

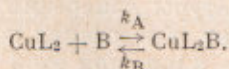
Е. Н. БЕРУС, В. Ф. АНУФРИЕНКО, Ю. Н. МОЛИН, А. А. ШКЛЯЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ Я.М.Р. АДДУКТОВ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С ПИРИДИНОМ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 19 IV 1971)

После первых работ по я.м.р. парамагнитных комплексных соединений⁽¹⁾ стало ясно, что я.м.р. спектроскопия открывает богатые возможности изучения делокализации неспаренных электронов по лиганду. Эти возможности, однако, не удастся реализовать в случае комплексов с длинными временами электронной релаксации, которые удобно исследовать методом э.п.р. В частности, на органических лигандах в комплексах двухвалентной меди я.м.р. обычно не наблюдается. Недавно обнаружено⁽²⁻⁴⁾, что в растворах удается наблюдать парамагнитный сдвиг на протонах лигандов, образующих короткоживущие комплексы с ацетилацетонатами меди. Авторы этих работ, однако, приходят к противоречивым выводам о происхождении сдвигов и даже о характере влияния природы хелатного цикла на величину сдвига. Поскольку устойчивость аддуктов невелика, для интерпретации данных я.м.р. необходим тщательный анализ равновесия комплекс — аддукт в растворе. Поэтому мы выбрали для исследования комплексы пиридина с ацетилацетонатом меди ($\text{Cu}(\text{AA})_2$), бензилацетилацетонатом меди ($\text{Cu}(\text{БА})_2$) и диэтилдитиокарбаматом меди ($\text{Cu}(\text{ДТК})_2$), для которых константы равновесия определялись независимо методом э.п.р.

Известно⁽⁵⁾, что плоские комплексы меди образуют аддукты с электронодонорными основаниями, присоединяя молекулу основания в аксиальном направлении. Образующиеся аддукты неустойчивы, и в растворах устанавливается равновесие:



Использование э.п.р. для изучения процесса дополнительного координирования комплексов $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ и $\text{Cu}(\text{AA})_2$ в растворах^(6, 7) с добавкой пиридина позволило оценить абсолютные значения скоростей реакции. Установлено⁽⁸⁾, что константы скорости прямого процесса $k_A = 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ близки по порядку к значениям констант, определяемых диффузией реагирующих молекул в растворе. Время жизни комплекса в пентакоординационном состоянии мало и при 20°С составляет 10^{-9} сек. для этих комплексов. Такое малое время жизни комплекса создает благоприятные условия для регистрации парамагнитных сдвигов в спектрах я.м.р. пиридина.

Спектры я.м.р. высокого разрешения снимались на спектрометре А56/60А (Вариан) с использованием гексаметилдисилоксана в качестве внутреннего стандарта. Для получения комплексов с пиридином к раствору комплекса меди (0,1 мол/л) в хлористом метиле добавляли пиридин.

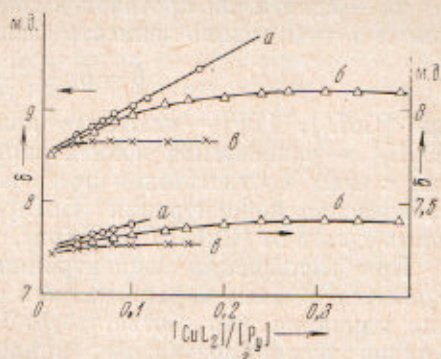


Рис. 1. Зависимость химических сдвигов α -протонов (большие величины) и β -протонов (меньшие величины) от отношения $[\text{CuL}_2]/[\text{Py}]$. a — $\text{Cu}(\text{БА})_2$, +38°С; b — $\text{Cu}(\text{АА})_2$, +38°; θ — $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$, -25°

Концентрация пиридина менялась в пределах 5 ÷ 100-кратного избытка по отношению к концентрации комплекса. Парамагнитные сдвиги измерялись как функция отношения $[\text{CuL}_2] / [\text{Py}]$ (рис. 1).

В результате делокализации электронной спиновой плотности на протонах лиганда создается локальное магнитное поле ⁽¹⁾, приводящее к парамагнитному сдвигу

Таблица 1

Комплекс	t, °C	δ_k , м.д.	$K_{\text{я.м.р.}}$, л/моль	$K_{\text{э.п.р.}}$, л/моль
$\text{Cu}(\text{AA})_2\text{Py}$	38	5,3	$2,2 \pm 0,8$	1,7
$\text{Cu}(\text{BA})_2\text{Py}$	38	6,4	≥ 2	2,3
$\text{Cu}(\text{ДТК})_2\text{Py}$	-25	5	$0,8 \pm 0,2$	1,0

$$\delta = \frac{\Delta H_i}{H_0} = a_i \frac{\gamma_e}{\gamma_n} g \beta \frac{S(S+1)}{3kT},$$

где a_i — константа сверхтонкого расщепления, пропорциональная плотности неспаренного электрона на ядре i (ρ_i). Быстрый обмен лиганда между комплек-

сом и растворителем ($|a_{\text{TL}}\tau_{\text{B}} / (\tau_{\text{A}} + \tau_{\text{B}})| \ll 1$) обеспечивает усреднение сдвигов в двух состояниях. В этих условиях наблюдаемый парамагнитный сдвиг на протонах обменивающегося лиганда определяется соотношением $\delta = (1 - p_k)\delta_i + p_k\delta_k$, где p_k — доля закомплексованного лиганда, и δ_i , δ_k — сдвиги на протонах в свободном состоянии и в комплексе. Принимая $\delta_i = 0$, можно записать следующее выражение для сдвига:

$$\delta = \delta_k \frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{Py}]} - \delta_k \frac{[\text{CuL}_2]_0}{[\text{Py}]},$$

где $[\text{CuL}_2]$, $[\text{Py}]$ — исходные концентрации комплекса и пиридина и $[\text{CuL}_2]_0$ — равновесная концентрация свободного комплекса. В соответствии с этим соотношением при больших концентрациях пиридина, когда равновесная концентрация $[\text{CuL}_2]_0$ мала, наблюдается линейная зависимость сдвига от $[\text{CuL}_2] / [\text{Py}]$ (рис. 1).

При уменьшении концентрации пиридина в растворе линейность нарушается и затем парамагнитный сдвиг перестает зависеть от концентрации пиридина, что соответствует значительной диссоциации комплекса. Анализ экспериментальных кривых показывает, что они хорошо описываются теоретическим соотношением:

$$K = p_k / (x - p_k) (1 - p_k) [\text{Py}], \quad p_k = \delta / \delta_k, \quad x = [\text{CuL}_2] / [\text{Py}],$$

K — константа равновесия комплексообразования. Полученные на основании этого анализа значения K и δ_k приведены в табл. 1.

В спектре я.м.р. $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ с пиридином не удалось наблюдать заметных парамагнитных сдвигов при комнатной температуре. Однако изучение комплексообразования $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ с пиридином методом э.п.р. ⁽⁸⁾ показывает, что при таких условиях величина K очень мала (около 0,25), и комплекс практически полностью находится в диссоциированном состоянии. Понижение температуры измерений до -25° дало возможность сместить равновесие в сторону образования комплекса и наблюдать парамагнитные сдвиги в спектре я.м.р. при этой температуре и больших избытках пиридина. Для этого комплекса получены нижние границы парамагнитных сдвигов для α - и β -протонов 5,0 и 1,5 м.д.

Для комплекса $\text{Cu}(\text{BA})_2 \cdot \text{Py}$ не удалось наблюдать парамагнитные сдвиги α -протонов в условиях частично диссоциированного комплекса, поскольку в связи с большей константой равновесия отклонение от линейности на зависимости δ от $[\text{CuL}_2] / [\text{Py}]$ следует ожидать при больших сдвигах, т. е. в области значительного уширения линий, где измерение сдвига затруднено. Поэтому для этой системы в табл. 1 приведена лишь нижняя граница константы равновесия. Отметим важную особенность полученных результатов, которая состоит в том, что значения констант равновесия, определенные из данных э.п.р. и я.м.р., хорошо согласуются между собой *. Это свидетельствует о том, что в спектрах я.м.р. контакт-

* Эти константы равновесия были получены из спектров э.п.р. для растворов комплексов в хлористом метиле по описанной ранее методике ⁽⁹⁾.

ные сдвиги явились результатом аксиального координирования лиганда, при этом характер зависимости δ от $[\text{CuL}_2] / [\text{Py}]$ подтверждает установленный ранее (⁶, ⁷) факт координирования комплекса одной молекулой пиридина.

Соотношение величин парамагнитных сдвигов для α - и β -протонов изученных комплексов близко соотношению сдвигов для этих протонов в комплексе пиридина с $\text{Ni}(\text{AA})_2$ (⁹), хотя по абсолютной величине эти значения гораздо меньше. Нами были оценены возможные вклады в сдвиги за счет псевдоконтактного взаимодействия (¹⁰) при следующих предположениях. Известно (¹¹), что в аддуктах хелатных комплексов меди с хинолином, подобных изучаемым нами комплексам, молекулы хинолина располагаются в строго аксиальном направлении с расстоянием $\text{Cu}-\text{N} = 2,26 \text{ \AA}$. Поскольку вариация хелатных узлов $\text{Cu}(\text{O}, \text{O})_2$ и $\text{Cu}(\text{S}, \text{S})_2$ не привела к заметной разнице в энергиях активации процесса диссоциации аддуктов (⁶), то можно предполагать, что и в случае $\text{Cu}(\text{AA})_2 \cdot \text{Py}$; $\text{Cu}(\text{ДТК})_2 \cdot \text{Py}$; $\text{Cu}(\text{БА})_2 \cdot \text{Py}$ расстояние $\text{Cu}-\text{N}$ близко $2,3 \text{ \AA}$. Тогда, зная параметры спектров э.п.р. (⁸), находим псевдоконтактные сдвиги $(\Delta H / H_0)_\alpha = 0,17 \text{ м.д.}$, $(\Delta H / H_0)_\beta = 0,25 \text{ м.д.}$, $(\Delta H / H_0)_\gamma = 0,21 \text{ м.д.}$, т. е. их вклад в наблюдаемые сдвиги очень мал. Таким образом, наблюдаемые нами сдвиги обусловлены в основном контактными вкладом за счет делокализации неспаренного электрона на протоны пиридина.

По величине парамагнитного сдвига для α -протона можно оценить величину спиновой плотности в атоме азота в предположении, что закономерности распределения спиновой плотности по молекуле те же, что и для комплекса пиридина с $\text{Ni}(\text{AA})_2$ (¹²). В этом случае на атоме азота всех комплексов находится $\sim 0,5\%$ неспаренной спиновой плотности. Отметим, что величина спиновой плотности на азоте близка для всех аддуктов, несмотря на то, что используемые комплексы обладают разной ковалентностью σ -связей (ковалентность $\text{Cu}-\text{S} > \text{Cu}-\text{O}$). Причина такого постоянства неспаренной плотности остается неясной.

Таким образом, в данном сообщении проиллюстрированы новые возможности я.м.р. высокого разрешения для исследования комплексов меди (II), образующих слабые аддукты с основанием. Установлено, что в исследованных комплексах степень ковалентности плоскостной σ -связи практически не влияет на величину спиновой плотности, переносимой на молекулу основания. Сочетание методов я.м.р. и э.п.р. позволило однозначно показать, что перенос спиновой плотности происходит при аксиальной координации этого лиганда. Можно рассчитывать, что совместное применение методов я.м.р. и э.п.р. к более широкому кругу объектов позволит установить механизм возникновения спиновой плотности на присоединяемом основании в этих комплексах.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить Е. К. Мамаеву, Т. Н. Быстренко за синтез комплексов.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1971

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. R. Eaton, W. D. Phillips, Adv. Magn. Res., 1, 103 (1965). ² R. K. Kluijber, W. de W. Horrocks, Inorg. Chem., 6, 1427 (1967). ³ C. H. Ke, R. J. Kurland et al., J. Phys. Chem., 74, 1728 (1970). ⁴ A. F. Garito, B. B. Wayland, J. Am. Chem. Soc., 91, 866 (1969). ⁵ D. P. Graddon, Coord. Chem. Rev., 4, 1 (1969). ⁶ В. Ф. Ануфриенко, А. А. Шкляев, ДАН, 191, 107 (1970). ⁷ В. Ф. Ануфриенко, А. А. Шкляев, ДАН, 196, 844 (1971). ⁸ А. А. Шкляев, В. Ф. Ануфриенко, ЖСХ, № 4 (1971). ⁹ J. L. Harpe, R. L. Ward, J. Chem. Phys., 39, 1211 (1963). ¹⁰ H. Bloembergen, L. O. Morgan, J. Chem. Phys., 34, 892 (1961). ¹¹ S. Ooi, G. Fernando, J. Inorg. and Nucl. Chem., 31, 1971 (1969). ¹² Ю. Н. Молиш, Докторская диссертация, Новосибирск, 1970.