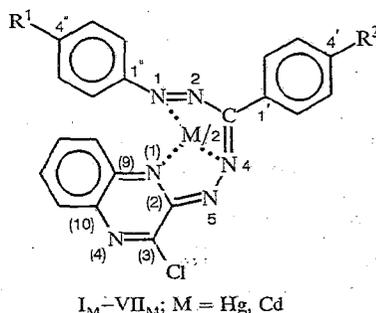
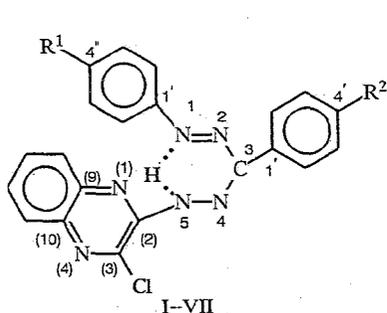


А. В. Кессених, Л. В. Шмелев

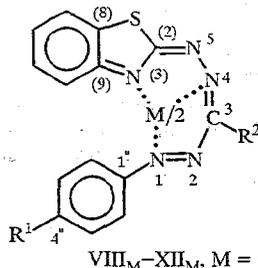
**ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ И СПИН-СПИНОВЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР МЕТАЛЛОВ С ЯДРАМИ
УГЛЕРОДА ¹³C ЛИГАНДА В БИСГЕТАРИЛФОРМАЗАНАТАХ
РТУТИ И КАДМИЯ**

Методами ЯМР ¹³C, ¹⁹⁹Hg и ^{113,111}Cd изучены имеющие псевдооктаэдрическое строение бис-5-(2-гетарил)формазанаты ртути и кадмия общего состава ML₂, где L — 5-хиноксалил- или 5-бензотиазолилформазанат. Измерены химические сдвиги ЯМР ¹⁹⁹Hg и ^{113,111}Cd, а также спин-спиновые взаимодействия этих ядер с ядрами углерода ¹³C лигандов. Результаты экспериментов указывают на π-сопряжение в металлохелатных циклах комплексов, в том числе в цикле, включающем атомы гетероцикла, а также на участие в образовании МО π-типа f-орбиталей ртути разных групп симметрии, что приводит к неодинаковой передаче взаимодействия через различные узлы координации. Для изученных комплексов ртути и кадмия были также измерены химические сдвиги ЯМР ¹⁹⁹Hg и соответственно ^{111,113}Cd.

Объектами настоящего исследования служили исходные 5-хиноксалилформазаны (I—VII), 5-бензотиазолилформазаны (VIII—XII) и соответствующие им формазанаты ртути (IHg—VIHg) и кадмия (ICd—XIcd) (первоначальные исследования спектров ЯМР и структур 5-хиноксалилформазанов и соответствующих им 5-хиноксалилформазанатов см. в [1], 5-бензотиазолилформазанов и 5-бензотиазолилформазанатов — в [2]). В работах [1, 2] описаны общие методы синтеза исследованных лигандов и комплексов. Все хиноксалилформазаны и их комплексы — хиноксалилформазанаты — были синтезированы и предоставлены нам М. Н. Стопниковой, а бензотиазолилформазанаты (бензотиазолилформазаны изучены методом ЯМР ¹³C ранее [2]) — Г. Н. Липуновой с соавторами.



IR¹ = N(Me)₂, R² = OMe; II R¹ = *n*-Bu, R² = OMe; III R¹ = H, R² = OMe; IV R¹ = *n*-Bu, R² = H; V R¹ = R² = H; VI R¹ = *n*-Bu; R² = NO₂; VII R¹ = H, R² = NO₂;



VIII_{Cd} R¹ = OMe, R² = Ph; IX_{Cd} R¹ = *n*-Bu, R² = Ph; X_{Cd} R¹ = R² = *n*-Bu; XI_{Cd} R¹ = H, R² = *n*-Bu; XII_{Cd} R¹ = Me, R² = *i*-Pr

У ртути имеется два магнитных изотопа, но лишь один из них ^{199}Hg обладает ядерным спином $I = 1/2$ и может служить для массовых измерений ЯМР. Рабочая частота ЯМР ^{199}Hg составляет при том же поляризующем поле 17,83% от частоты ПМР, а природное содержание изотопа ^{199}Hg равно 16,8%. С учетом этих факторов относительная чувствительность при естественном содержании ЯМР ^{199}Hg составляет 1,8, если принять за единицу чувствительность ЯМР ^{13}C при естественном содержании в присутствии протон-углеродного ЯЭО (возрастании равновесной поляризации примерно в 3 раза при облучении протонов). У кадмия имеется два изотопа «близнеца» ^{111}Cd и ^{113}Cd со спинами $1/2$ и весьма близкими по абсолютным значениям (отрицательными) гиромагнитными отношениями (рабочие частоты ЯМР у ^{111}Cd — 21,205%, а у ^{113}Cd — 22,182% от частоты ПМР). Близки также и естественные содержания изотопов: у ^{111}Cd — 12,75%, у ^{113}Cd — 12,26%. В силу этого спектральные расщепления между сателлитами, скажем в спектре ^{13}C , от ^{111}Cd и ^{113}Cd различаются всего лишь на 4,7%, а относительная чувствительность в природном содержании у ^{113}Cd (около 2,5 относительно ^{13}C ЯМР в природном содержании и с развязкой от протонов) на 5,4% больше, чем у ^{111}Cd (эти данные можно заимствовать, например, из [3—5]).

Один из комплексов кадмия с хиноксалилформазаном III (см. ниже табл. 1) был получен со 100% обогащением изотопом ^{111}Cd . Поэтому поиск и обнаружение сателлитов в спектре углерода были основаны на очевидных результатах, полученных на обогащенном образце (см. рис. 1). Исследования того же образца позволили нам убедиться в отсутствии заметных в спектре ^1H расщеплений, обусловленных взаимодействием с изотопами кадмия. Не обнаружены в спектрах ПМР ртутных комплексов и взаимодействия протонов с ядром ртути. Металлический Cd-111 (АО «Изотоп») предоставлен нам Л. Е. Ниворожкиным.

В спектрах ЯМР ^{13}C сателлиты от взаимодействия с обоими изотопами кадмия должны практически перекрываться на рабочей частоте 50 МГц при $J_{\text{Cd-C}} < (40...50)$ Гц и разрешения $(1...2) \cdot 10^{-8}$. Это подтверждается экспериментом (см. рис. 2); большая по сравнению с «ЯМР ^{13}C сателлитов от Hg» чувствительность «ЯМР ^{13}C сателлитов от кадмия» так же очевидна, как существенное преимущество в чувствительности ЯМР кадмия перед ЯМР ртути. Комплексы со ртутью, как правило, были хуже растворимы, чем комплексы с кадмием. Более чем в три раза различались и растворимости комплексов с разными лигандами. Как обычно, повышалась растворимость при наличии в структуре (см. схемы строения комплексов) при 1-Аг и 3-Аг алкильных заместителей.

Таблица 1

Значения констант спин-спинового взаимодействия ядер атомов металлов ^{199}Hg , ^{113}Cd с соответствующими ядрами углерода ^{13}C лиганда в бисхиноксалилформазанатах ртути/кадмия с идентичными лигандами (Гц)

Лиганд	Положения атомов углерода					
	C(2)	C(9)	C(10)	C ³	C ^{1'}	C ^{1*}
I	141/33	39/10	21/?	141/52	61/12	22/12
II	137/34	38/10	22/8	140/49	56/12	21/16
III	132/34	40/10	22/9	144/50	56/11	18/15
IV	140/34	38/9	21/7	144/51	54/10	23/15
V	136/33	39/?	20/?	142/52	?/8	21/15
VI	136/33	36/9	24/7	160/?	52/10	27/15
VII	-/33	-/9	-/7	-/52	-/10	-/15

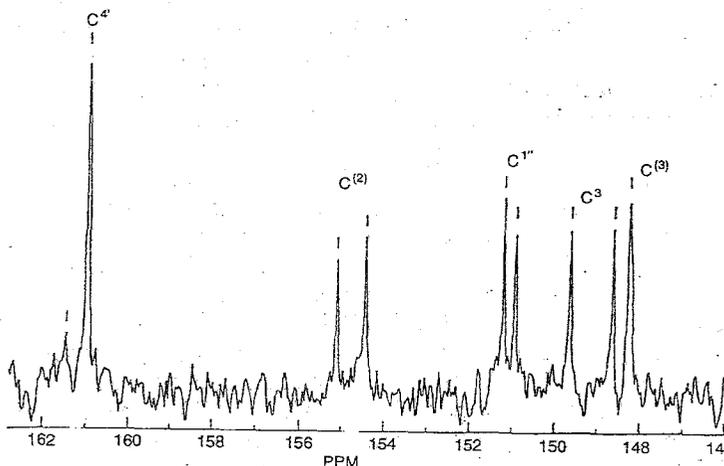


Рис. 1. Часть спектра ЯМР ^{13}C бисхиноксалилформазаната кадмия с лигандом III, обогащенного изотопом ^{111}Cd . Указаны химические сдвиги в шкале δ_{C} и отнесения линий (в том числе дублетов, образованных при взаимодействии с ядром ^{111}Cd)

Результаты исследований, о которых сообщается в настоящей статье, основаны на работах [6—10]. Данные по ЯМР ^{13}C и ^{15}N исследуемых в настоящей работе и аналогичных им соединений позволяют установить места (узлы) координации (УК) и размеры металлохелатных циклов. Эти результаты (для формазанов и формазанатов), приведенные в [6—9], составили также предмет отдельных публикаций [10, 11], а некоторые данные по ЯМР ^{13}C бензотиазолилформазанатов, включая значения КССВ с кадмием, были опубликованы в [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{13}C , ^{199}Hg , $^{111,113}\text{Cd}$ снимали на спектрометре СХР-200 фирмы Bruker в ИНЭОС (А. Л. Блюменфельд), а предварительные результаты по ЯМР ^{13}C , как правило, получали на спектрометре фирмы Varian XL-100 в ИРЕА. Съёмки ЯМР ^{13}C комплексов, растворенных в CDCl_3 в концентрациях 0,01...0,03 моль/л, производились при шумовой развязке от протонов в ампулах внешним диаметром 10 мм, как правило, в течение 10...15 ч. Сателлиты ^{199}Hg , ^{113}Cd в спектрах ЯМР ^{13}C в большинстве

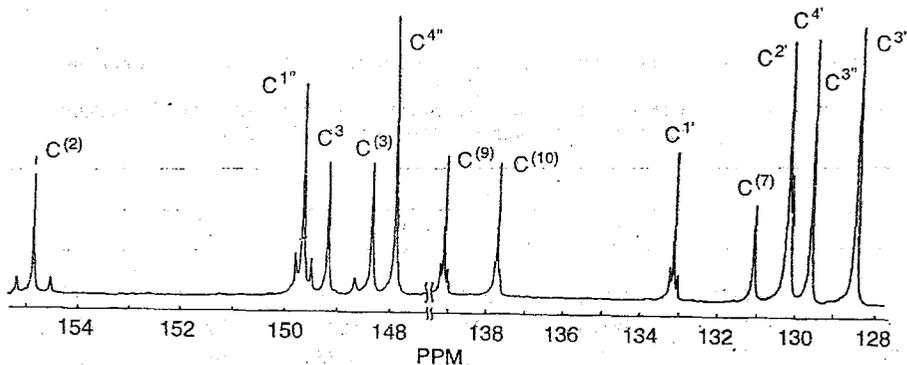


Рис. 2. Часть спектра ЯМР ^{13}C бисхиноксалилформазаната кадмия с лигандом IV (диапазоны 128...139 и 148...155 м. д.). Указаны химические сдвиги в шкале δ_{C} и отнесения линий.

У шести линий отчетливо видны сателлиты, обусловленные взаимодействием с изотопами $^{111,113}\text{Cd}$. Лишь у линии углерода C^3 (около 149 м. д.) слабопольные сателлиты перекрываются линией $\text{C}^{1''}$

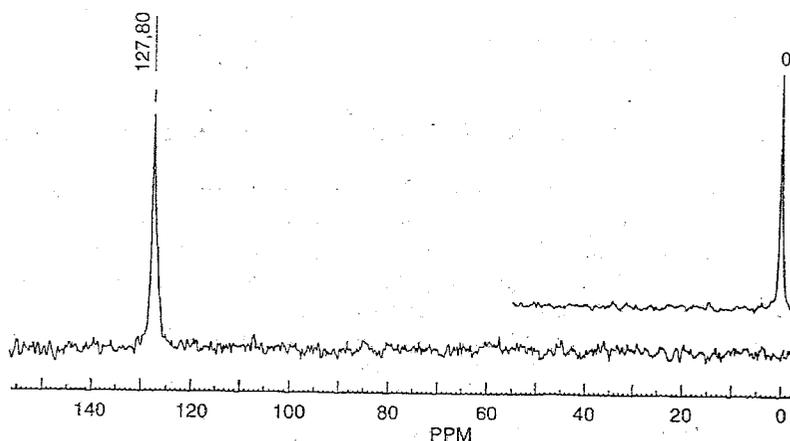


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{113}Cd бисоксалилформазаната кадмия с лигандом II. Спектр эталонного образца — водного раствора CdCl_2

случаев при таких длительностях накоплений удавалось наблюдать. Наблюдение ЯМР ^{199}Hg , $^{113(111)}\text{Cd}$ производилось в той же 10 мм ампуле также на СХР-200, как правило, при импульсной развязке от протонов и накоплении (4...10 ч) соответственно на частотах около 35 и 44 (42) МГц и при числе накоплений от 600 для Cd до 16000 для ртути.

Из более чем 20 линий в спектрах ^{13}C бисоксалилформазанатов кадмия и ртути шесть линий углерода (в том числе три линии углеродов гетарила) имеют наблюдаемые при указанных выше условиях сателлиты, соответственно $^{113,111}\text{Cd}$ или ^{199}Hg . Это линии при $\delta_{\text{C}} = 152,3...154,9$ ($\text{C}^{(2)}$ Het); $143...151$ ($\text{C}^{1''}$, где нижняя граница диапазона соответствует диметиламинному заместителю в *para*-положении 1-Ar); $146,5...149,6$ ($\text{C}^{(3)}$); $138,0...139,1$ ($\text{C}^{(9)}$ Het); $136,1...138,7$ ($\text{C}^{(10)}$ Het); $123...138$ ($\text{C}^{1'}$ в зависимости от заместителя в *para*-положении 3-Ar от метоксила до нитрогруппы). Странно, но несомненно (из съезок обогащенного образца), что не имеет наблюдаемых сателлитов линия углерода гетероцикла $\text{C}^{(3)}-\text{C}^1$ при $160...162$. Что касается комплексов бензтиазолилформазаната, то из обладающих сателлитами линий сигналы $\text{C}^{1''}$ и $\text{C}^{1'}$ расположены примерно в тех же диапазонах δ_{C} ($146...151$ и около 133 соответственно), что и в

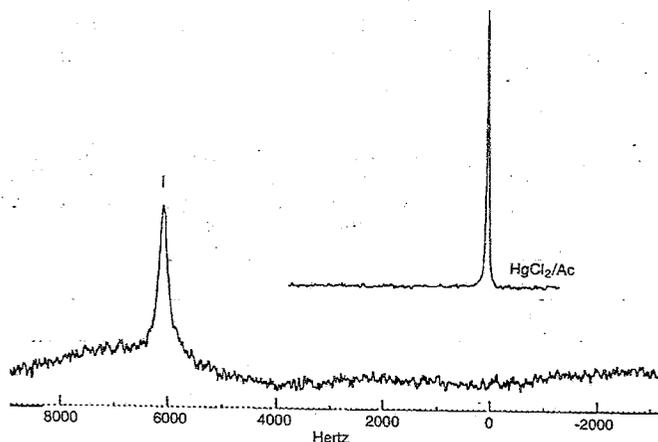


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{199}Hg бисоксалилформазаната ртути с лигандом VI. Спектр эталонного образца — раствора дихлорида ртути в ацетоне

хиноксалилформазанатах. Несколько сдвинуты в сильное поле против линий $C^{(10)}$ хиноксалилформазанатов линии $C^{(8)}$ Hg ($\delta C = 130,3 \dots 130,8$) и заметно сдвинуты в слабое поле (до $\delta C = 180 \dots 181$) линии $C^{(2)}$ Hg. Добавим еще, что, если вместо 3-Ag у мезоуглерода стоит алкильный заместитель, α -углерод последнего не имеет наблюдаемой КССВ 3J с ядром металла (сдвиг линии при 27,9...29,3).

Химические сдвиги ^{111}Cd или ^{113}Cd отсчитывали непосредственно от линии водного раствора $CdCl_2$ в помещенном в этот же датчик эталонном образце (см. спектр рис. 3). Сдвиги ртути пересчитывались относительно диметилртути, но на опыте определялись путем замены в датчике образца на раствор дифенилртути (сдвиг ядра ^{199}Hg в $Hg(C_6H_5)_2$ от $Hg(CH_3)_2$ принят за -791,5 м. д.) или на раствор $HgCl_2$ в ацетоне со сдвигом ^{199}Hg , отсчитанным от диметилртути около -1606 м. д. (см. рис. 4).

ИССЛЕДОВАНИЯ ХИНОКСАЛИЛФОРМАЗАНАТОВ

Структурные формулы исходных хиноксалилформазанов I—VII и их комплексов (I_M—VII_M, M = Cd, Hg) приведены выше. В нашем распоряжении имелись для шести (из общего числа семь) формазанов как комплексы ртути, так и кадмия. В табл. 1 сведены результаты определения J_{Hg-C} и J_{Cd-C} по спектральному расщеплению между парой сателлитов в том случае, когда их удавалось наблюдать в спектре ЯМР ^{13}C . Эти величины приводятся в каждой графе для двух комплексов, соответственно ртути/кадмия в форме $|J_{Hg-C}/J_{Cd-C}|$ для шести положений углерода в одном и том же лиганде (положения углеродов см. на формулах). Что касается комплекса VII_{Cd}, то соответствующего ему ртутного комплекса получено не было (вместо данных для последнего прочерк). Знаки же вопроса соответствуют тому, что для данного углерода сателлиты в спектре наблюдать не удалось из-за низкого отношения сигнала к шуму. Для удобства последующего обсуждения в табл. 2 приведены абсолютные значения полученных в эксперименте численных отношений

$$|J_{Hg,C}/J_{Cd,C}| = |J_{199Hg,13C} : J_{113Cd,13C}|$$

констант ртуть-углерод к константам кадмий-углерод для комплексов идентичных лигандов. В некоторых случаях отсутствуют данные по одной из величин и в соответствующем месте таблицы стоит знак вопроса.

Химические сдвиги ядер приведены в табл. 3 для тех же комплексов. Химические сдвиги ЯМР ^{199}Hg и $^{113,111}Cd$ были измерены для всех указанных комплексов ртути и кадмия. Сдвиги отсчитывались от внешнего стандарта (измеренного путем замены образца). Добавим, что, согласно

Т а б л и ц а 2

Отношения значений констант спин-спинового взаимодействия ядер атомов металлов $^{199}Hg/^{113}Cd$ с соответствующими ядрами углерода ^{13}C лиганда в бисхиноксалилформазанатах соответственно ртути/кадмия с идентичными лигандами

Лиганд	Положения атомов углерода					
	$C^{(2)}$	$C^{(9)}$	$C^{(10)}$	C^3	$C^{1'}$	$C^{1''}$
I	4,273	3,90	?	2,71	5,08	1,83
II	4,03	4,22	2,75	2,86	4,67	1,31
III	3,88	4,00	2,44	2,88	5,09	1,20
IV	4,18	4,22	3,00	2,82	5,40	1,53
V	4,12	?	?	2,73	?	1,40
VI	4,12	4,00	3,43	?	5,20	1,80

Таблица 3

Химические сдвиги ЯМР $^{199}\text{Hg}/^{113}\text{Cd}$ в изоструктурных бисхиноксалилформазанатах ртути/кадмия с идентичными лигандами (сдвиги отсчитаны в м. д. соответственно от Me_2Hg и водного раствора CdCl_2)

Лиганд	Сдвиги Hg/Cd (м.д.)
I	-1412,7/140,0
II	-1419,1/127,8
III	-1416,4/120,5
IV	-1443,1/115,9
V	-1436,3/113,2
VI	-1490,9/105,3
VII	-/103,2

данным [5], сдвиг ЯМР ртути HgCl_2 в водном растворе (при концентрации 0,5 моль /л) равен -1203 м. д. от положения линии $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, которая служила репером в настоящей работе. Поэтому средние значения сдвигов для 6 изученных комплексов можно рассмотреть в однотипных шкалах как 120,5 м. д. от дихлорида кадмия в воде и соответственно -233,4 м. д. от дихлорида ртути также в водном растворе (ср. с данными о так называемых «абсолютных» шкалах химического сдвига [5, 13]).

ИССЛЕДОВАНИЯ БЕНЗОТИАЗОЛИЛФОРМАЗАНАТОВ

Общая структурная формула 5-бензотиазолилформазанатов кадмия (аналогичные ртутные комплексы оказались практически нерастворимыми) приведена выше. Данные по $J_{\text{Cd}-\text{C}}$, полученные из ^{13}C ЯМР Cd-сателлитов изученных 5-бензотиазолилформазанатов кадмия, приведены в табл. 4. Лишь для соединения X сателлиты от ^{111}Cd и ^{113}Cd в одном случае несколько разделены в спектре (см. табл. 4).

Предварительно обсудить сравнительные значения КССВ ядер кадмия с углеродами и сам факт отчетливого наблюдения этих констант для бензотиазолилформазанатов следует, разумеется, совместно с теми же данными для хиноксалилформазанатов, поскольку здесь принципиальных различий между двумя типами комплексов не имеется. Во-первых, важен факт наблюдения $J_{\text{Cd},\text{C}}$, что само по себе возможно не всегда, так как комплексы и металлоорганические соединения кадмия весьма склонны к

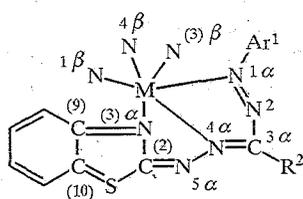
Таблица 4

Значения констант спин-спинового взаимодействия ядер атома металла $^{113,111}\text{Cd}$ с соответствующими ядрами углерода ^{13}C лиганда в бисбензотиазолилформазанатах кадмия (Гц) и химических сдвигов ЯМР $^{113,111}\text{Cd}$ в тех же комплексах (м. д. от водного раствора CdCl_2)

Лиганд	J_{CdC} с атомами углерода (Гц)						Сдвиг δ_{Cd}
	$\text{C}^{(2)}$	$\text{C}^{(9)}$	$\text{C}^{(8)}$	C^3	$\text{C}^{1'}$ ($R^2 = \text{Ar}$)	$\text{C}^{1''}$	
VIII	44	16	13	54	8	18	99,0
IX	42	18	13	49	8	16	97,6
X	47,3 (44,8)	17	14	50	—	16	92,5
XI	46	17	13	44	—	13	90,0
XII	42	17	12	42	—	15	87,7

металлотропным перегруппировкам иногда уже при комнатных температурах. Наблюдение КССВ указывает на значительную стабильность изученных в настоящей работе комплексов. Во-вторых, наибольшие значения имеют КССВ с углеродами, включенными в металлохелатные циклы, а именно с мезоуглеродом формазанной цепочки C^3 (порядка 50 Гц) и с *инсо*-углеродом гетарила, присоединенным к N^5 формазана (порядка 35...45 Гц; причем для бензотиазолила заметно больше, чем для хиноксалила). Другие углероды, имеющие заметные (измеримые) величины КССВ, являются ближайшими к координирующим металл атомам азота («узлам координации» или УК) или принадлежат к гетероциклу, т. е. включены как бы в параллельную «основной» (т. е. металлохелатной) цепь сопряжения. *Инсо*-углерод 3-Аг имеет заметно меньшее значение КССВ с ядром кадмия, чем аналогичный углерод 1-Аг, хотя их положения относительно металлохелатного цикла аналогичны. Зато для КССВ со ртутью это преимущество 1-Аг отсутствует и имеет место противоположная ситуация, что лишней раз указывает на определенные различия в механизмах передачи КССВ с ядра металла на ядра лиганда между $4d$ -элементом Cd и $5d$, $4f$ -элементом Hg. Эти различия мы попытаемся обсудить ниже. В заключение предварительного обсуждения, необходимого уже при экспозиции данных, отметим, что измерения J в силу доступной нам методики проведены с точностью до знака, т. е. молчаливо предполагается, что знаки J_{Hg-C} и J_{Cd-C} противоположны, поскольку у гиромангнитных отношений ртути и кадмия разные знаки. Нельзя исключить, однако, что для некоторых положений C дело обстоит иначе.

Как было показано еще в [1, 2], а затем в ряде рентгеноструктурных и ЯМР исследований [12, 14, 15] (см. также работу [11] по ЯМР ^{15}N), структура рассмотренных в настоящей работе бискомплексов 5-(2-гетарил)формазанатов как в кристалле, так и в растворе является псевдооктаэдрической, как это схематически изображено на рис. 5.



M = Hg или Cd

Het = 3-Cl-2-Qnl или (здесь) 2-Bzt

Рис. 5. Схема координационного полиэдра двухзарядного d^{10} иона в бис-5-(2-гетарил)формазанате. Для одного из двух координирующих металл лигандов показана внутренняя структура, обуславливающая наличие π -сопряжения в самом лиганде и $d(f)$ - π -сопряжения в металлохелатных циклах

Двухзарядные ионы группы Zn, к которым относятся Cd^{2+} и Hg^{2+} , имеют полностью заполненные верхние ($4d$ - и $5d$ - соответственно) d -оболочки, а Hg^{2+} также и полностью заполненную $4f$ -оболочку. В монографии [16] (см. стр. 110—111) рассмотрены закономерности образования молекулярных орбиталей, включающих как орбитали центрального иона, так и линейные комбинации орбиталей узлов координации.

Согласно принятым стандартам [16], для октаэдрического окружения координирующие металл атомы лиганда обозначаются номерами от 1 до 6, причем в системе координат, связанной с металлом по оси z , расположены,

например, атомы 1 и 4, по оси x — соответственно 3 и 6, а по оси y — 2 и 5. Таким образом, для строго октаэдрического бискомплекса тридентатного лиганда узлы 1, 2, 3 принадлежат одному из лигандов, скажем α -, а узлы 4, 5, 6 — другому (β). Такой комплекс можно рассмотреть в качестве модели.

Соображения, строгие для идеального координационного октаэдра, являются грубо приближенными для октаэдра сильно искаженного (типа тригональной антипризмы [17—19]). Реальную структуру координационного октаэдра, доказанную для исследуемых соединений или их аналогов, необходимо принять во внимание как искажение, не являющееся, однако, принципиальным с качественной точки зрения. Очевидно, что с иона M^{2+} на атомы N^1 каждого из двух лигандов переносится примерно по единице отрицательного заряда. Далее, несомненно также образование шести σ -орбиталями центрального иона практически полностью симметричной МО с линейной комбинацией σ -орбиталей всех 6 УК. Антисимметричные МО образуют π -связи с π -орбиталями каждой симметрично относительно металла расположенной пары УК разных лигандов. Образование этих МО (разумеется, в первом приближении) не ведет к какому-либо различию в электронной структуре каждого из узлов координации.

Полностью симметричные по всем π -орбиталям УК МО образуются с участием трех d_y -орбиталей. Суммарная МО такого типа действительно полностью симметрична к любым перестановкам УК.

Несомненно, к понижению симметрии ведет образование МО с участием d_e -орбиталей металла. Логично ожидать в этом случае тетрагонального искажения, т. е. появления выделенной оси, которая, скорее всего, направлена по линии, соединяющей металл с УК, электронная плотность на котором минимальна: $N^{4\alpha}-M-N^{4\beta}$ (индексы α и β в данном случае относятся, как на рис. 5, к разным лигандам).

Другое соображение высказывается относительно особенностей комплексов ртути по сравнению с комплексами кадмия. Для f -орбиталей металла МО, образующие « π -связи», имеют один из двух разных типов симметрии. В монографии [16] предполагается, что в порядке повышения энергии МО должны располагаться так, что f -орбитали образуют самые высоколежащие МО (разрыхляющие МО с участием f -орбиталей металла). Если такие группы орбиталей и несущественны для энергетики и геометрической структуры комплекса, то они могут играть большую роль в магнитных свойствах комплекса, таких, как передача КССВ. Для нас важно, что суммарная МО уже не симметрична (и не антисимметрична) по УК даже для октаэдрического окружения. Эта ситуация условно отражена на рис. 6. Одна пара узлов (если пренебречь возможными различиями в коэффициентах при соответствующих орбиталях для разных k) вообще не дает вклада в такую суммарную орбиталь (вклады от МО разной симметрии компенсируются благодаря различию в знаках перед соответствующими орбиталями — это вклады 3-го и 6-го узлов); для другой пары такая компенсация будет

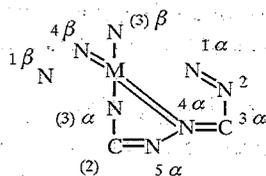


Рис. 6. Упрощенная схема дополнительных связей в координационном полиэдре бис-5-(2-гетарил)формааната ртути, обусловленных f - π -сопряжением в металлохелатных циклах. Для одного из двух координирующих металл лигандов показана внутренняя структура.

частична (узлы 2 и 5, для которых соответственно компенсируются вклады π_x и π_y только по одному для каждого УК); для третьей (узлы 1 и 4) никакой компенсации не происходит (имеет место как бы двойная дополнительная связь). В заключение обсуждения октаэдрической модели еще раз напомним, что здесь нумерация УК соответствует условной нумерации [16], но ни в коей мере не нумерации узлов координации на рис. 5 и 6 и других структурных схемах и таблицах. Можно лишь полагать, что узлу 1 соответствовал бы, например, N^4 ; узлу 2 — $N^{(3)}$, принадлежащий гетарилу, и узлу 3 — N^1 . Более подробно эффекты f -орбиталей в терминах теории групп для данной модели будут рассмотрены в последующих публикациях.

Рентгеноструктурные данные свидетельствуют о наличии π -сопряжения (плоскостность лиганда в комплексе, альтернирование длин связей и т. п.). Опираясь на эти факты и приведенное выше обсуждение модельного комплекса, можно объяснить соотношение КССВ ртути и кадмия хотя бы полуколичественно. Упрощенная, но качественно почти безупречная идеология, позволяющая оценить величины КССВ, соответствует модели КССВ, принятой Поплом и Сантри [20, 21]. Поскольку значение КССВ между ядрами a и b равно $J_{ab} \propto \gamma_{ayb} < H_{ij} >^2$, где γ — гиромагнитные отношения ядер, а $< H_{ij} >^2$ — квадрат матричного элемента возмущения во втором порядке (i — основной, j — возбужденный уровень), причем $< H_{ij} >^2 \propto (1/\Delta E_{ij})^2 \propto n^2$, где, в свою очередь, n — главное квантовое число образующей МО атомной орбитали. Подход, очевидно, упрощен (хотя бы в том, что опущена сумма по разным j , не говоря уже о том, что рассмотрена разность энергий АО вместо МО), но, тем не менее, для отношения КССВ ядер ртути и кадмия в случае самых простых диалкилметаллов $M(CH_3)_2$ и $M(CH_2CH_3)_2$ оценка в указанном выше виде дает:

$$|J_{Hg-C} / J_{Cd-C}| = |\gamma_{199Hg} / \gamma_{113Cd}| \cdot (5/4)^2 \cong 0,804 \cdot 1,563 \cong 1,257$$

и, действительно, отношения $|^1J_{Hg,C} / ^1J_{Cd,C}|$ соответственно равны для диметильных соединений 1,281 [22—24] и для диэтильных 1,248 [22, 25] (см. также [26]). Сопоставив этот результат с данными табл. 2, нельзя не отметить два явных противоречия. Во-первых, в значениях величин, которые для полученных в данной работе значений $|J_{Hg,C} / J_{Cd,C}|$ могут превышать эту оценку в три раза. Это может указывать на роль сопряжения в металлохелатных циклах в передаче КССВ. Во-вторых, значения $|J_{Hg,C} / J_{Cd,C}|$ для разных углеродов различаются в три-четыре раза. Единственным качественным объяснением этого факта и служит наличие у ртути дополнительных и притом неравноценных для разных УК «каналов связи», т. е. дополнительных МО, включающих орбитали как металла, так и атомов лиганда. Какие это могут быть «дополнительные каналы» и как они могут различаться для разных узлов координации, мы уже обсудили выше в терминах упрощенной модели по [16].

Другие данные по КССВ, приведенные в таблицах 1, 2, 4, пожалуй, не требуют дополнительного обсуждения. Достаточно лишь указать на роль π -сопряжения в системе атомов С и N металлохелатного цикла с орбиталями металла и сопряжения азатетарила с металлохелатными циклами комплекса при переходе в иминоформу.

Химические сдвиги ЯМР ^{113}Cd и ^{199}Hg в комплексах, измеренные от сдвигов MCl_2 в водном растворе, составляют около 10% упомянутых полных шкал (около 120 м. д. из 1106 м. д. для кадмия и около -233 м. д. из 2432 м. д. для ртути). Однако знаки этих сдвигов относительно аналогичных эталонов не совпадают и вряд ли этому стоит удивляться. Попытки сопоставить шкалы химических сдвигов для изотопов элементов одной группы, принадлежащих к разным периодам, практически всегда приводят к

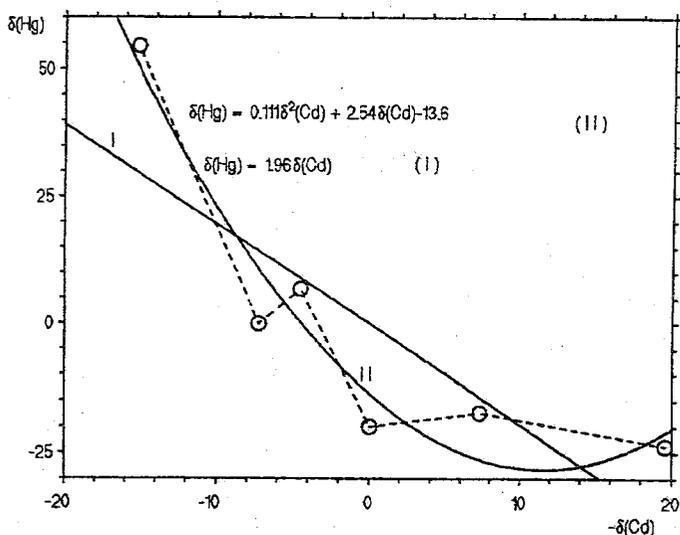


Рис. 7. Графическое представление функциональной зависимости между химическими сдвигами ядер ртути и кадмия в бисгетарилформазанатных комплексах с тождественными лигандами. Сдвиги отсчитываются от соответствующих средних значений по шести представленным здесь парам изоструктурных комплексов (кадмия и ртути соответственно) с формазанами I—VI. Приведены: экспериментальные точки — кружки, соединенные пунктирной линией, линейная и квадратичная аппроксимации.

неудаче (см., например, работу [27], где сравниваются шкалы сдвигов ^{29}Si и ^{13}C). Влияния заместителей в *para*-положениях 1-Ag и 3-Ag для ртутных сдвигов по сравнению с кадмиевыми имеют совпадающие знаки (что очевидно из зависимости, приведенной на рис. 7) и достаточно хорошо аппроксимируются квадратичной зависимостью $\Delta\delta_{\text{Hg}}$ от $\Delta\delta_{\text{Cd}}$, где $\Delta\delta$ означает инкремент в сдвиги, обусловленный соответствующими заместителями в *para*-положениях 1-Ag и 3-Ag (набором двух заместителей):

$$\Delta\delta_{\text{Hg}} \cong 0,111(\Delta\delta_{\text{Cd}})^2 + 2,54 \Delta\delta_{\text{Cd}} + 13,3$$

или более грубой линейной аппроксимацией:

$$\Delta\delta_{\text{Hg}} \cong 1,96 \Delta\delta_{\text{Cd}},$$

которая примерно и соответствует отношению сдвигов, пропорциональному отношению «абсолютных» шкал.

Мы хотели бы также обратить внимание на то, что проявление эффектов сопряжения в металлохелатных циклах впервые было отмечено нами совместно с Ю. С. Рябокобылко на примере влияния размера металлохелатного цикла на химические сдвиги ^{13}C , сочлененного с хелатом ароматического ядра [1, 28].

Финансирование работы проводилось бывшим Миннефтехимпромом СССР по программе фундаментальных исследований 1983—1990 гг.

Авторы выражают глубокую благодарность Международному научному фонду Дж. Сороса, поддержавшему их поощрительными грантами как авторов научных публикаций, и Российскому фонду фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шмелев Л. В., Стопникова М. Н., Рябокобылко Ю. С., Кессених А. В., Кроль И. А., Жада-нов Б. В., Агре В. М., Чернышева Т. В., Дзиомко В. М. // Координац. химия. — 1989. — Т. 15. — С. 1027.
2. Шмелев Л. В., Кессених А. В., Орлова Е. Е., Полякова И. Н., Старикова З. А., Липуно-ва Г. Н., Ольховикова Н. Б., Русинова Л. И. // ХГС. — 1991. — № 9. — С. 1268.
3. Bruker Almanac 1995. — P. 66—68: NMR Frequency Table.
4. Эмсли Дж. Элементы /Пер. с англ.— М.: Мир, 1993.
5. Габуда С. П., Плетнев Р. Н., Федотов М. А. Ядерный магнитный резонанс в неорганиче-ской химии. — М.: Наука, 1988. — 214 с.
6. Шмелев Л. В., Кессених А. В. Отчет по теме «Разработка методов диагностики реактивов и особо чистых веществ с целью совершенствования условий их выпуска». Направление 1. — 1990, Всесоюзный НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ НИПО «ИРЕА» (Миннефтехимпром).
7. Шмелев Л. В., Кессених А. В., Липунова Г. Н., Русинова Л. И. // Тез. докл. VI Всесоюз. со-вещания. — Краснодар, 1990. — С. 55.
8. Шмелев Л. В., Кессених А. В. // Тез. докл. III всесоюз. школы-семинара «Применение ме-тода ЯМР в химии и нефтехимии». — Волгоград, 1990. — С. 12.
9. Шмелев Л. В., Кессених А. В. // Тез. докл. X всесоюз. совещания «Физические методы в координационной химии». — Кипшинов, 1990. — С. 183.
10. Кессених А. В., Шмелев Л. В. // Тез. докл. II всероссийского семинара «Успехи ЯМР в структурных исследованиях»: Новости ЯМР в письмах. — 1995. — С. 50.
11. Кессених А. В., Шмелев Л. В. // ХГС. — 1995. — № 9. — С. 1269.
12. Шмелев Л. В., Первова И. Г., Липунова Г. Н., Кессених А. В., Липунов И. Н. // Координац. химия. — 1992. — Т. 18. — С. 312.
13. Kruger H., Lutz O., Nolle A., Schwenk A. // Z. Phys. A. — 1975. — Bd 273. — S. 325.
14. Шмелев Л. В., Первова И. Г., Липунова Г. Н., Кессених А. В., Полякова И. Н., Старико-ва З. А., Липунов И. Н. // Координац. химия. — 1993. — Т. 19. — С. 904.
15. Кессених А. В., Шмелев Л. В., Степанов А. Г., Кроль И. А. // ЖСХ. — 1990. — Т. 31. — С. 57.
16. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Изд. 3-е, перераб. — Л.: Химия, 1986.
17. Бацанов А. С., Гамбашидзе Л. М., Давыдова С. Л. // Координац. химия. — 1988. — Т. 14. — С. 94.
18. Кроль И. А., Агре В. М., Шмелев Л. В., Стопникова М. Н. // Координац. химия. — Т. 14. — С. 259.
19. Тахиров Т. Г., Александров Ю. И., Липунова Г. Н., Русинова Л. И., Клюев Н. А., Кози-на О. А., Дьяченко О. А., Атовмян Л. О. // ЖОХ. — 1989. — Т. 59. — С. 2362.
20. Pople J. A., Santry D. P. // Mol. Phys. — 1964. — Vol. 8. — P. 1.
21. Pople J. A., Santry D. P. // Mol. Phys. — 1965. — Vol. 9. — P. 312.
22. Федоров Л. А. Спектроскопия ЯМР металлоорганических соединений. — М.: Наука, 1984.
23. Weigert F. J., Winokur M., Roberts J. D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 1566.
24. Brown A. J., Howarth O. W., Moore P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1976. — P. 1589.
25. Muller N., Rosch L., Erb W., Zeiberg R. // J. Organometal. Chem. — 1977. — Vol. 140. — P. C17.
26. Summers M. F. // Coord. Chem. Revs. — 1988. — Vol. 86. — P. 43.
27. Malkin V. G., Gritsenko O. V., Zhidomirov G. M. // Chem. Phys. Letters. — 1988. — Vol. 152. — P. 44.
28. Рябокобылко Ю. С., Шмелев Л. В. // Координац. химия. — 1988. — Т. 14. — С. 1179.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 117813

Поступило в редакцию 29.09.95

Государственный научно-исследовательский
институт химических реактивов и особо
чистых химических веществ «ИРЕА»,
Москва 107258