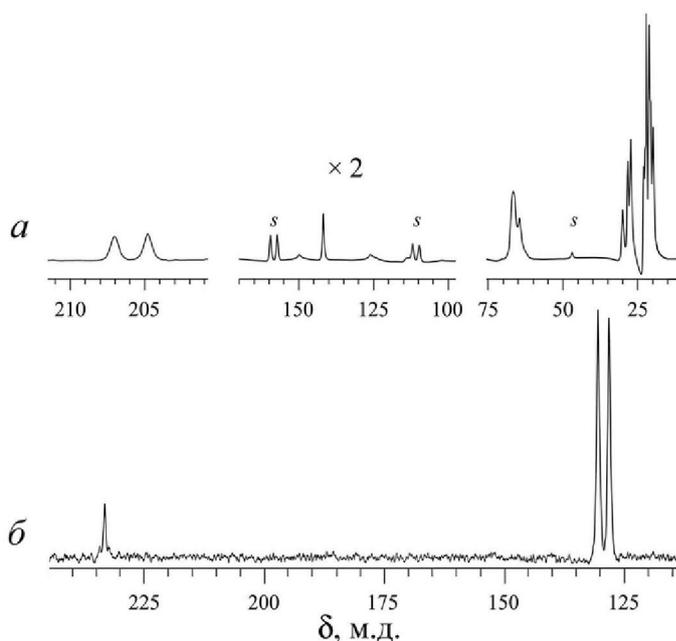
*Амурский государственный университет, г. Благовещенск
t-rodina@yandex.ru*

Кристаллический аддукт $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{S}_2\text{CN}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ для исследования методом ЭПР был получен в магнитноразбавленном состоянии ($^{63}\text{Cu}:\text{Cd} = 1:1000$). Спектр ЭПР отвечает случаю аксиальной симметрии и характеризуется присутствием разрешенной СТС от ядра атома меди ^{63}Cu ($I = 3/2$) в параллельной и перпендикулярной ориентациях, что отражает преимущественно тетрагонально-пирамидальную геометрию координационного полиэдра меди(II) с локализацией неспаренного электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -АО.

g_1	$A_1^{\text{Cu}}, \text{Э}$	g_2	$A_2^{\text{Cu}}, \text{Э}$	g_3	$A_3^{\text{Cu}}, \text{Э}$
2.123	135	2.037	23	2.027	9

Компьютерное моделирование установило присутствие в высокопольной области спектра третьей ориентации, что свидетельствует о вкладе ТБП составляющей в геометрию координационного полиэдра комплексообразователя, который можно оценить параметром $\Delta = (A_1^{\text{Cu}} - A_2^{\text{Cu}}) = 112 \text{ Э}$. Близкое значение $\Delta = 114 \text{ Э}$ было рассчитано для $[\text{Cu}/\text{Zn}(\text{Mf})(\text{EDtc})_2]$ с вкладами ТП/ТБП составляющих 92.5/7.5 % [1]. Следовательно, исследуемый аддукт имеет преимущественно тетрагонально-пирамидальное строение (на ~92 %), с примешиванием ТБП составляющей (~8 %).

Для изучения структурного состояния лигандов внутренней координационной сферы был использован MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N). Спектр ЯМР ^{13}C (рис. а) включает резонансные сигналы от дитиокарбаматных $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ и $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{}$, $-\text{CH}_3$ групп алкильных заместителей лигандов; и три резонансных сигнала от *o*-, *m*- и *n*-углеродных атомов координированной молекулы пиридина: 207.0, 204.8 (1:1, $-\text{S}_2\text{CN}=\text{}$) 66.5, 66.1, 64.4 (2:1:1, $=\text{NCH}_2-$); 30.2, 28.5, 27.5 ($=\text{CH}-$); 23.3, 22.8, 22.4, 21.3, 21.0, 20.1 ($-\text{CH}_3$); 149.9, 126.2, 142.0 (Ру: *o*-, *m*-, *n*- $=\text{CH}-$). Два (1:1) сигнала ^{13}C $\delta = 207.0$ и 204.8 м.д. указывают на структурную неэквивалентность Dtc лигандов.



Спектры MAS ЯМР ^{13}C (а) и ^{15}N (б) аддукта ди-*изо*-бутилдитиокарбамата кадмия с пиридином. («s» – сайдбэнды).

азота при образовании связи с комплексообразователем.

Сравнительный анализ данных MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N для биядерного $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_4]$ и мооядерных комплексов состава $[\text{M}\{\text{S}_2\text{CN}(\textit{iso}\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$) [2] позволяет сделать вывод, что оба Dtc лиганда в составе исследованного аддукта являются терминальными, а комплекс имеет мономерное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 1452.2014/9).

1. Иванов, А.В., Лескова, С.А., Мельникова, М.А., Родина, Т.А., Лунд, А., Анцуткин, О.Н., Форшлинг, В. Аддукты морфолиндитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с морфолином состава $[\text{M}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]$ и $[\text{M}(\text{Mf})(\text{MfDtc})_2]\cdot\text{Mf}$: получение, термография, ЭПР и ЯМР ^{13}C спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48, № 3. С. 485–491.

2. Иванов, А.В., Ивахненко, Е.В., Форшлинг, В., Герасименко, А.В. Структурное и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектральное исследование кристаллического N,N-ди-*изо*-бутилдитиокарбаматного комплекса цинка: пример необычной структурной организации // Докл. Акад. наук. 2003. Т. 390, № 6. С. 777–782.

Спектр ЯМР ^{15}N аддукта включает резонансный сигнал от координированной молекулы пиридина (234.2 м.д.) и два сигнала (131.4, 129.1 м.д., 1:1) от двух структурно-неэквивалентных Dtc лигандов (рис. б). В сравнении с индивидуальным пиридином ($\delta = 258.0$ м.д.), значение $\delta^{15}\text{N}$ координированной молекулы Py свидетельствует о возрастании степени электронного экранирования ядра азота при образовании связи с комплексообразователем.