

А. В. Кессених, Л. В. Шмелев

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ^{15}N 5-(2-ГЕТАРИЛ)ФОРМАЗАНОВ И ИХ ЦИНКОВЫХ И КАДМИЕВЫХ ХЕЛАТОВ

Измерены сдвиги ЯМР ^{15}N 5-гетарилформазанов (Het = 3-хлор-2-хиноксалил и 2-бензотиазолил) и их комплексов с Zn и Cd, а также некоторых модельных соединений. Разработаны методы применения ЯМР ^{15}N в структурных исследованиях формазанов и их комплексов, подтверждено образование псевдооктаэдрических бисформазанатов с металлами подгруппы Zn. Инкременты комплексообразования в химические сдвиги азотов ^{15}N и углеродов ^{13}C тридентатных гетарилформазанов не являются независимыми величинами. Существуют такие алгебраические комбинации инкрементов в сдвиги ^{15}N и ^{13}C , значения которых практически не зависят от замены Zn на Cd, замены заместителей при 1-ариле и мезоуглероде C^3 и даже от замены гетарила. Указанное свойство напоминает аналогичные соотношения между инкрементами заместителей в таких π -сопряженных системах, как бензольные производные.

Измерение положений в спектре и отнесение линий ЯМР ^{15}N в гетарилформазанах и гетарилформазанатах до последнего времени никем не было выполнено. Данные о ЯМР ^{15}N родственных соединений (азобензолов, гидразонов, триазенов) имелись, например, в довольно многочисленных работах А. Лычки с соавторами [1—7]. Нами ранее была достаточно достоверно установлена в работах [8, 9 и др.] структура гетарилформазанов и гетарилформазанатов. В числе прочих методов исследования структур в этих работах применялся ЯМР ^1H и ^{13}C .

Задача настоящей работы состояла в однозначном отнесении линий в спектрах ЯМР ^{15}N на основе сопоставления данных ЯМР исследуемых и модельных соединений. Исследование сдвигов ЯМР ^{15}N позволило проверить и подтвердить наши прежние предположения о таутомерной и изомерной форме гетарилформазанов в растворах.

Отнесение линий в спектрах ^{15}N и исследование инкрементов комплексообразования $\Delta^k\delta_N$ в химические сдвиги азота с инкрементами в химические сдвиги ^{13}C — $\Delta^k\delta_C$ представляло интересную методическую задачу ЯМР, полезную для дальнейших приложений при изучении производных гетероциклов, формазанов и, наконец, координационных соединений металлов подгруппы цинка. Напомним, что под инкрементом

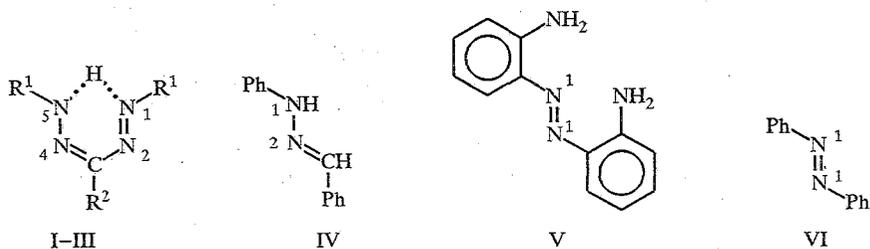
Таблица 1

Химические сдвиги ^{15}N ЯМР в шкале δ_N (от жидкого NH_3) в симметричных формазанах I—III и модельных соединениях IV—VI

Соединение	R ¹	R ²	Сдвиги для N (м. д.)	
			N ^{1,5}	N ^{2,4}
I	Ph	Ph	312,6	?
II	Ph	COOEt	314,8	400,6
III	p-C ₆ H ₄ Me	COOEt	317,5	402,6
IV			144,3	327,2
V			475,9	
VI			508,7	

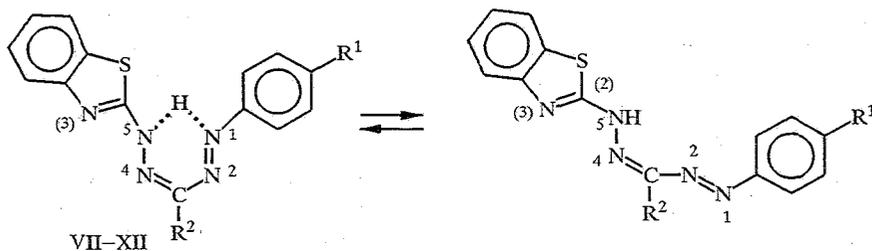
$\Delta^k \delta_N$ или аналогичным, ему мы подразумеваем разность соответствующих химических сдвигов (в данном случае δ_N) в комплексе и в исходном лиганде. Мы ожидали и в ходе работы получили подтверждение своеобразия формирования спектров ЯМР азота (и углерода) в сопряженных системах металлохелатных циклов, в том числе хелатных, включающих отдельные связи гетероциклического заместителя.

Исследование было начато с трех симметричных 1,5-диарилформазанов: дифенил- (I), дифенил-3-пропионил- (II) и ди-*n*-толил-3-ацетилформазана (III), а также модельных фенилгидразона бензальдегида (IV), *o,o*-диаминоазобензола (V) и азобензола (VI) (структуры см. ниже, данные в табл. 1).



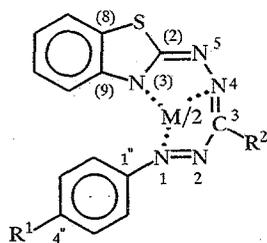
IR¹ = R² = Ph; II R¹ = Ph, R² = COOEt; III R¹ = *p*-C₆H₄Me, R² = COOMe

Затем были изучены бензотиазолилформазаны VII—XII и их комплексы (M = Zn, Cd):



Соединение	R ¹	R ²	Соединение	R ¹	R ²
VII, VII _M	OMe	Ph	X, XM	COOMe	Ph
VIII, VIII _M	<i>n</i> -Bu	Ph	XI, XI _M	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu
IX, IX _M	Br	Ph	XII XII _M	H	<i>n</i> -Bu

Комплексы указанных формазанов имеют следующую структуру (данные по сдвигам формазанов VII—XII см. в табл. 2.):



VII_M—XII_M; M = Zn, Cd

Как модельные соединения были использованы (см. схему): аналогичный исследуемым по узлам 3 и 5 1-(2-аминофенил)-3,5-дифенилформазан (XIII), 0,15 моль/дм³ раствор в присутствии St(асас)з; аналогичные по узлу 5 2-бензотиазолилгидразон бензальдегида (XIV) и 2-бензотиазолилгидразон

Таблица 2

Химические сдвиги ^{15}N ЯМР в шкале δ_{N} в бензотиазолилформазанах VII—XII и модельных соединениях XIII—XVI

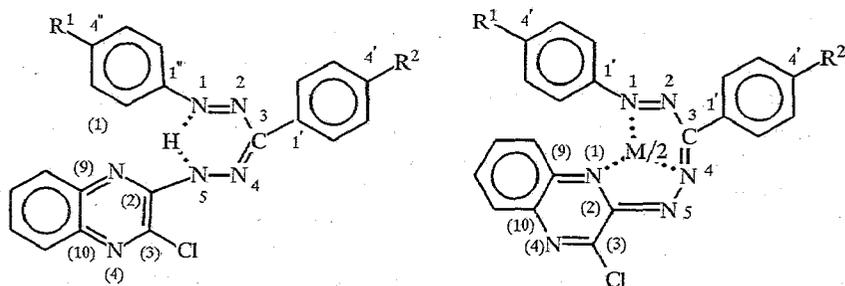
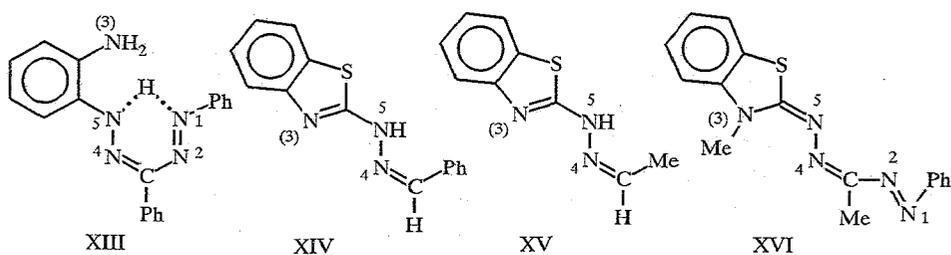
Соединение	R ¹	R ²	Сдвиги и инкременты для азотов (м. д.)				
			N ¹	N ²	N ⁴	N ⁵	N ⁽³⁾
VII	OMe	Ph	496,1	479,4	291,4	156,6	250,3
VIII	<i>n</i> -Bu	Ph	487,8	482,4	299,6	168,5	254,0
IX	Br	Ph	467,1	477,9	312,1	185,1	?
X	COOMe	Ph	374,4	421,8	364,4	277,9*	278,5*
XI	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	519,2	474,8	309,6	142,5	239,2
XII	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	519,4	480,8	312,7	145,5	238,5
XIII			465,0*	453,0*	302,1	163,5	64,7 ^{NH₂}
XIV					326,4	143,4	241,4
XV					327,4	141,3	237,3
XVI	H	Me	514,6	504,9	377,4*	272,6*	119,0 ^{Me}

* Отнесения могут быть изменены; NH₂ — приведенный сдвиг принадлежит азоту NH₂; Me — сдвиг азота, заместитель при котором Me.

ацетальдегида (XV) и, наконец, как модель таутомерной иминоформы — 1-фенил-3-метил-5-(3-метилбензотиазолиден-2)формазен (XVI), имеющий, по данным ^{13}C ЯМР, *анти-s-транс* конфигурацию (см. также данные в табл. 2).

Измеренные в настоящей работе химические сдвиги ^{15}N 3-Cl-2-хиноксалилформазана (XVII) и комплексов аналогичных формазанов XVIII, XIX приведены в табл. 3.

Схема



XVIII_M-XIX_M M = Zn, Cd

XVII R¹ = *i*-Pr, R² = NO₂; XVIII R¹ = *n*-Bu, R² = OMe; XIX R¹ = *n*-Bu, R² = NO₂

Химические сдвиги ^{15}N ЯМР в шкале δ_{N} в 3-С1-2-хиноксалилформазанах и некоторых формазанатах Zn и Cd и отдельные инкременты комплексообразования $\Delta^{\text{K}}\delta_{\text{N}}$ (указаны в скобках)

Соединение*	R ¹	R ²	Сдвиги и инкременты для азотов (м. д.)					
			N ¹	N ²	N ⁴	N ⁵	N ⁽¹⁾	N ⁽³⁾ NO ₂
XVII ^{Pr}	<i>i</i> -Pr	NO ₂	501,6	487,7	291,4	155,4	273,4	318,2 366,8
XVIII ^{Zn}	<i>n</i> -Bu	OMe	431,2	471,7	258,5	282,2	198,8	315,3
XVIII ^{Cd}	<i>n</i> -Bu	OMe	413,7	467,8	261,7	292,1	204,0	314,0
XIX ^{Bu} _{Zn}	<i>n</i> -Bu	NO ₂	415,5 (-86,1)	461,6 (-16,1)	270,9 (-20,5)	299,6 (144,0)	207,1 (-66,3)	319,0 (0,8) 366,8 (0,4)
XIX ^{Bu} _{Cd}	<i>n</i> -Bu	NO ₂	401,6 (-100,0)	458,0 (-29,7)	275,7 (-15,7)	309,9 (154,5)	212,2 (-61,2)	318,3 (0,1) 366,6 (-0,2)

* Римская цифра — обозначение лиганда; верхний индекс — *para*-заместитель при ¹Ag (R¹); нижний индекс — металл, образующий комплекс. При вычислении $\Delta\delta_{\text{N}}$ различие в R¹ не принимается во внимание.

К сожалению, эти данные страдают известной неполнотой: у формазана XVIII измерены сдвиги азота лишь в комплексах с цинком и кадмием (но не в самом формазане!), а формазан XVII служит моделью для отсчета инкрементов в комплексе формазана XIX, отличающегося алкильным заместителем в *para*-положении арила при N¹ (изопропил вместо *n*-бутила).

Исследование бензотиазолилформазанатов металлов и определение инкрементов комплексообразования для лигандов разного состава служило заключительным этапом настоящей работы. Результаты этого исследования сведены в табл. 4, а дополнением к ним служат данные об инкрементах комплексообразования для хиноксалилформазанатов, приведенных в табл. 3. Схематическая структура бисгетарилформазанатов (VII_M—XII_M; M = Zn, Cd) подтверждается настоящим исследованием. Ниже следует обсуждение результатов, представленных в табл. 1—4. Некоторые методические детали см. в экспериментальной части.

Применение ЯМР ^{15}N для структурных исследований всегда считалось многообещающим, зачастую дающим более прямые подтверждения наличия или отсутствия тех или иных элементов структуры, чем применение ЯМР ^{13}C (см., например, [10]). Особенно возросли возможности ЯМР ^{15}N в естественном содержании вместе с ростом чувствительности и совершенствованием арсенала технических средств современной ЯМР спектроскопии [11].

В конфигурации *син-с-цис* водород при N⁵ образует внутримолекулярную водородную связь (ВМВС) с азотом N¹. В симметричных формазанах I—III спектры ЯМР ^{15}N вырождены и сдвиги N¹, N⁵ и N², N⁴ попарно совпадают. Сдвиги внутренних азотов цепочки почти на 100 м. д. больше, чем внешних. Азоты азобензолов, как показывают спектры V, VI, дезэкранированы гораздо сильнее, чем внутренние азоты арилформазанов, а сдвиг азота с СН(Ph)-заместителем в фенилгидразоне IV попадает в тот же диапазон, что и сдвиги N¹, N⁵ симметричных формазанов I—III, тогда как NH(Ph) азот сравнительно сильно экранирован (табл. I). Можно предположить, что арильные заместители в молекулах формазанов

Химические сдвиги ^{15}N ЯМР в шкале δ_{N}
(отсчитанные в слабое поле от жидкого NH_3)
в бензотиазолилформазанах и их бисформазанатах Zn и Cd для формазанов
VII, VIII, XI, XII и инкременты комплексообразования $\Delta\delta_{\text{N}}^*$

Лиганд	R^1	R^2	Сдвиги и инкременты для азотов (м.д.)				
			N^1	N^2	N^4	N^5	$\text{N}^{(3)}$
VII	OCH_3	C_6H_5	496,1	479,4	291,4	156,6	250,3
VII $_{\text{Zn}}$ ^{*2}			403,6 (-93,0)	454,1 (-25,3)	255,3 (-36,1)	302,9 (146,3)	199,4 (-50,9)
VIII	<i>n</i> - C_4H_9	C_6H_5	487,8	482,4	299,6	168,5	254,0
VIII $_{\text{Zn}}$			402,3 (-85,5)	460,7 (-21,7)	259,5 (-40,1)	308,0 (139,5)	201,1 (-52,9)
VIII $_{\text{Cd}}$ ^{*2}			394,3 (-93,5)	460,6 (-21,8)	264,7 (-34,9)	313,1 (144,6)	202,7 (-51,3)
XI	<i>n</i> - C_4H_9	<i>n</i> - C_4H_9	519,2	474,8	309,6	142,5	239,2
XI $_{\text{Zn}}$			451,0 (-68,2)	470,8 (-4,0)	253,3 (-56,3)	312,4 (169,9)	190,2 (-49,0)
XI $_{\text{Cd}}$ ^{*2}			408,0 (-111,2)	460,6 (-14,1)	256,6 (-53,0)	312,3 (169,8)	199,6 (-39,6)
XII	H	<i>n</i> - C_4H_9	519,4	480,8	312,7	145,5	238,5
XII $_{\text{Zn}}$			446,5 (-72,9)	471,7 (-9,1)	252,6 (-60,1)	311,0 (165,5)	190,0 (-47,6)
XII $_{\text{Cd}}$ ^{*2}			427,7 (-91,7)	464,7 (-16,1)	260,1 (-52,1)	314,6 (169,1)	200,9 (-37,6)

* Значения инкрементов указаны в рядах, содержащих сдвиги комплексов, в скобках.

*2 С добавкой $\text{Cr}(\text{асас})_3$. Изменение $\Delta\delta_{\text{N}}$ при $10 \text{ мг/см}^3 < 3 \text{ м. д.}$ для комплексов XI и XII с Cd и до 5 м. д. для комплекса XI с Zn .

оказывают донорное влияние и лучше сопряжены с атомами азота, если последние участвуют в ВМВС. Во всяком случае данные табл. 1 позволяют определить диапазон химических сдвигов азотов формазановой цепочки и выделить в дальнейшем линии азотов гетероцикла.

Некоторая информация о структуре гетарилформазанов может быть извлечена из данных табл. 2. Следует иметь в виду, что конформация формазанов VII, VIII — явно *син-с-цис* и ВМВС приводит к сдвигу их протонов NH порядка 14 м. д. В то же время в данных формазанах Н несколько смещается к N^5 и соответственно сдвиги N^1 ближе к «азобензольным» (около 500 м. д. от жидкого NH_3), а сдвиги N^5 (при котором находится гетарильный заместитель) заметно меньше (150...200 м. д. в той же шкале), чем у концевых азотов симметричных дифенилформазанов. Однако сближение в одном из формазанов линий этих азотов (соответственно до 374,4 и 277,9 м. д.) не обязательно говорит об относительно более прочной водородной связи в этом соединении (X), т. е. о росте вклада или преобладании *син-с-цис* конфигурации, а скорее о сопряжении цепочки формазана с *пара*-ацетильным заместителем у 1- Ar . Азот $\text{N}^{(3)}$ гетероцикла имеет линию в диапазоне 235...275 м. д. той же шкалы и лишь в одном случае (соединение X) его линия практически совпадает по сдвигу с линией терминального азота формазановой цепочки N^5 , причем аномальным является именно сдвиг последнего. Заметим, что данные по этому соединению представляются не вполне надежными, настолько отличаются все сдвиги азотов соединения X от типичных для соединений VII, VIII, XI, XII и даже IX.

^{13}C ЯМР инкременты комплексообразования $\Delta\delta_{\text{C}}$ в сдвиг некоторых углеродов лиганда для бисбензотиазолилформазанатов Zn и Cd

Соединение	R ¹	R ²	Инкременты для углеродов (м.д.)				
			C ³	C ⁽²⁾	C ⁽⁹⁾	C ⁽⁴⁾	C ^{4'}
VII _{Zn}	OMe	Ph	1,3	12,9	-3,8	-3,2	-2,0
VIII _{Zn}	n-Bu	Ph	1,7	12,5	-2,7	-3,4	-2,5
VIII _{Cd}	n-Bu	Ph	2,1	12,9	-2,5	-3,3	-2,4
XI _{Zn}	n-Bu	n-Bu	4,8	13,1	-1,7	-3,5	-1,1
XI _{Cd}	n-Bu	n-Bu	1,1	13,8	-2,4	-3,0	-2,6
XII _{Zn}	H	n-Bu	5,2	13,2	-4,3	-3,2	-1,7
XII _{Cd}	H	n-Bu	1,5	13,8	-3,1	-2,5	-1,9

Формазаны XI и XII, по данным ПМР, предполагаются в *син-с-транс* конфигурации, и водород, по-видимому, практически полностью локализован у N⁵ (экранирование последнего в указанных соединениях максимально). У этих же формазанов максимально дезэкранирование азотов N⁽³⁾ — сдвиг около 235...240 м. д.

Сравнение с модельными соединениями XIII—XVI (особенно с последним, имеющим таутомерную иминоформу) позволяет, прежде всего, подтвердить на основе значений δ_{N} гетарилгидразонную таутомерную форму исследованных формазанов VII—XII.

ЯМР азота бисформазанатов в сопоставлении с данными по ЯМР в самих формазанах (т. е. данные по инкрементам комплексообразования $\Delta^k\delta_{\text{N}}$) позволяет достаточно уверенно и притом достаточно наглядно подтвердить ожидаемый тип координации и изменения таутомерной формы лиганда при комплексообразовании. Структура комплекса, схематически изображенная формулами VII_M—XII_M, хорошо согласуется с данными ЯМР азота (как и с прежними данными по ЯМР углерода [8, 9]).

Во-первых, кардинальное изменение сдвига N⁵ (дезэкранирование на 140...170 м. д.) при комплексообразовании соответствует переходу лиганда в комплексе в иминоформу и образованию двойной связи N⁵=C⁽²⁾. Такой эффект вместе с образованием координационной связи (оба эффекта должны несколько компенсировать друг друга) ведет к появлению в комплексе все же заметного (-37 ... -53 м. д.) дополнительного сдвига N⁽³⁾. Этот же эффект для N⁽¹⁾ хиноксалилформазанатов сильнее и по абсолютному значению превышает 60 м. д. Здесь и ниже (как и в таблицах) нумерация со скобками относится к атомам гетарила, а без скобок — к формазановой цепочке.

Во-вторых, сильное экранирование испытывает при комплексообразовании терминальный азот N¹ ($\Delta^k\delta_{\text{N}}$ порядка - (70...110 м. д.)). Инкременты в сдвиги всех других узлов координации для комплексообразования с цинком несколько меньше, а для комплексообразования с кадмием — заметно меньше. Однако все эти инкременты отрицательны (соответствуют экранированию, т. е. повышению симметрии окружения азота [10]).

В-третьих, сравнительно невелик и имеет отрицательный знак инкремент N². Интересно (см. ниже), что если подыскивать наиболее близкую к нулю в среднем линейную (алгебраическую) комбинацию значений $\Delta^k\delta_{\text{N}}$, то подобно инкременту в *пара*-положении бензольного кольца при замещении сильными π -донорными или π -акцепторными группами надо взять в этой комбинации инкремент для N² с обратным знаком (она включает также с обратным знаком инкремент $\Delta^k\delta_{\text{C}}$ для C³ и с положительным — инкремент для C⁽²⁾ — всего 7 величин). Это — качественное подтверждение определяющей роли сопряжения в изменении сдвигов ядер N² и C³ при комплексообразовании.

^{13}C ЯМР инкременты комплексообразования $\Delta^k\delta_{\text{C}}$ в сдвиг некоторых углеродов лиганда для бисхиноксалилформазанатов Zn и Cd*

Соединение	Инкременты для углеродов (м. д.)							
	C ³	C ⁽²⁾	C ⁽³⁾	C ⁽⁶⁾	C ⁽⁸⁾	C ⁽⁹⁾	C ⁽¹⁰⁾	C ^{4''}
XIX ^{Bu} _{Zn}	3,2	10,1	10,0	-5,9	-1,3	-2,4	-1,2	-2,0
XIX ^{Bu} _{Cd}	3,3	9,9	11,1	-5,3	-1,1	-2,4	-0,7	-1,6

* Инкременты комплексообразования в сдвиги формазанатов с бутильным паразаменителем отсчитываются от сдвигов формазана XVII с изопропильным паразаменителем в R¹. (При вычислении $\Delta^k\delta_{\text{C}}$ различие в R¹ не принимается во внимание).

Римская цифра — обозначение лиганда; верхний индекс — паразаменитель при R¹; нижний индекс — металл, образующий комплекс.

Все сказанное о ЯМР ^{15}N бензотиазолилформазанов и бисбензотиазолилформазанатов качественно справедливо и для их хиноксалильных аналогов (см. данные табл. 3). Как мы уже отметили, данные табл. 3 слишком фрагментарны, чтобы их обсуждать детально. Можно, однако, обсудить данные о значениях $\Delta^k\delta_{\text{N}}$ совместно для обоих типов формазанатов. Кроме того, в табл. 5 и 6 приведены значения инкрементов комплексообразования в ЯМР ^{13}C соответственно для бензотиазолил- и хиноксалилформазанатов. Здесь выделены важные для нас положения углерода: в частности кроме мезоуглерода C³ и нескольких (в соответствии с нумерацией на схемах) C⁽ⁱ⁾ гетарида отмеченные одним штрихом углероды арильного заместителя при C³—C^{k'} и арильного заместителя при N¹—C^{k''}. Легко заметить (это подтверждено проверкой коэффициентов корреляции между рядами данных), что вследствие слишком разнообразных и достаточно многочисленных отличий в структуре лиганда, электронных свойствах заместителей (например, в значениях констант Гаммета заместителей), а также вследствие различия комплексообразующих металлов, между рядами инкрементов в сдвиги разных N и C корреляция отсутствует. Правда, на небольшом числе данных (4 комплекса) можно увидеть корреляцию между инкрементами в сдвиги C^{4''} и N¹ (инкременты в сдвиги C³ и C^{1',4'} слишком мало меняются в ряду изученных комплексов, а инкременты в сдвиги C⁽²⁾ малы по абсолютной величине).

Мы хотели бы также обратить внимание на то, что проявление эффектов сопряжения в металлохелатных циклах было впервые отмечено Ю. С. Рябкобылко на примере влияния размера металлохелатного цикла на химические сдвиги ^{13}C сочлененного с хелатом ароматического ядра [8, 12]. По отношению к результатам [12] настоящая работа служит развитием в двух направлениях: во-первых, рассмотрены другие типы структур (с участием в координации одного из атомов гетероцикла) и, во-вторых (самое главное), привлечены к структурным исследованиям данные по ЯМР азотов, прежде всего ядер, принадлежащих узлам координации.

В порядке поиска характерных аналитических признаков комплексообразования ниже отмечены некоторые другие закономерности в наблюдаемых значениях $\Delta^k\delta_{\text{N}}$, которые мы рассматриваем совместно или в сравнении с $\Delta^k\delta_{\text{C}}$.

1. Различия инкрементов в комплексах разной структуры.

Эти различия невелики, но все же можно отметить, что:

а) У азота N¹ в комплексе того же лиганда с кадмием инкременты по абсолютной величине больше, чем в комплексе с цинком; еще существеннее (в пользу комплексов кадмия) различаются величины $\Delta^k\delta_{\text{N}1} - \Delta^k\delta_{\text{N}2}$ (на

20...40 м. д. больше у комплексов Cd). Это соотношение выполняется не только для всех трех изученных пар комплексов с идентичными лигандами, но и вообще для любого комплекса Zn по сравнению с любым из комплексов Cd.

б) Характерным образом зависит от заместителя при мезо-углероде C³ величина $\Delta^k\delta_{N5} - \Delta^k\delta_{N3} - \Delta^k\delta_{N4}$. Она принимает значения в пределах 225...240 м. д. для фенильного и 260...280 м. д. для алкильного заместителей.

в) Сдвиг при комплексообразовании координирующего металл азота гетероцикла $\Delta^k\delta_{N(1,3)}$ для хиноксалильного азота N⁽¹⁾ на 25...30% больше, чем для бензотиазолильного N⁽³⁾.

2. Инкременты в каждый из семи рассматриваемых сдвигов (из них два углеродных C³ и C⁽²⁾) сравнительно близки для всех 9 изученных комплексов.

Этот факт иллюстрируется данными табл. 7, где указаны арифметические средние по всем девяти комплексам значения инкрементов в каждый из семи рассматриваемых сдвигов (в данной таблице приняты обозначения $I_{(N,C)} = \Delta^k\delta_{Nj}$ и соответственно, для среднего значения $\langle I_{(N,C)} \rangle_j$), приводятся в таблице также и среднеквадратичные отклонения (СКО) каждого из инкрементов от средних значений:

$$q_j = \sqrt{\sum I_{(N,C)} - \langle I_{(N,C)} \rangle_j^2 / 9}$$

Особенно же близки друг к другу определенные линейные (алгебраические) комбинации нескольких инкрементов. Например, для усредненных по 9 комплексам значений алгебраической суммы инкрементов комплексообразования для всех 7 ядер, входящих в сопряженные металлохелатные циклы, образующиеся при координации металла:

$$\langle IN_1 - IN_2 - IC_3 + IN_4 + IN_5 + IC(2) + IN(1,3) \rangle = (2,0 \pm 7,8) \text{ м.д.}$$

где с отрицательным знаком взяты инкременты в сдвиги N² и мезо-углерода. Для нормально распределенных независимых величин СКО было бы равно приблизительно ± 22 м. д. Изменение отдельных знаков инкрементов в «сбалансированной» линейной комбинации напоминает ситуацию, скажем, для инкрементов сильных π -донорных и π -акцепторных заместителей в бензольном кольце, где в аналогичной комбинации следует взять отрицательным знак при *para*-инкременте (из соответствующих данных [13] видно, что при этом СКО вместо +11 равно +3,45). Итак, ясно, что такого рода соотношения характерны для сопряженных систем. Например, в работе

Таблица 7

Средние значения инкрементов комплексообразования для ядер лиганда в идентичных положениях (i) $\langle I_{(N,C)} \rangle = (\Delta^k\delta_{C,N})_i$ по 9 исследованным комплексам и среднеквадратичные разбросы этих величин q_i . Нумерация положений азотов и углеродов (N,C)_j соответствует указанной на схемах для VII—XI и XVIII, XIX

Атом, которому принадлежит ядро	$\Delta^k\delta_{C,N}$	q_i
N ¹	-89,1	$\pm 12,3$
N ⁴	-41,1	$\pm 14,9$
N ^(1 или 3)	-50,7	$\pm 8,6$
N ²	-17,5	$\pm 7,6$
N ⁵	155,9	$\pm 12,0$
C ³	2,7	$\pm 1,4$
C ⁽²⁾	12,5	$\pm 1,2$

[14] показано наличие корреляций инкрементов заместителей в бензольных кольцах с полным зарядом, вычисленным по схеме CNDO SCF, а для инкрементов в сдвиги водородов даже с π -зарядами, вычисленными по еще более простой хюккелевской схеме (HMO). Для СКО этих величин и их линейных комбинаций характерны те же эффекты, что и для рассматриваемых инкрементов комплексообразования (мы уже предварительно опубликовали высказанные здесь замечания в работе [15]).

Среднее от суммы трех инкрементов в сдвиги ядер узлов координации (УК) также является практически постоянной величиной для всех изученных комплексов (с разными металлами, гетарилами в положении 5 и заместителями в боковых цепях):

$$\langle I_{N1} + I_{N4} + I_{N(1,3)} \rangle = -180,5 \pm 8,9,$$

тогда как для нормально распределенных независимых величин СКО составило бы $\pm 21,1$. Образование металлохелатных циклов и наличие эффектов сопряжения в них, в том числе с участием орбиталей металла, следует из приведенных ниже упрощенных рассуждений.

Структура исследованных в настоящей работе бис-5-(2-гетарил)формазанатов как в кристалле, так и в растворе является октаэдрической, правда, сильно искаженной. Двухзарядные ионы группы Zn, к которым относятся Hg^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} , имеют полностью заполненные верхние (5d-, 4d- и 3d-соответственно) d-оболочки. В ставшей почти классической монографии [16] (см. стр.110, 111) рассмотрены закономерности образования молекулярных орбиталей (МО), включающих как орбитали центрального иона, так и линейные комбинации орбиталей узлов координации. Согласно стандартным обозначениям этой монографии, 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, в нашем случае бискомплекс тридентатного лиганда узлы 1, 2, 3 принадлежат одному из лигандов, скажем α -, а узлы 4, 5, 6 — другому (β). Локальные (для каждого из узлов координации) системы координат выбраны так, что их оси z направлены по связи металл—лиганд, а оси x и y каждого следующего по номеру узла перпендикулярны одноименным осям локальной системы предыдущего (то же справедливо для пары 6-го и 1-го узлов).

Отсюда очевидна антисимметрия (симметрия с точностью до знака) вкладов π -орбиталей отдельных узлов координации в выражения для МО π -типа: например, для пары $\pi_{1x,y}$ и $\pi_{4x,y}$ и т. п., а с другой стороны при переходе от одной МО к другой, однотипной по симметрии, меняются либо только знаки, либо только локальные оси, либо то и другое одновременно. Что конкретно меняется — это зависит от типа симметрии.

Очевидно, что с иона M^{2+} на атомы N^1 каждого из двух лигандов переносится примерно по единице отрицательного заряда и связи металла с $N^{1\alpha,\beta}$ являются частично ионными. Далее, несомненно также образование шестью σ -орбиталями центрального иона практически полностью симметричной МО с линейной комбинацией σ -орбиталей всех шести УК (группа симметрии A_{1g}). Антисимметричные π -МО металла принадлежат к группе T_{1u} и образуют π -связи с π -орбиталями каждой симметрично относительно металла расположенной пары УК разных лигандов.

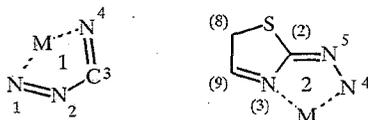
Полностью симметричные по всем π -орбиталям УК МО типа T_{2g} образуются с участием так называемых d_{γ} -орбиталей: d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} . Суммарная МО такого типа действительно полностью симметрична к любым перестановкам УК.

Несомненно, к понижению симметрии ведет образование МО типа E_g с участием двух так называемых d_{ϵ} -орбиталей металла ($d_{(3z^2-r^2)}$, $d_{(x^2-y^2)}$).

Логично ожидать в этом случае появления выделенной оси Z, которая может быть направлена по линии $N^{4\alpha}-M-N^{4\beta}$ или $N^{(1,3)\alpha}-M-N^{(1,3)\beta}$ (индексы α и β в данном случае относятся к разным лигандам), так как на азотах $N^{4\alpha,\beta}$ и на азотах гетероцикла (в случае бензотиазолилформазанов на $N^{(3)\alpha,\beta}$) ожидается меньшая плотность заряда (на терминальный азот N^1 переносится электронный заряд с металла и соответствующие связи удлинены, т. е. в меньшей степени ковалентны). Дополнительное качественное соображение в пользу особого положения узла N^4 в комплексе вытекает из данных рентгеноструктурного анализа (см. ниже). В монографии [16] предполагается, что в порядке повышения энергии МО должны располагаться так:

- 1) A_{1g} с участием σ -орбиталей металла;
- 2) T_{1u} с участием π -орбиталей металла;
- 3) E_g с участием $d\epsilon$ орбиталей металла — связывающие орбитали;
- 4) T_{2u} — несвязывающая (с участием $d\gamma$ -орбиталей металла).

Почти все (кроме принадлежащих к группе A_{1g}) орбитали металла, таким образом, участвуют в π -системе металлохелатных циклов, в данных комплексах таких циклов два и оба пятичленные. Один хелатный цикл (1) включает металл M, азот N^4 , углерод C^3 и азоты N^2 и N^1 , а другой (2) — металл M, азот гетероцикла $N^{(Het)}$, углерод гетероцикла $C^{(2Het)}$, азот N^5 и азот N^4 .



Заметим, что отсюда и получилось общее число атомов, инкременты в химические сдвиги ядер которых мы рассматривали выше (семь, не считая металла). Хотя в работе [17] мы измерили инкременты заместителей в химических сдвиги $^{111,113}Cd$, это было сделано для комплексов других лигандов, и мы лишены возможности довести наш примитивный, но, по-видимому, не лишенный смысла анализ, до логического конца (учесть инкременты заместителя в сдвиги металла).

Подтверждением того, что сопряжение играет существенную роль в электронной структуре изученных комплексов, служат результаты рентгеноструктурного анализа бисетарилформазанатов (см., например, [18, 19]). Плоская структура лигандов и хелатных циклов однозначно указывает на наличие сопряжения в структуре лиганда и металлохелатного цикла. При этом, однако, искажение координационного октаэдра настолько велико, что специалисты по структурному анализу говорят уже о тригональной антипризме, а не об октаэдре. Тем не менее, качественно приведенные выше рассуждения остаются в силе. Длины связей N^4-M и $N^{(1,3)}-M$ действительно заметно меньше, чем связи N^1-M , но практически в прямую линию вырожден лишь треугольник $N^{4\alpha}-M-N^{4\beta}$, а другие пары координационных связей имеют между собой углы от 110 до 126°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные в данной работе хиноксалилформазаны и их комплексы (хиноксалилформазанаты) были синтезированы и предоставлены нам М. Н. Стопниковой, а бензотиазолилформазанаты и модельные соединения — Г. Н. Липуновой с соавторами (УПИ).

В работах [8, 9] описаны методы синтеза исследованных лигандов и комплексов. Предварительные результаты исследований, о которых сообщается в настоящей статье, имелись в отчете по работе [20], в тезисах докладов [21—23]. Измерения в данной работе выполнены на приборе MSL-300 Bruker С. Г. Сахаровым. Исследуемые образцы являлись, как правило, 0,015...0,025 молярными растворами в дейтерохлороформе и заполнялись в 10 мм ампулы. Весьма эффективные в других случаях методы DEPT, INEPT и т. п. [11] для изучаемых образцов оказались

неприменимы из-за отсутствия заметных КССВ $n > 2 J_{N-H}$ и наличия достаточно быстрого межмолекулярного протон-протонного обмена между азотами $N^{5,1}$, но прежде всего из-за низкой концентрации исследуемых комплексов. Спектры снимали методом импульсного возбуждения с последующим фурье-преобразованием. Практически во всех (за исключением отдельных соединений) случаях обходились без облучения 1H и проводили весьма длительные (8...15 ч) эксперименты. В некоторых случаях пришлось добавлять в растворы в заметных концентрациях (10 мг на 1 см³) релаксационный реагент $St(acac)_3$, без чего нужной чувствительности добиться не удавалось. Химические сдвиги определяли либо по абсолютной шкале, пользуясь градуировкой прибора, либо с помощью внешнего эталона — сменной ампулы с NO_3^- в водном растворе ($\delta_N = 383$).

Финансирование работы проводилось бывшим Миннефтхимпромом 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. *Lycka A.* // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1982. — Vol. 47. — P. 1112.
2. *Lycka A.* // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1983. — Vol. 48. — P. 3104.
3. *Machacek V., Lycka A.* // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1984. — Vol. 49. — P. 244.
4. *Lycka A., Vetesnik P.* // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1984. — Vol. 49. — P. 963.
5. *Lycka A., Liptai T., Jirman J.* // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1987. — Vol. 52. — P. 727.
6. *Lycka A.* // J. prakt. Chem. — 1989. — Bd 331. — S. 11.
7. Федоров Л. А., Лычка А., Ирман Дж. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989. — № 11. — С. 2530.
8. Шмелев Л. В., Стопникова М. Н., Рябокобылко Ю. С., Кессених А. В., Кроль И. А., Жадапов Б. В., Агре В. М., Чернышева Т. В., Дзиомко В. М. // Координац. химия. — 1989. — Т. 15. — С. 1027.
9. Шмелев Л. В., Кессених А. В., Орлова Е. Е., Полякова И. Н., Старикова З. А., Липунова Г. Н., Ольховикова Н. Б., Русинова Л. И. // ХГС. — 1991. — № 9 — С. 1268.
10. *Martin G. I., Martin M. L., Goioquesnard I. P.* // ¹⁵N-NMR Spectroscopy. — Berlin: Springer Verlag, 1981. — 382 p.
11. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований /Пер. с англ. под ред. Ю. А. Устынюка. — М.: Мир, 1992. — 401 с.
12. Рябокобылко Ю. С., Шмелев Л. В. // Координац. химия. — 1988. — Т. 14. — С. 1179.
13. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ЯМР ¹³C для химиков-органиков/ Пер. с англ. Н. М. Сергеева. — М.: Мир, 1975. — Гл. 4, табл. 4.1.
14. *Lazzaretti P., Taddei F.* // Org. Magn. Res. — 1973. — Vol. 3. — P. 283.
15. Кессених А. В., Шмелев Л. В. // Тез. докл. II всероссийского семинара «Успехи ЯМР в структурных исследованиях»: Новости ЯМР в письмах. — 1995. — С. 50.
16. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Изд. 3-е, перераб. — Л.: Химия, 1986.
17. Кессених А. В., Шмелев Л. В. // ХГС. — 1995. — № 9. — С. 1280.
18. Кроль И. А., Агре В. М., Шмелев Л. В., Стопникова М. Н. // Координац. химия. — 1958. — Т. 14. — С. 259.
19. Тахиров Т. Г., Александров Ю. И., Липунова Г. Н., Русинова Л. И., Клюев Н. А., Козина О. А., Дьяченко О. А., Атовмян Л. О. // ЖОХ. — 1989. — Т. 59. — С. 2362.
20. 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 НПО «ИРЕА» (Миннефтхимпром).
21. Шмелев Л. В., Кессених А. В., Липунова Г. Н., Русинова Л. И. // Тез. докл. VI всесоюз. совещания. — Краснодар, 1990. — С. 55.
22. Шмелев Л. В., Кессених А. В. // Тез. докл. III всесоюз. школы-семинара «Применение метода ЯМР в химии и нефтехимии». — Волгоград, 1990. — С. 12.
23. Шмелев Л. В., Кессених А. В. // Тез. докл. X всесоюз. совещания «Физические методы в координационной химии». — Кишинев, 1990. — С. 183.

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

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

Поступило в редакцию 29.08.95