

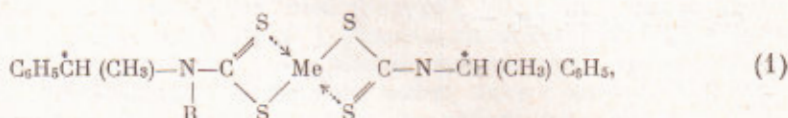
Член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ,
Е. Г. РУХАДЗЕ, В. В. ДУНИНА, Е. В. ДРОБЫШЕВСКАЯ

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ
N-АЛКИЛ- α -ФЕНИЛЭТИЛДИТИОКАРБАМАТЫ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Хелатные соединения N-замещенных дитиокарбаминных кислот детально изучены благодаря широкому спектру их биологического действия и разнообразным применениям в промышленности (1). Стереохимически эти соединения интересны в двух отношениях: необычностью четырехчленного хелатного металлоцикла и идеально планарным характером лиганда в дитиокарбаматах некоторых переходных металлов (2,3). При этом отдельные Me—S-связи в хелатном узле практически равноценны и отличаются высокой степенью ковалентности (4).

Плоский характер металлоциклов, образуемых производными дитиокарбаминной кислоты, делает этот тип комплексных соединений особенно полезным для изучения вицинального вклада удаленного асимметрического центра в оптическую активность d-d-переходов металла. Отметим, что спектрополяриметрически этот класс комплексных соединений практически не изучался. Можно указать лишь одну работу (5), где была измерена дисперсия оптического вращения (д.о.в.) N- α -фенилэтилдитиокарбамата никеля (II).

Целью настоящей работы было изучение оптической активности N, N-дизамещенных дитиокарбаматов переходных металлов, в частности, меди (II), никеля (II) и палладия (II), общей формулы (1)



где Me = Cu (II), Ni (II), Pd (II); R = H (a), C₂H₅ (б), n-C₃H₇ (в), CH₂C₆H₅ (г).

Для введения оптически активной метки нами были использованы S(-)- α -фенилэтиламин и соответствующие вторичные амины на его основе (6). При этом выделение хелатных соединений проводилось как непосредственно из аминов (взаимодействием последних с сероуглеродом и ацетатом или хлоридом металла в аммиачной среде), так и из дитиокарбаматов щелочных металлов или аммония, синтез которых был описан нами ранее (7). Дополнительная очистка полученных таким образом хелатных соединений осуществлялась в случае необходимости при помощи препаративной тонкослойной или колоночной хроматографии на окиси алюминия в системах бензол — n-гептан или бензол — этанол.

Все хелатные соединения охарактеризованы электронными спектрами поглощения (с.п.), кривыми дисперсии оптического вращения (д.о.в.) и спектрами циркулярного дихроизма (ц.д.). Наблюдаемые в с.п. дитиокарбаматов переходных металлов полосы принадлежат к переходам трех основных типов (8) (рис. 1):

1) внутренние переходы лиганда вызывают появление интенсивных полос в области 240—300 м μ ;

2) в видимой области поглощают $d-d$ -переходы металлов; это полосы умеренной интенсивности при ~ 590 м μ для дитиокарбаматов меди (II), при 430 и 490 м μ (плечи) и 625 м μ для хелатов никеля (II) и при ~ 450 м μ для дитиокарбаматов палладия (II);

3) в области между первыми двумя типами полос поглощают переходы с переносом заряда (п.п.з.) между центральным атомом металла и атомами лиганда. Для хелатов меди (II) разрешается одна такая полоса (~ 440 м μ), для комплексов никеля (II) — две, при 330 и 395 м μ , дитиокарбаматы палладия имеют только перегиб в области 360 м μ .

Д.о.в. исследуемых соединений измерена на спектрополяриметре ORD/UV-5 фирмы «Jasco» в интервале 650—230 м μ . Для измерения ц.д. использован дихрограф фирмы «Roussel — Jouan». Типичные спектры ц.д. и д.о.в. представлены на рис. 2, 3.

Кривая д.о.в. *N*-*n*-пропил- α -фенилэтилдитиокарбамата меди (II) (I в Сл, рис. 2) — сложная, аномальная, с пятью экстремумами, первые три из которых сильно уширены и содержат плечи и перегибы, что говорит о наложении нескольких эффектов Коттона в этой области. Положение первого, отрицательного, и второго, положительного экстремумов при 470 и 400 м μ соответственно позволяет связать длинноволновый отрицательный эффект Коттона (э.К.) (амплитуда которого равна $\sim 14\,000^\circ$) с интенсивной полосой п.п.з., обнаруженной в с.п. при 435 м μ . В соответствии с этим первый максимум в спектре ц.д. при 430 м μ отрицателен и имеет высокую интенсивность ($\Delta\epsilon = -3,29$).

Второй, положительный дихроичный компонент при 340 м μ ($\Delta\epsilon = +1,53$) объясняет сильное уширение второго и третьего экстремумов на кривой д.о.в. наложением положительного э.К., который трудно связать с определенным переходом вследствие отсутствия четко выраженных полос в с.п. в этой области.

Следующий, отрицательный э.К. с отрицательным и положительным экстремумами при 248 и 262 м μ соответственно центрирован по этим данным при ~ 270 м μ и имеет очень высокую амплитуду ($A = \sim 119\,000^\circ$). Этот э.К. может быть отнесен, по-видимому, к одному из внутренних переходов лиганда, которому соответствует интенсивная полоса в с.п. при 270 м μ . Наличие отрицательной ветви в спектре ц.д. подтверждает сделанное выше отнесение знака э.К. Изменения в алкильном заместителе у азота приводят лишь к незначительным смещениям кривой, ход которой остается качественно неизменным.

N-Этил- α -фенилэтилдитиокарбамат никеля (II) (I6Ni) также характеризуется сложной кривой д.о.в., которая является наложением по меньшей мере трех э.К. Первые два из них, центрированные при 395 и 335 м μ , отрицательны и соответствуют двум п.п.з. в с.п. этого хелатного соединения. Третий э.К., знак которого трудно определить по кривой д.о.в., высокоинтенсивен и относится, вероятно, к одному из внутренних переходов лиганда (рис. 3).

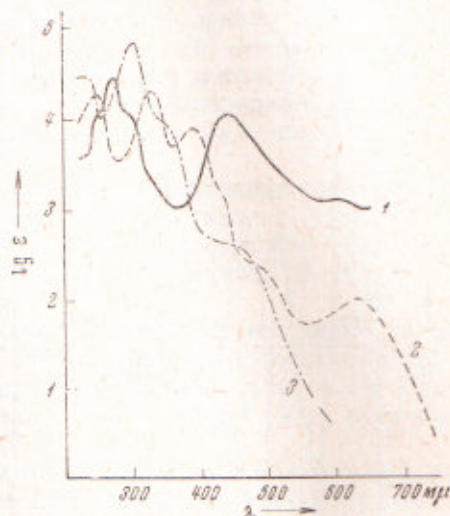


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в хлороформе *N*-алкил- α -фенилэтилдитиокарбаматов переходных металлов: IвCu (1), I6Ni (2) и I6Pd (3)

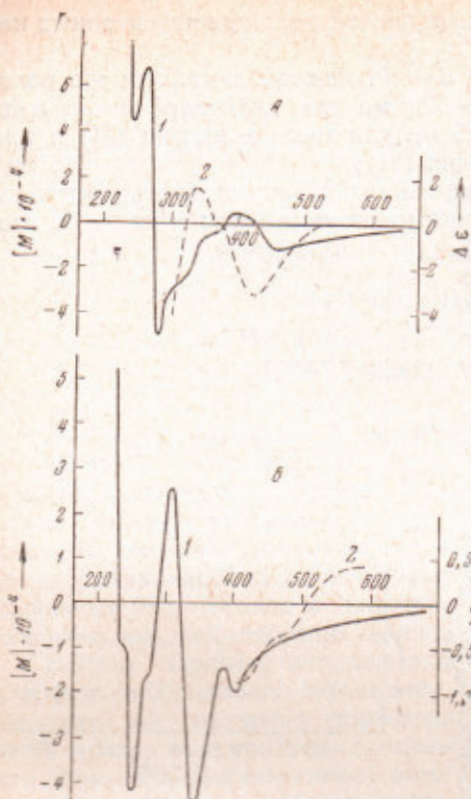


Рис. 2. Кривые д.о.в. (1) и спектры ц.д. (2) S(-)N-пропил- α -фенилэтилдитиокарбамата меди(II) в хлороформе (А) и S(-)N-этил- α -фенилэтилдитиокарбамата никеля(II) в хлороформе (Б)

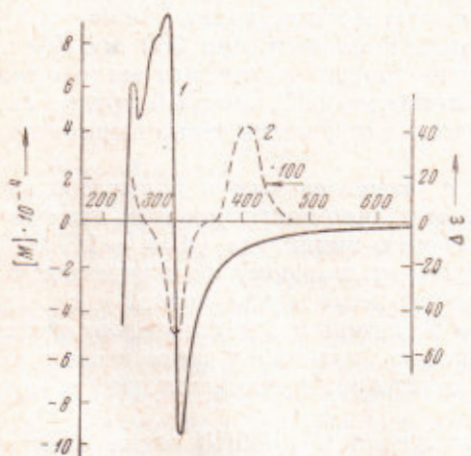


Рис. 3. Кривая д.о.в. (1) и спектр ц.д. (2) S(-)N-этил- α -фенилэтилдитиокарбамата палладия(II) в хлороформе; длинноволновый дихроичный максимум приведен в стократном увеличении

Отметим, что в области 650—420 м μ кривая д.о.в. не содержит сколько-нибудь заметных перегибов и является внешне плавной. Однако, измерение ц.д. в этой области обнаружило существование четкого отрицательного плеча при ~ 480 м μ и начало широкого положительного дихроичного максимума, центр которого лежит выше 600 м μ . Оба дихроичных компонента соответствуют $d-d$ -переходам иона никеля (II).

Отметим, что в случае монозамещенного N- α -фенилэтилдитиокарбамата никеля (IaNi) наложенные э.к. $d-d$ -переходов приводит к заметному усложнению кривой д.о.в. в длинноволновой области.

Кривая д.о.в. N-этил- α -фенилэтилдитиокарбамата палладия (II) наиболее проста по сравнению с ранее рассмотренными и содержит три экстремума, соответствующих двум э.к., связанных, вероятно, с внутренними переходами лиганда. Первый из них, высокоинтенсивный ($A = \sim 187000^\circ$), центрированный при 305 м μ , отрицателен, что подтверждает измерение отрицательного дихроичного компонента при 305 м μ ($\Delta\epsilon = -50,7$) (рис. 3). Так как в области ниже 260 м μ дихроизм имеет положительные значения, можно полагать, что следующий э.к. положителен.

В области 650—320 м μ кривые д.о.в. I6Pb плавные. Тем не менее, измерение спектра ц.д. обнаружило наличие положительного дихроичного максимума при 410 м μ ($\Delta\epsilon = +0,393$), который довольно широк и не совпадает четко с положением соответствующей полосы в с.п. при ~ 450 м μ .

Причиной несоответствия может быть наложение двух полос в этой области. Действительно, в случае монозамещенного дитиокарбамата (IaPd) этот дихроичный максимум расщепляется на два, отрицательный при 440 м μ ($\Delta\epsilon = -0,072$) и положительный при 380 м μ ($\Delta\epsilon = +0,112$). Малая интенсивность обоих дихроичных компонентов позволяет предположить, что они связаны с $d-d$ -переходами палладия (II). Интерес-

но отметить, что кривые д.о.в. дитиокарбаматов палладия (II) практически не зависят от свойств заместителя у азота α -фенилэтиламина.

Таким образом, оптическая активность дитиокарбаматов переходных металлов в видимой области связана в основном с анизотропией п.п.з. По кривым д.о.в. не удается обнаружить существование каких-либо аномалий в области $d-d$ -переходов, возможно, вследствие их относительно малой интенсивности и сильного перекрывания с соседними интенсивными э.к., связанными с п.п.з.

Однако для дитиокарбаматов Ni (II) и Pd (II) с помощью ц.д. удалось показать наличие оптической активности в области полос, связываемых обычно с $d-d$ -переходами. Этот факт интересен тем, что единственной причиной появления э.к. во внутренних переходах металла может быть вицинальный эффект удаленного асимметрического углеродного атома, который не только не входит в состав хелатного кольца, но и отделен от него атомом азота.

Действительно, молекула лиганда в хелатных соединениях исследуемого типа является плоской вследствие существенного вклада биполярных структур⁽⁹⁾, поэтому создание дополнительной асимметрии за счет искажения хелатных колец здесь невозможно и конформационный вклад равен нулю.

Конфигурационный вклад также отсутствует, так как все пять атомов MeS₂ лежат в одной плоскости (Me = Ni⁽³⁾) или металл лишь незначительно выступает над плоскостью четырех атомов серы (Me = Cu⁽²⁾). В обоих случаях атом металла принципиально не может быть центром асимметрии.

Остающийся единственным, вицинальный эффект дает наименьший по сравнению с остальными вклад в оптическую активность в $d-d$ -области, даже если асимметрический атом углерода входит в состав хелатного кольца⁽¹⁰⁾, и становится пренебрежимо малым, если асимметрический центр выходит за его пределы⁽¹¹⁾.

В свете имеющихся литературных данных и представлений о величинах вицинальных вкладов в оптическую активность $d-d$ -переходов наблюдаемые нами чрезвычайно большие интенсивности э.к., связанные с п.п.з. и вполне измеримые э.к. в $d-d$ -переходах являются довольно неожиданными и предполагают наличие эффективного взаимодействия удаленного асимметрического центра с d -орбиталями металла.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. D. Thorn, R. A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Amsterdam—N.Y., 1962. ² H. Bonamico, G. Dessy et al., *Acta crystallogr.* 19, 886 (1965). ³ G. Peyronel, A. Pignedoli, *Acta crystallogr.*, 23, 398 (1967). ⁴ В. Ф. Ануфриенко, Т. М. Коган и др., *Теоретич. и эксп. хим.*, 3, 370 (1967). ⁵ B. Sjöberg, R. Backstrom, *Acta chem. scand.*, 16, 786 (1962). ⁶ А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе и др., *ЖОХ*, 38, 715 (1968). ⁷ Е. Г. Рухадзе, Е. В. Павлова и др., *ЖОХ*, 39, 2545 (1969). ⁸ А. П. Терентьев, В. М. Возженников и др., *ДАН*, 160, 405 (1965). ⁹ J. Chatt, L. A. Dunganon, L. M. Venanzi, *Suomen Kemistilehti*, 29, 75 (1965). ¹⁰ J. Fujita, T. Iasui, I. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 654 (1965). ¹¹ T. Iasui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1746 (1965).