
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIO BONAMICO, GIULIA DESSY, GIORGIO MAZZONE,
ANGELO MUGNOLI, ALESSANDRO VACIAGO, LUIGI
ZAMBONELLI

Penta-coordinazione del rame e dello zinco bivalenti nei dietilditiocarbammati di rame e di zinco

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.5, p. 338–347.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_5_338_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

date le coordinate e i fattori termici (isotropi) a questo stadio ⁽¹⁾. Questi parametri corrispondono a un valore di $R = 14,7 \%$, ma risulta dall'esame delle curvature una elevata anisotropia delle vibrazioni. Di questa anisotropia teniamo conto nello stadio finale di affinamento tridimensionale ora in corso ⁽²⁾.

TABELLA I.

*Dati cristallografici sul bis(N,N-dietilditiocarbammato)-rame(II)
e sul bis(N,N-dietilditiocarbammato)-zinco(II).*

$[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Cu$	$[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Zn$
$a = 9,907 \pm 0,010 \text{ \AA}$	$a = 10,015 \pm 0,010 \text{ \AA}$
$b = 10,627 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$b = 10,661 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$c = 16,591 \pm 0,010 \text{ \AA}$	$c = 16,357 \pm 0,010 \text{ \AA}$
$\beta = 113^\circ 52' \pm 5'$	$\beta = 111^\circ 58' \pm 5'$
$U = 1597,4 \text{ \AA}^3$	$U = 1619,7 \text{ \AA}^3$
$D_m = 1,489 \pm 0,005 \text{ gcm}^{-3}$	$D_m = 1,480 \pm 0,005 \text{ gcm}^{-3}$
$Z = 4$	$Z = 4$
$D_c = 1,498 \text{ gcm}^{-3}$	$D_c = 1,485 \text{ gcm}^{-3}$
$F(000) = 748$	$F(000) = 752$
$\mu = 66 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 67 \text{ cm}^{-1}$
G.S.: $C_{2h}^5 - P_{21/c}$	G.S.: $C_{2h}^5 - P_{21/c}$

Nota. - Radiazione CuK α . Parametri reticolari determinati, con una versione migliorata [8] del metodo di Christ, su fotogrammi Weissenberg equatoriali per rotazione attorno agli assi a e b . D_m con il metodo dei liquidi pesanti. Valori di D_c basati su $M = 360,09$ per il sale di rame e $M = 361,93$ per il sale di zinco. Il gruppo spaziale dovrebbe essere dato come $P_{21/n}$ [3], ma in accordo con le *International Tables for X-Ray Crystallography* e con altri autori [6, 9] gli assi sono stati scelti secondo $P_{21/c}$.

Le coordinate di Tabella II permettono però già di discutere in modo quantitativo la geometria della coordinazione attorno all'atomo di rame. Esse corrispondono alle distanze e angoli di legame di fig. 1 e sono tali da dare la configurazione geometrica di fig. 2, dove è mostrata l'interazione tra l'atomo di rame e un atomo di zolfo di una seconda molecola correlata alla prima da

(1) I dati di Tabella II confermano che i primi risultati bidimensionali [3], anche se parziali, erano corretti. Per il confronto occorre tenere presente il cambiamento d'assi da $P_{21/n}$ a $P_{21/c}$ e uno spostamento d'origine.

(2) Il primo ciclo di sintesi differenziale per l'affinamento finale della struttura con fattori termici anisotropi ha abbassato il valore di R al 12%.

un centro di simmetria. La fig. 3 mostra le due molecole in questione viste lungo l'asse c ⁽³⁾.

TABELLA II.

bis(N,N-dietilditiocarbammato)-rame(II): coordinate degli atomi e loro errore standard ($\times 10^4$).

	x/a	$\sigma(x/a)$	y/b	$\sigma(y/b)$	z/c	$\sigma(z/c)$	B
Cu	0,1914	2,1	0,0317	1,5	0,0651	0,9	3,47
S(1)	0,3338	3,8	0,2098	3,0	0,1102	1,7	3,55
S(2)	0,2030	3,6	0,0631	2,6	0,2049	1,6	3,52
S(3)	0,2459	4,2	— 0,0341	2,8	— 0,0509	1,5	3,66
S(4)	0,0779	3,2	— 0,1645	2,5	0,0283	1,4	3,39
N(1)	0,3736	12	0,2630	10	0,2764	6	3,60
N(2)	0,1374	11	— 0,2698	8	— 0,1026	5	3,33
C(1)	0,3120	16	0,1849	12	0,2065	6	3,63
C(2)	0,4643	18	0,3748	17	0,2744	10	5,06
C(3)	0,3544	18	0,2434	16	0,3596	8	4,76
C(4)	0,3604	24	0,4862	18	0,2361	12	5,50
C(5)	0,4817	29	0,1611	26	0,4248	11	5,64
C(6)	0,1522	14	— 0,1673	10	— 0,0512	6	3,38
C(7)	0,2101	16	— 0,2654	14	— 0,1644	8	4,94
C(8)	0,0465	17	— 0,3747	13	— 0,1037	8	4,92
C(9)	0,1093	25	— 0,2260	21	— 0,2580	8	5,63
C(10)	0,1349	29	— 0,4913	19	— 0,0491	16	5,78

La coordinazione del rame è dunque approssimativamente a piramide tetragonale. Il rame ha numero di coordinazione 5 con quattro legami corti e uno lungo. I quattro atomi di zolfo S(1), S(2), S(3), S(4) giacciono approssimativamente sul piano $0,69x - 0,51y + 0,19z = 1,61$, con deviazioni di

(3) Dopo aver ottenuto questi risultati siamo stati informati di una Nota recentemente pubblicata da altro autore [10] con risultati preliminari sulla stessa struttura. Le coordinate pubblicate in questa Nota sono grosso modo equivalenti alle nostre di Tabella II, a meno di uno spostamento d'origine. Esse però corrispondono a un più elevato valore di R e a distanze di legame non ragionevoli tra alcuni degli atomi leggeri della molecola. Inoltre l'autore non ha notato l'importante risultato della pentacoordinazione del rame e sembra non esser stato a conoscenza dei nostri risultati precedenti [3].

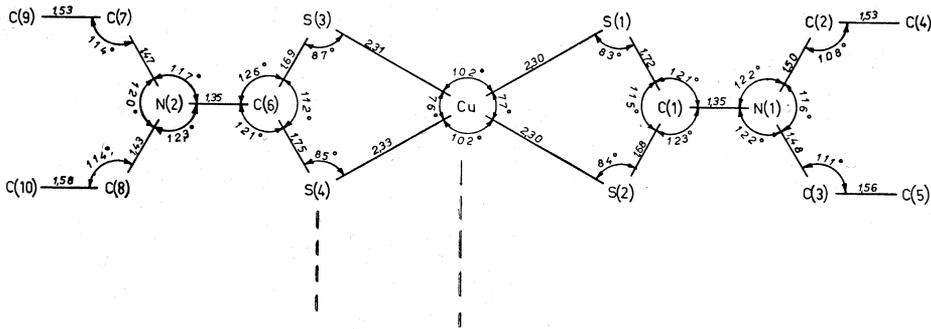


Fig. 1.

0,1 Å. La distanza dell'atomo di rame da questo piano è di 0,26 Å. Il valore piuttosto elevato delle deviazioni degli atomi di zolfo dal piano sono dovute al fatto che l'angolo di 93° $S(4')\text{—Cu—}S(4)$ è minore degli altri tre angoli tra il legame lungo e i quattro corti, e che l'angolo $S(4)\text{—Cu—}S(1)$ è di 172° mentre $S(3)\text{—Cu—}S(2)$ è di 162° . Questa situazione indica che proprio l'in-

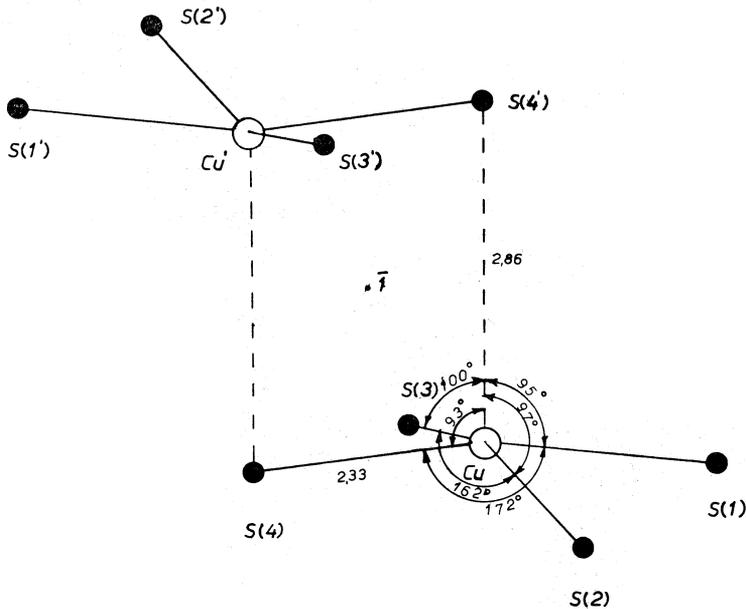
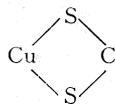


Fig. 2.

terazione rame-zolfo che rende possibile la pentacoordinazione del rame, e i vincoli introdotti dai due anelli a quattro termini



sono responsabili delle distorsioni della piramide di coordinazione rispetto alla piramide quadrata ideale. Da rilevare che gli atomi Cu, S(4), S(1)

e i loro centrosimmetrici Cu' , $\text{S}(4')$, $\text{S}(1')$ giacciono su un piano entro $+0,01 \text{ \AA}$.

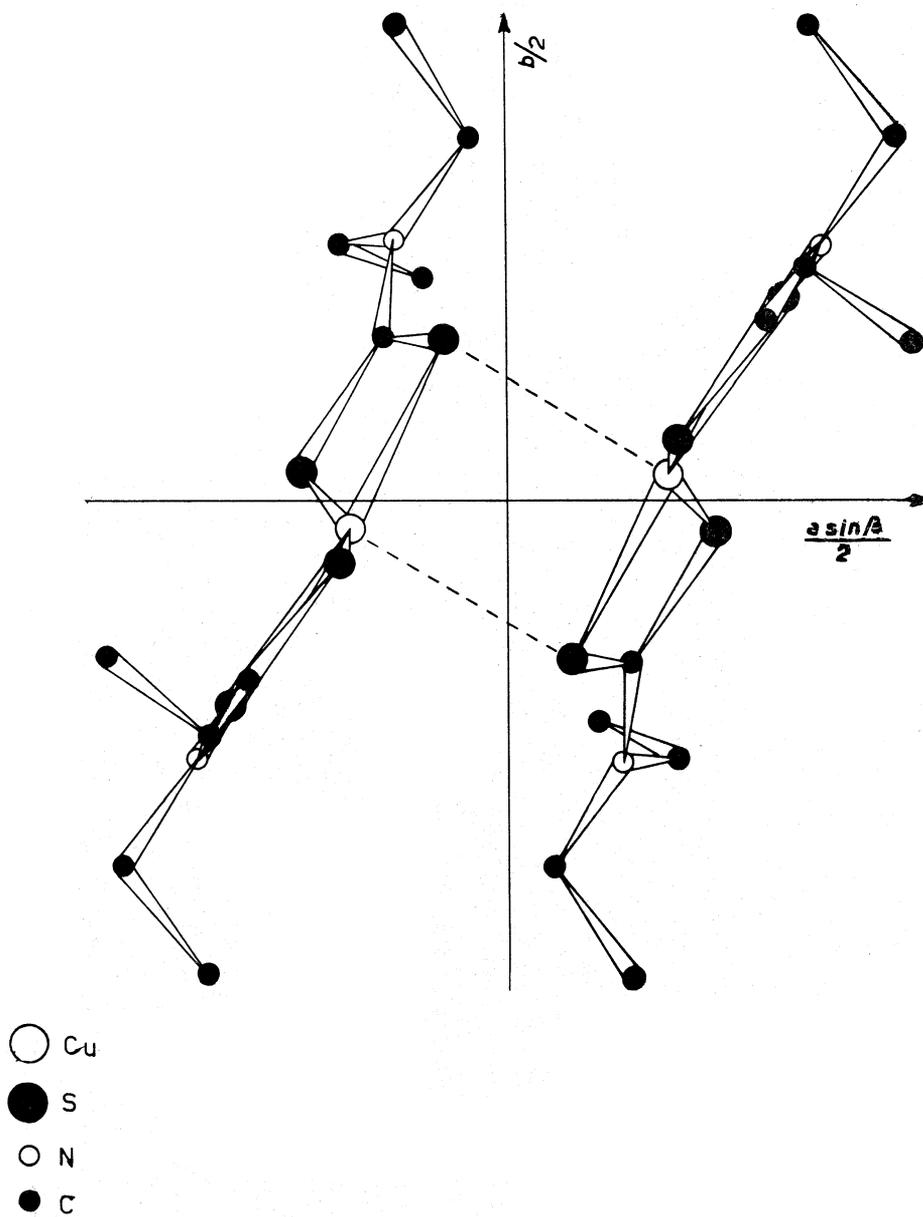


Fig. 3.

Pignedoli e Peyronel [11] avevano trovato una simile coordinazione a piramide tetragonale attorno al rame nel caso del bis(N,N-di-*n*-propilditio-carbammato)-rame(II).

LA STRUTTURA DEL BIS(N,N-DIETILDITIOCARBAMMATO)-ZINCO(II).

La struttura è stata completamente risolta in tre dimensioni con una sintesi Patterson e una prima sintesi Fourier tridimensionali, e poi affinata con tre cicli di Fourier differenziale. In Tabella III sono date le coordinate e i fattori termici (isotropi) a questo stadio. Questi parametri corrispondono a un valore di $R = 16,7 \%$, ma risulta dall'esame delle curvature una elevata anisotropia delle vibrazioni. Di questa anisotropia teniamo conto nello stadio finale di affinamento tridimensionale ora in corso.

TABELLA III.

bis(N, N-dietilditiocarbammato)-zinco(II): coordinate degli atomi e loro errore standard ($\times 10^4$).

	z/c	$\sigma(x/a)$	y/b	$\sigma(y/b)$	z/c	$\sigma(z/c)$	B
Zn	0,1697	2,3	0,0725	1,6	0,0540	1,1	3,10
S(1)	0,3403	4,4	0,2441	3,0	0,1123	2,0	3,66
S(2)	0,2166	4,4	0,0730	2,9	0,2057	1,9	3,56
S(3)	0,2439	4,9	— 0,0387	3,1	— 0,0445	2,0	2,93
S(4)	0,0528	4,0	— 0,1727	2,7	0,0286	1,8	3,81
N(1)	0,3897	15	0,2674	10	0,2818	7	3,10
N(2)	0,1345	15	— 0,2613	9	— 0,0985	6	3,63
C(1)	0,3209	17	0,2000	13	0,2092	7	2,69
C(2)	0,4726	19	0,3780	13	0,2868	11	4,73
C(3)	0,3672	22	0,2370	16	0,3666	10	4,31
C(4)	0,3739	26	0,4960	15	0,2575	13	5,33
C(5)	0,4885	34	0,1493	28	0,4255	13	5,90
C(6)	0,1409	19	— 0,1682	11	— 0,0438	8	3,18
C(7)	0,2128	22	— 0,2618	15	— 0,1600	12	4,54
C(8)	0,0436	20	— 0,3734	12	— 0,1051	11	4,44
C(9)	0,1182	31	— 0,2198	24	— 0,2520	11	5,50
C(10)	0,1322	27	— 0,4810	15	— 0,0515	16	6,28

Anche in questo caso le coordinate di Tabella III permettono però già di discutere in modo quantitativo la geometria della coordinazione attorno

all'atomo di zinco. Esse corrispondono alle distanze e angoli di legame di fig. 4 e sono tali da dare attorno allo zinco la configurazione geometrica di

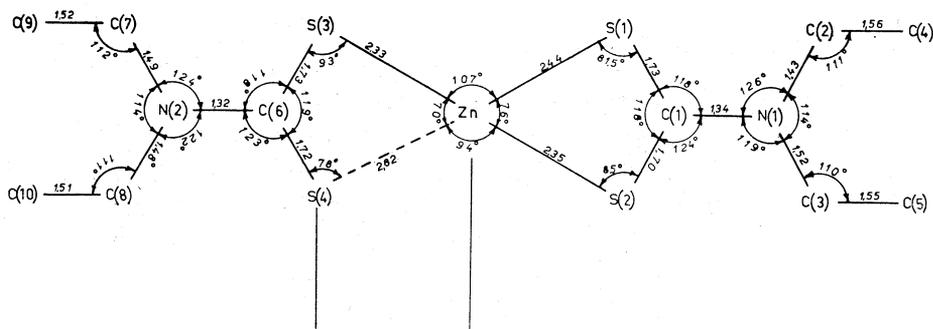


Fig. 4.

fig. 5. La fig. 6 mostra le due molecole interagenti correlate tra loro da un centro di simmetria, viste lungo l'asse c .

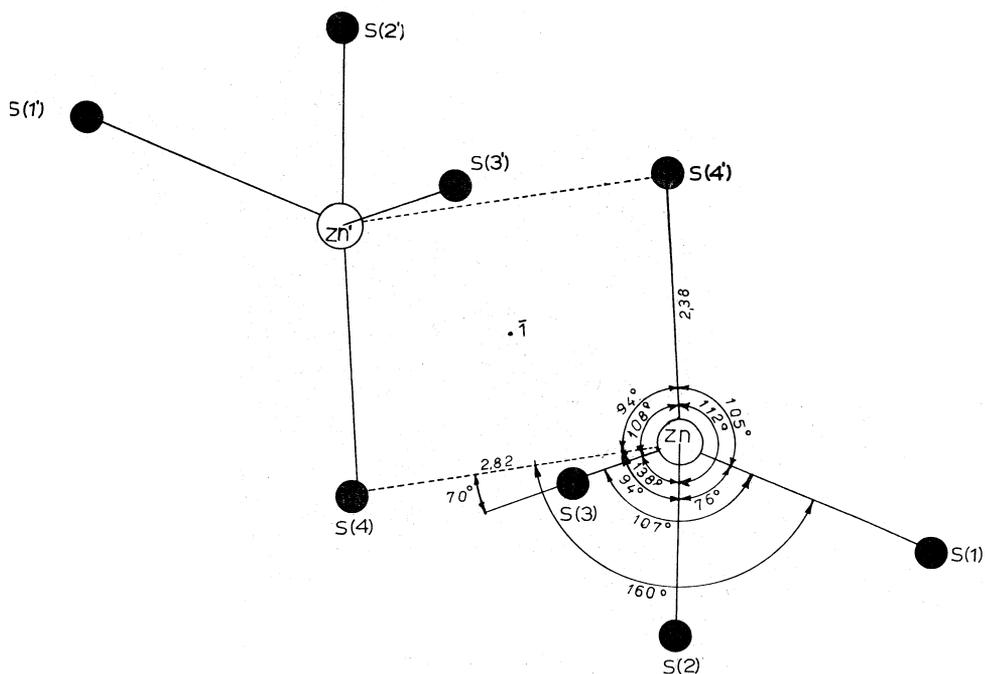


Fig. 5.

Questi risultati indicano che il dietilditiocarbammato di zinco è, almeno allo stato solido, un complesso binucleare, nel quale ciascun atomo di zinco ha numero di coordinazione 5 e forma un legame lungo (2,82 Å) nell'interno della « sua » molecola e un legame normale (2,38 Å) con un atomo di zolfo della « altra » molecola. La configurazione geometrica attorno a ciascun atomo

di zinco è dunque intermedia tra quella di una piramide tetragonale e quella di una bipiramide trigonale.

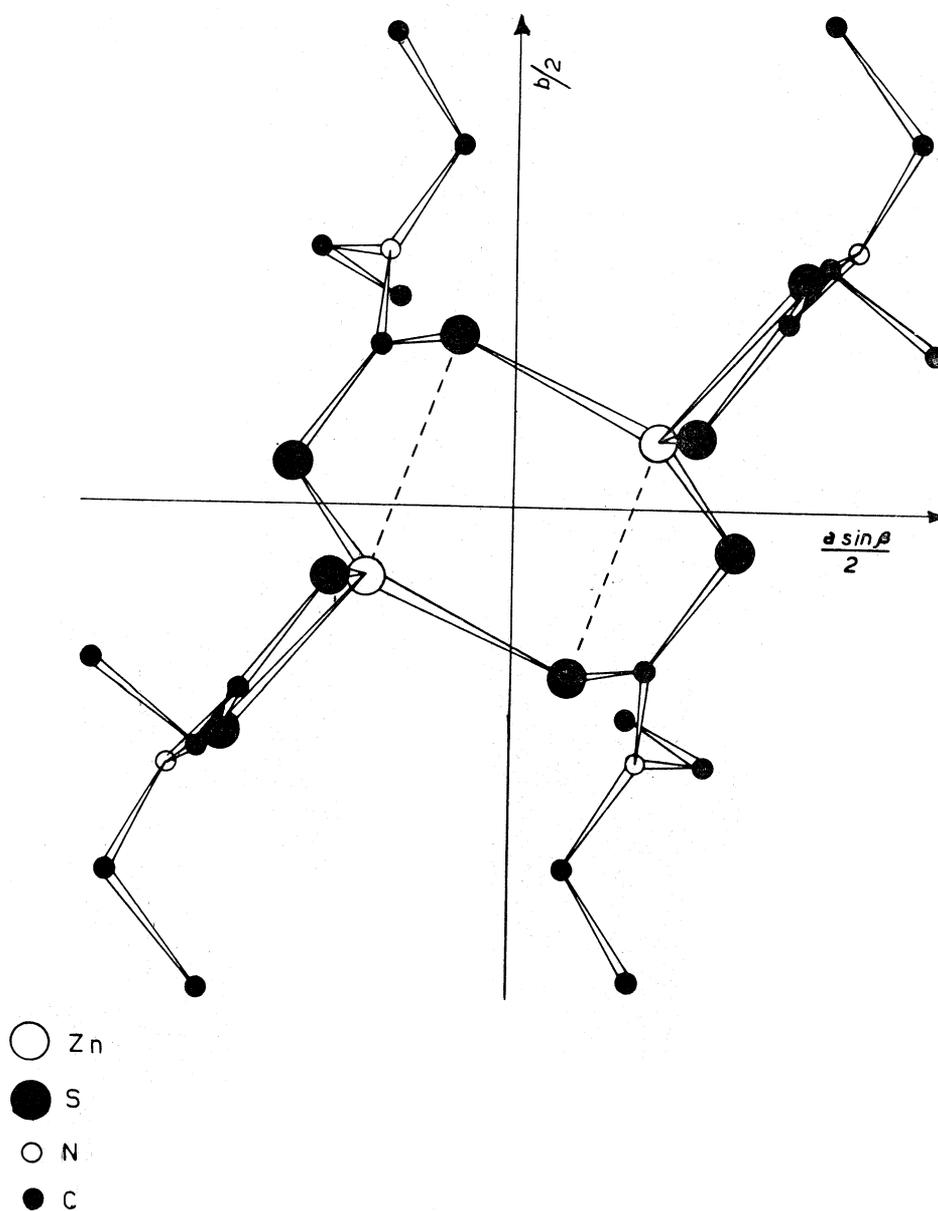


Fig. 6.

Le distorsioni rispetto alla piramide tetragonale ideale sono però elevate. I quattro atomi S(1), S(2), S(3) e S(4) giacciono molto approssimativamente, cioè con deviazioni di $0,2 \text{ \AA}$, sul piano $0,70x - 0,51y + 0,20z = 1,60$. La lunghezza del legame Zn—S(4) e la differenza tra l'angolo S(4)—Zn—S(1)

di 160° e l'angolo $S(3)-Zn-S(2)$ di 138° , sono le ragioni delle alte deviazioni. La distanza dello zinco dal piano medio dei quattro zolfi è di $0,63 \text{ \AA}$.

Dal punto di vista della bipiramide trigonale si ha che gli atomi $S(2)$, $S(3)$, $S(4')$ e Zn giacciono approssimativamente sul piano $0,59x + 0,81y - 0,20z = 1,30$ con deviazioni di $+0,15 \text{ \AA}$ per Zn , $-0,06 \text{ \AA}$ per $S(2)$, $-0,05 \text{ \AA}$ per $S(3)$ e $-0,04 \text{ \AA}$ per $S(4')$. Dalla fig. 5 si possono poi rilevare tutte le deviazioni degli angoli di legame dai valori di 90° , 120° e 180° del modello bipiramidale trigonale.

Come per il sale di rame, anche in questo caso gli atomi Zn , $S(4)$, $S(1)$ e i loro centrosimmetrici Zn' , $S(4')$, $S(1')$ giacciono in un piano con deviazioni massima e media dal piano rispettivamente di $0,06 \text{ \AA}$ (Zn) e di $0,03 \text{ \AA}$.

È interessante notare che i quattro legami corti formati da ciascun atomo di zinco in questo complesso binucleare sono diretti verso i vertici di un tetraedro molto distorto.

Il dietilditiocarbammato di zinco è, a quanto ci risulta, l'unico caso noto di un composto di coordinazione nel quale due molecole dello stesso legame si coordinano al metallo, in uno stesso complesso, in due modi molto diversi: una molecola formando un anello chelato a quattro termini e l'altra coordinandosi a due diversi atomi di zinco, ma nello stesso tempo completando un anello chelato con un legame eccezionalmente lungo ($2,82 \text{ \AA}$).

CONCLUSIONI.

La quasi identità dei parametri cristallografici del bis(N,N -dietilditiocarbammato)-rame(II) e del bis(N,N -dietilditiocarbammato)-zinco(II) risulta dunque spiegata, perché i due composti sono fino a un certo punto isostrutturali, senza però che questo comporti la stessa geometria di coordinazione nell'intorno dei due differenti atomi di metallo. Piccole variazioni nelle posizioni atomiche, soprattutto per l'atomo di metallo, causano tutti i necessari cambiamenti nella configurazione geometrica degli atomi di zolfo attorno all'atomo di metallo, lasciando praticamente immutate la forma e le dimensioni generali della molecola, e perciò il suo impacchettamento nel cristallo (4).

Potrebbe anche accadere che questi due composti non si comportino nello stesso modo in soluzione, dato il tipo di legame nei due casi molto diverso tra le due molecole correlate da un centro di simmetria nel cristallo. È noto che il dietilditiocarbammato di rame ha peso molecolare normale in benzolo e cloroformio [12] e analoghe misure sul sale di zinco sarebbero di grande interesse. Ci ripromettiamo appunto di effettuare queste misure nel nostro Laboratorio, parallelamente al completamento ora in corso dell'affinamento tridi-

(4) Cfr., per esempio, la Tabella II con la Tabella III e l'equazione del piano medio contenente gli atomi $S(1)$, $S(2)$, $S(3)$, $S(4)$ del sale di rame con la stessa equazione per il sale di zinco.

mensionale anisotropico delle due strutture in questione e della struttura del dietilditiocarbammato di nichel.

Ringraziamo il prof. Livio Cambi per aver preparato le sostanze da noi usate e per averci sempre incoraggiato in questa ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. VACIAGO e A. FASANA, « Rend. Acc. Lincei », 25, 528 (1958).
- [2] A. VACIAGO, A. CABRINI e C. MARIANI, « Ric. Sci. », 30, 2519 (1960).
- [3] A. VACIAGO, C. GRAMACCIONI e A. PULLIA, *ibid.*, 30, 2528 (1960).
- [4] A. PULLIA e A. VACIAGO, *ibid.*, 30, 2537 (1960).
- [5] M. BONAMICO, A. VACIAGO e L. ZAMBONELLI, *On the structure of the coordination compounds* $M^{(II)}[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$ of diethyldithiocarbamic acid with some bivalent metals (Ni, Cu, Zn), Comunicazione 6.27 al 6° Congresso della I. U. Cr., Roma 1963.
- [6] E. A. SHUGAM e L. M. SHKOL'NIKOVA, « Kristallografija », 3, 749 (1958).
- [7] E. A. SHUGAM e L. M. SHKOL'NIKOVA, « Usp. Khim. S.S.S.R. », 28, 889 (1959).
- [8] G. MAZZONE, A. VACIAGO e M. BONAMICO, « Ric. Sci. », in corso di stampa.
- [9] S. H. SIMONSEN e J. WAH HO, « Acta Cryst. », 6, 430 (1953).
- [10] R. BALLY, « Compt. rend. », 257, 425 (1963).
- [11] A. PIGNEDOLI e W. PEYRONEL, « Gazz. chim. ital. », 92, 745 (1962).
- [12] G. D. THORNE e R. A. LUDWIG, *The Dithiocarbamates and related Compounds*, Amsterdam 1962, p. 45.