

УДК 546.65:53.083.2+541.49

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Н. К. ДАВИДЕНКО,
В. А. БИДЗИЛЯ, А. Г. ГОРЮШКО

О ТИПЕ КООРДИНАЦИИ ДОНОРНЫХ МОЛЕКУЛ В КОМПЛЕКСАХ С ЛАНТАНИДНЫМИ СДВИГАЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

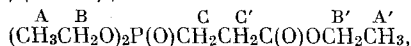
Комплексные соединения парамагнитных ионов лантанидов с β -дикетонами нашли широкое применение в качестве «сдвигающих реагентов» при изучении спектров я.м.р. органических донорных молекул (¹⁻³). Добавление сдвигающих реагентов вызывает большие парамагнитные сдвиги сигналов, которые возникают в результате координации донорных молекул ионами лантанидов. Эти сдвиги рассматриваются как преимущественно псевдоконтактные (^{1, 4}) и представляются выражением (⁵)

$$\Delta\delta_i = k(3\cos^2\theta_i - 1)(1/R_i^3), \quad (1)$$

где $\Delta\delta_i$ — изменение химического сдвига i -го протона, θ_i — угол, характеризующий его положение относительно главной оси симметрии комплекса, R_i — его расстояние до иона лантанида, k — суммарная константа, зависящая от магнитных свойств комплекса и температуры.

Как видно из уравнения (1), величина псевдоконтактного сдвига быстро убывает с увеличением R . Таким образом, по относительной величине парамагнитных сдвигов сигналов различных протонов можно определить способ координации органической молекулы к иону лантанида. Изучив концентрационную зависимость сдвигов, можно получить данные для определения состава и констант устойчивости образующихся ассоциатов.

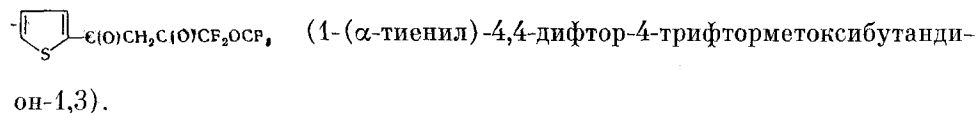
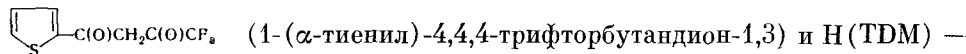
В настоящей работе излагаются результаты исследования парамагнитных сдвигов сигналов в спектре п.м.р. этилового эфира диэтилфосфонпропионовой кислоты (ЭДФПК),



индуцированных лантанидными сдвигающими реагентами.

ЭДФПК содержит две функциональные группы — фосфорильную и карбонильную и является потенциально бидентатным лигандом, однако способ его координации к ионам металлов неизвестен.

В качестве сдвигающих реагентов мы использовали гидратированные комплексы европия и празеодима с фторированными β -дикетонами: $\text{Eu}(\text{TDM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pr}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{H}(\text{TTA})$ —



Спектр п.м.р. этилового эфира диэтилфосфонпропионовой кислоты в отсутствие сдвигающего реагента показан на рис. 1а. Спектр состоит из трех групп линий. Сигнал в области $\delta = 1,2$ м.д. представляет собой наложение двух триплетных сигналов, обусловленных протонами двух неэквивалентных метильных групп (А и А'). Мультиплетный сигнал в области $\delta =$

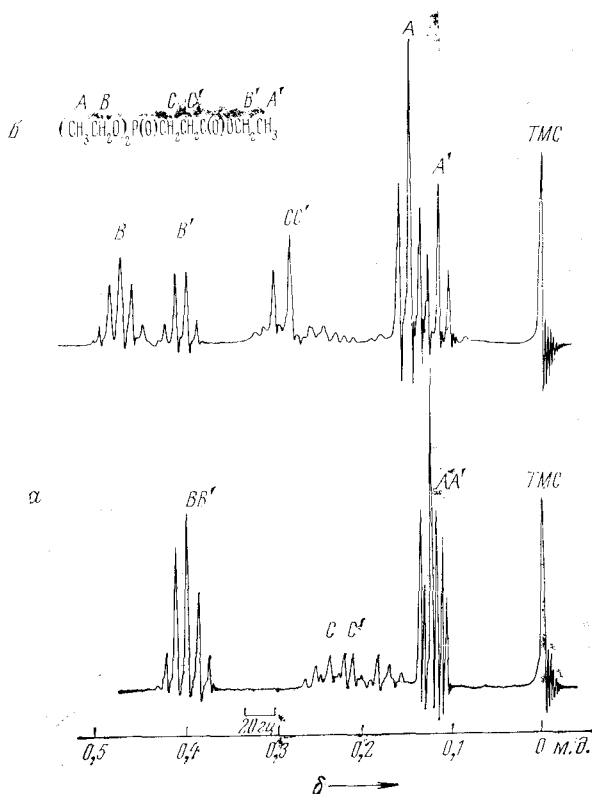


Рис. 1. Спектр п.м.р. 1 М раствора в CCl_4 этилового эфира диэтилфосфопропионовой кислоты (ЭДФПК): а — без сдвигающего реагента; б — в присутствии 0,1 мол. $\text{Eu}(\text{TMA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

= 2 м.д. принадлежит протонам двух неэквивалентных мостиковых метиленовых групп (С и С'). Мультиплетность этого сигнала обусловлена спин-спиновым взаимодействием протонов С и С' между собой, а также ближним (С) и дальним (С') спин-спиновым взаимодействием этих протонов с ядром атома фосфора P^{31} . Сигнал в области $\delta = 3,9$ м.д. представляет собой наложение двух сигналов от неэквивалентных метиленовых протонов В и В'.

На рис. 16 показан спектр ЭДФПК в присутствии сдвигающего реагента

$\text{Eu}(\text{TDM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При добавлении комплекса европия химические сдвиги сигналов протонов ЭДФПК значительно изменяются, в результате чего сигналы протонов А и А' и В и В' наблюдаются в спектре раздельно. Сигналы протонов А и А' проявляются как два триплета с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1 и константой спин-спинового взаимодействия $J_{\text{H-H}} = 7$ гц. Сигнал протонов В' — квадруплет с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 ($J_{\text{H-H}} = 7$ гц), обусловленный спин-спиновым взаимодействием с тремя протонами соседней метиленовой группы. Сигнал протонов В — пятилинейчатый мультиплет, обусловленный дублетным расщеплением ($J_{\text{H-P}} = 6$ гц) каждой компоненты квадруплета ($J_{\text{H-H}} = 7$ гц) за счет спин-спинового взаимодействия с ядром фосфора.

Сигналы протонов мостиковых метиленовых групп С и С' ($\delta \approx 3$ м.д. в данном спектре) добавлением сдвигающего реагента разделить не удастся. На рис. 2 показана зависимость химических сдвигов сигналов протонов А, А', В и В' от мольного отношения общих концентраций

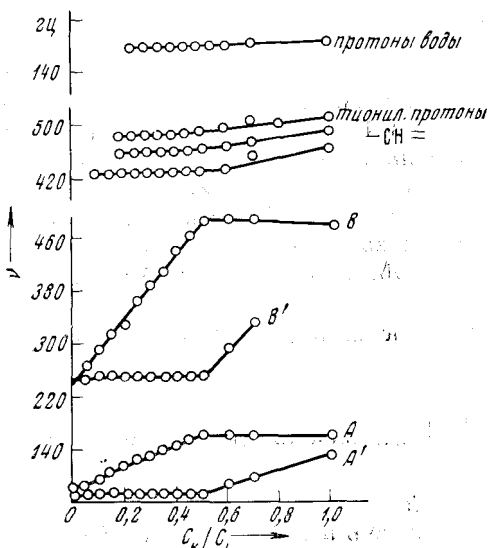
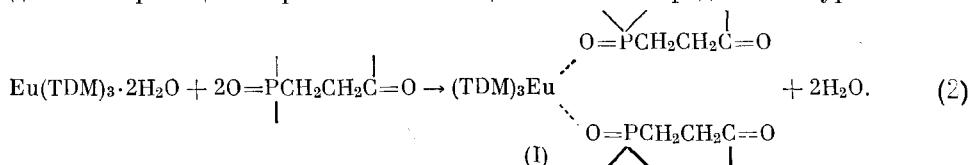


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов сигналов протонов ЭДФПК и $\text{Eu}(\text{TDM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от $\frac{C_k}{C_L} = \frac{[\text{Eu}(\text{TDM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ЭДФПК}]}$

сдвигающего реагента и ЭДФПК, C_k/C_L . Видно, что изменение химических сдвигов сигналов протонов, находящихся вблизи фосфорильной (А и В) и карбонильной (А' и В') групп, различно и зависит от соотношения C_k/C_L . Данные, представленные на рис. 2, показывают, что при значениях C_k/C_L от нуля до 0,5 изменяются только химические сдвиги протонов А и В, расположенных вблизи фосфорильной группы. Следовательно, при этих условиях ЭДФПК координируется ионом лантанида только через фосфорильную группу, карбонильная же группа в координации участия не принимает. Линейная зависимость $\delta_i - C_k/C_L$ указывает на образование ассоциата только одного состава, а наличие четкого перегиба на этой зависимости (при $C_k/C_L = 0,5$) — на его прочность. В соответствии с этими данными реакцию образования ассоциата можно представить уравнением



Постоянство химических сдвигов сигналов протонов воды, тиенильных протонов и протонов мостиковой группы $-\text{CH}=\text{}$ сдвигающего реагента подтверждает протекание реакции по этому уравнению: вследствие прочности ассоциата I равновесие реакции (2) практически полностью сдвинуто вправо, и до соотношения $C_k/C_L = 0,5$ в растворах присутствует только один тип анионов β -дикетона (связанных в ассоциат) и один тип молекул воды (свободных). Высокая прочность ассоциата I не позволяет рассчитать константу равновесия реакции его образования.

При значениях $C_k/C_L = 0,5$ фосфорильные группы ЭДФПК оказываются полностью связанными, поэтому при дальнейшем прибавлении комплекса европия химические сдвиги протонов А и В не изменяются, однако начинают изменяться химические сдвиги сигналов протонов, расположенных возле карбонильной группы, А' и В'. Это показывает, что оставшиеся свободными $\text{C}=\text{O}$ -группы молекул ЭДФПК присоединяются к вновь прибавляемым молекулам β -дикетоната европия. На этой ступени взаимодействия несколько изменяются также химические сдвиги сигналов протонов

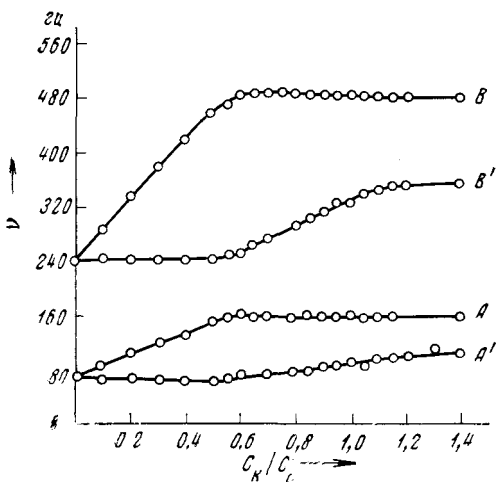


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость химических сдвигов сигналов протонов ЭДФПК от отношения $C_k/C_L = [\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] / [\text{ЭДФПК}]$

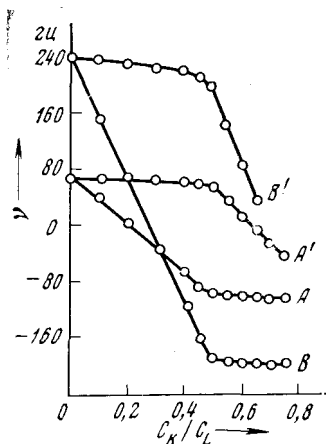
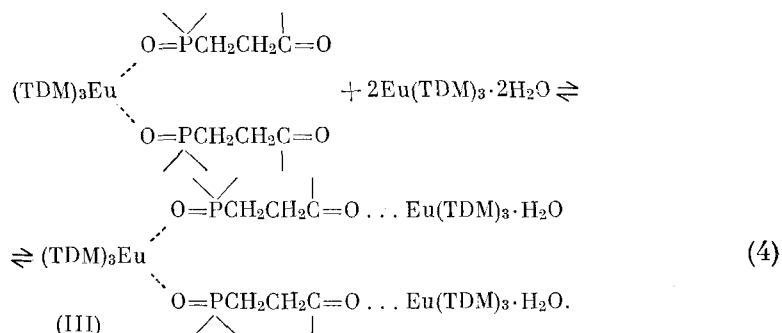
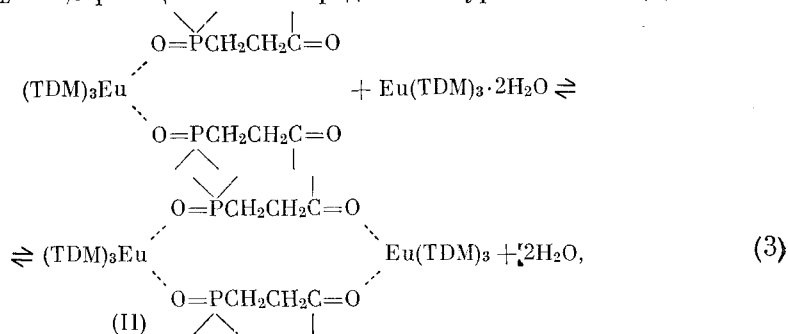


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость химических сдвигов протонов ЭДФПК от отношения $C_k/C_L = [\text{Pr}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] / [\text{ЭДФПК}]$

β -дикетона и воды (рис. 3). В соответствии с этими данными при соотношениях $C_k / C_L > 0,5$ реакцию можно представить уравнениями (3) или (4):



Картина изменения химических сдвигов сигналов протонов ЭДФПК при прибавлении к его раствору в CCl_4 комплексов $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pr}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ аналогична (рис. 3 и 4). Как видно из рис. 3 и 4, комплекс празеодима вызывает сдвиги сигналов в поля с большей напряженностью магнитного поля (отрицательные сдвиги), в то время как комплексы европия сдвигают сигналы протонов в поля с меньшей напряженностью (положительные сдвиги). По абсолютной величине химические сдвиги, вызываемые комплексом празеодима, почти в два раза превышают сдвиги, вызываемые комплексами европия.

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Шоколу и В. Ф. Гамалея, синтезировавшим ЭДФПК, и Ю. А. Филкову и П. А. Юфа, впервые синтезировавшим фторированный β -дикетон Н(ТДМ).

Экспериментальная часть. Гидратированные трис- β -дикетонаты лантанидов, $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{TDM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pr}(\text{TТА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали путем медленного испарения на воздухе водно-метанольных растворов (80 об. % метанола), содержащих хлорид лантанида, соответствующий β -дикетон и NaOH в отношении 1 : 4 : 3. Анализ комплексов на содержание лантанида, углерода и водорода показал, что выделенные вещества соответствовали приведенным формулам.

Спектры п.м.р. снимали в растворе CCl_4 на спектрометре «Varian» А-60А при температуре 42° . Химические сдвиги сигналов измеряли по отношению к ТМС, взятому в качестве внутреннего стандарта.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
10 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. C. Hinckley, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5160 (1969). ² W. De W. Horrocks jr., J. P. Sipe III, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6800 (1971). ³ R. E. Rondeau, R. E. Sievers, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1522 (1971). ⁴ D. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3097 (1965). ⁵ H. M. McConnell, R. E. Robertson, J. Chem. Phys., **29**, 1361 (1958).