

УДК 542.97+539.196.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ШУПИК, В. М. НОВИКОВ, К. И. ЗАМАРАЕВ

# ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Co(II)}$ ПО ДАННЫМ Я. М. Р.

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 17 VII 1973)

В последнее время появились работы, свидетельствующие о возможности использования метода я.м.р. для изучения не только внутрисферной, но и внешнесферной координации различных молекул парамагнитными металлами.

В работе <sup>(1)</sup> было обнаружено образование внешнесферных аддуктов бис-(ацетилацетонатом) — бис-(пиридинамом)  $\text{Co(II)} - \text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py}_2$  с молекулами  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , часто используемыми в я.м.р. в качестве «инертных» растворителей.

В настоящем сообщении приводятся результаты детального исследования методом п.м.р. и я.м.р.  $\text{C}^{13}$  строения и термодинамических свойств этих аддуктов.

Спектры я.м.р. снимались на спектрометрах HA-100 фирмы «Varian» (п.м.р.), Si-60 (п.м.р.) и PS-100 (я.м.р.  $\text{C}^{13}$ ) фирмы «Jeol».

Отсутствие внешнесферной координации циклогексана контролировалось совпадением положения его линии я.м.р. относительно гексаметилдисилоксана в присутствии и отсутствии  $\text{Co(II)}$ . Для подавления диссоциации  $\text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py}_2 \rightleftharpoons \text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py} + \text{py} \rightleftharpoons \text{Co(aa)}_2 + 2\text{py}$  в растворы добавлялся пиридин так, чтобы  $[\text{py}]/[\text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py}_2] = 5-10$ . Отсутствие диссоциации, а также перестройки первой координационной сферы при присоединении  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  контролировалось по спектрам поглощения  $\text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py}_2$  в видимой области.

Измерение химических сдвигов протонов  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  под влиянием внешнесферной координации проводилось в условиях быстрого обмена <sup>(2)</sup> «свободных» и «закомплексованных» молекул.

Зависимость  $\delta_{\text{эксп}}$  от концентрации  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии  $\text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py}_2$  (рис. 1) позволяет определить ступенчатые константы устойчивости внешнесферных комплексов

$\text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py}_2 + n\text{L} \rightleftharpoons \text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py}_2 \cdot \text{L} + (n-1)\text{L} \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons \text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py}_2 \cdot \text{L}_n$ , (1)  
а также химические сдвиги ядер  $\text{H}^1$   $\delta_0^{\text{H}}$  и  $\text{C}^{13}$   $\delta_0^{\text{C}}$  молекул  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  во внешнесферном комплексе относительно сигналов свободных лигандов с помощью уравнения

$$\delta_{\text{эксп}} = \sum_i i \delta_0 \frac{[\text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py}_2 \cdot \text{L}_i]}{[\text{L}]_0} = \alpha \sum_i \frac{i \delta_0 \prod_j k_j [\text{L}]_0}{1 - \sum_j \prod_{i=1}^j k_i [\text{L}]_0^i} \quad (2)$$

где  $\delta_0$  средние сдвиги в комплексах,  $k_j$  — ступенчатые константы устойчивости ( $[\text{Co(aa)}_2 \cdot \text{py}_2]/[\text{L}]_0 = \alpha \ll 1$ ). Величины  $\delta_{\text{эксп}}^{\text{C}}$  и  $(1/\pi T_2)_{\text{эксп}}$  (уширение линии п.м.р. внешнесферной координацией) во всех случаях изменялись пропорционально  $\delta_{\text{эксп}}^{\text{H}}$ . Во всех случаях — наблюдаемые concentra-

Спектроскопические и термодинамические параметры внешнесферных комплексов

| L                        | $-\delta_0^H$ | $-\delta_0^C$ | $(T_2^{-1})_0$ , ГЦ | $K_1$  | $K_2$ | $-\Delta H_1$ | $-\Delta H_2$ | $-\Delta S_1$ | $-\Delta S_2$ |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------------|--------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                          | м.д.          |               |                     | л/моль |       | ккал/моль     |               | э.е.          |               |
| $\text{CHCl}_3$          | $50 \pm 5$    | $25 \pm 3$    | $400 \pm 100$       | 3,6    | 5     | $6 \pm 1$     | $10 \pm 1$    | $20 \pm 5$    | $35 \pm 5$    |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | $28 \pm 3$    | $28 \pm 3,5$  | $200 \pm 50$        | 4,6    | 4,8   | $5 \pm 1$     | $12 \pm 2$    | $20 \pm 5$    | $40 \pm 6$    |

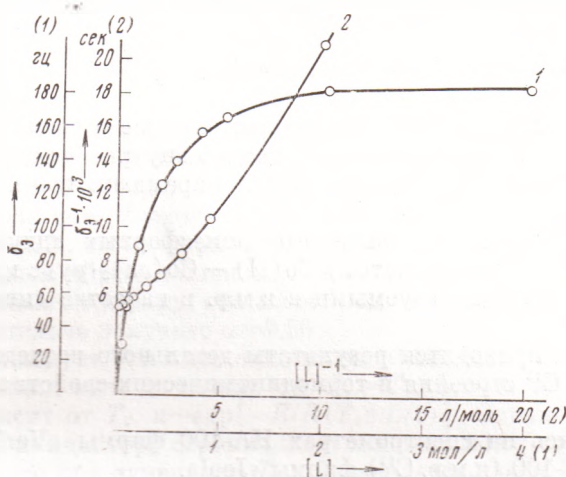


Рис. 1. Концентрационная зависимость парамагнитного сдвига протонов хлороформа:  $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-2}$ ,  $f_0 = 100$  МГц при  $20^\circ \text{C}$ . Точки — эксперимент, сплошная кривая — результат расчета на ЭВМ со значениями  $\delta_0^H$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  из табл. 1

дионные зависимости парамагнитных сдвигов не удается описать в предположении  $n=1$  (см. рис. 1, 2; при  $n=1$  наблюдалась бы прямая линия<sup>(3)</sup>), но они количественно описываются, если принять  $n=2$ . Кроме того, значения  $\delta_{\text{экср}}^H = n\delta_0^H\alpha$ ,  $\delta_{\text{экср}}^C = n\delta_0^C\alpha$ ,  $(T_2^{-1})_{\text{экср}} = n(T_2^{-1})_0\alpha$  в области плато по  $[L]_0$  тоже удастся количественно согласовать друг с другом только в предположении  $n=2$  ( $\delta_0^H$ ,  $\delta_0^C$  и  $(T_2^{-1})_0$  — средние сдвиги и ширина линии я.м.р. лигандов L в комплексе). Значения параметров  $\delta_0^H$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ , а также  $\delta_0^C$  и  $(T_2^{-1})_0$ , полученные анализом экспериментальных данных с помощью ЭВМ в предположении  $n=2$  суммированы в табл. 1. Из измерений при разных температурах ( $\text{CHCl}_3$   $20$ – $110^\circ$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $20$ – $80^\circ$ ) были оценены энтальпии и энтропии комплексообразования.

Дополнительные эксперименты показали, что контактные химические сдвиги протонов  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  во второй сфере магнитноизотропных комплексов  $\text{Co}(\text{aa})_3$  и  $\text{Ni}(\text{aa})_2\text{py}_2$  не превышают 5 м.д. Оценки по формулам работы<sup>(4)</sup> показывают, что при  $|\delta_0^H| \approx 5$  м.д. вкладом  $(T_2^{-1})_0^*$  контактного взаимодействия в  $(T_2^{-1})_0$  для  $\text{Co}(\text{aa})_2\text{py}_2$  также можно пренебречь. Как видим, наблюдаемые значения  $\delta_0$  и  $(T_2^{-1})_0$  для  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в случае  $\text{Co}(\text{aa})_2\text{py}_2$  должны быть обусловлены преимущественно диполь-дипольным взаимодействием электронов и ядер. Следовательно, на основании этих параметров можно судить о взаимном расположении  $\text{Co}(\text{aa})_2\text{py}_2$  и L в аддуктах. Однако количественную информацию о геометрии аддуктов можно получить, только сделав ряд дополнительных предположений об их строении. Справедливость некоторых из них впоследствии может быть проверена на основании возможности согласовать в их рамках абсолютные значения  $\delta_0^H$ ,  $\delta_0^C$  и  $(T_2^{-1})_0$ , а также на основании рассмотрения молекулярных моделей.

Обозначим через  $r_H$ ,  $r_C$  расстояния между атомом металла и атомами водорода и углерода внешнесферно координированных лигандов, а через  $\varphi_H$  и  $\varphi_C$  углы между векторами  $r_H$ ,  $r_C$  и осью симметрии  $\text{Co}(\text{aa})_2\text{py}_2$ . При-

мем, что эти параметры одинаковы для обеих молекул L в комплексе. Тогда уравнения

$$P(3 \cos^2 \varphi_{H,C} - 1) / r_{H,C}^3 = \delta_{HK}^{H,C} = \delta_0^{H,C} \quad (3)$$

дают нам геометрические места точек в координатах  $\{r, \varphi\}$ , в которых псевдоконтактный сдвиг равен  $\delta_0^H$  и  $\delta_0^C$ . Коэффициент  $P=2400 \text{ Å}^3$  вычислен по методике (7) из величин химических сдвигов для протонов пиридина в комплексе  $\text{Co}(\text{aa})_2\text{py}_2$  с  $\text{CHCl}_3$ . Кроме того, из величины  $(T_2^{-1})_0$  можно найти расстояние  $r_H$  по следующей формуле (4):

$$(T_2^{-1})_0 = \frac{4}{3} s(s+1) \frac{g^2 \beta^2 g_N^2 \beta_N^2 \tau_c}{\hbar^2 r_H^6} \quad (4)$$

Здесь  $s$  — спин комплекса,  $g$  и  $g_N$  —  $g$ -факторы комплекса и протона соответственно,  $\beta$  — электронный и  $\beta_N$  — ядерный магнетоны Бора,  $\hbar$  — постоянная Планка, а  $\tau_c$  — время релаксации электронного спина. Произведение  $g^2 \tau_c$  вычислено нами из данных (6).

Протоны внешнесферно координированных молекул должны лежать на кривой пересечения двух поверхностей: сферы с радиусом  $r_H$ , определяемым (4), и тороидом, описываемым (3). Для случая хлороформа получаем, например,  $r_H=3,7 \pm 0,1 \text{ Å}$  и  $\varphi=90 \pm 10^\circ$ . Естественно предположить, что центрами внешнесферной координации являются атомы кислорода ацетилацетона, образующие химические или ван-дер-ваальсовы связи с атомом водорода  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Это предположение согласуется с полученными значениями  $|\delta_0^H| > |\delta_0^C|$  и  $\varphi=90^\circ$ . Кроме того, естественно ожидать, что атом C хлороформа будет лежать на одной прямой со связью  $\text{O} \dots \text{H}$  (т. е.  $\varphi_C = \varphi_H = 90^\circ$ ), так как при этом отталкивание между атомами O и C будет минимальным. В предположении  $\varphi_C = 90^\circ$  из величины  $\delta_0^C$  находим  $r_C=4,7 \pm 0,1 \text{ Å}$ , а из сопоставления разности  $r_C - r_H$  с длиной связи C—H ( $\sim 1,1 \text{ Å}$ ) — угол между линией  $\text{O} \dots \text{H} - \text{C}$  и осью  $x$  ( $\psi=5^\circ$ ).

Полученная таким образом наиболее вероятная структура комплекса  $\text{Co}(\text{aa})_2\text{py}_2$  с  $\text{CHCl}_3$  изображена на рис. 2. В то же время, в предположениях  $n=1$  или существенной неэквивалентности лигандов при  $n=2$  получаются меньшие значения  $r_H$  и  $r_C$  для одного из лигандов, которые невозможны из-за стерических препятствий.

Структура внешнесферного комплекса  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с  $\text{Co}(\text{aa})_2\text{py}_2$ , по-видимому, близка к структуре комплекса  $\text{CHCl}_3$ . Действительно, в этом случае величины  $\delta_0^H$  и  $(T_2^{-1})_0$  должны быть примерно вдвое меньше, чем для  $\text{CHCl}_3$  (как это и наблюдается) из-за усреднения по двум неэквивалентным положениям протона, одно из которых находится существенно дальше от металла, чем другое. Этот вывод подтверждается также совпадением величин  $\delta_0^C$  для  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CHCl}_3$ .

Обращают на себя внимание большие (по сравнению с энергиями водородных связей  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $\Delta H \leq 4$  ккал/моль (7)) значения энтальпий  $\Delta H_1$  и, особенно,  $\Delta H_2$ . По-видимому, связь молекул  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с атомами кислорода  $\text{Co}(\text{aa})_2\text{py}_2$  является частично ковалентной. Интересно отметить, что в результате внешнесферной координации  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  химический сдвиг C—H протона ацетилацетона в  $\text{Co}(\text{aa})_2\text{py}_2$  заметно изменяется (на  $\sim 12$  м.д.).

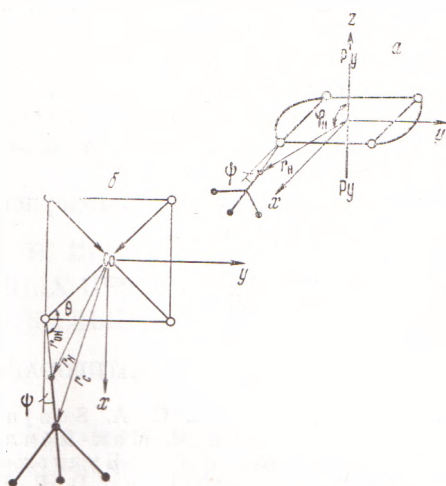


Рис. 2. Наиболее вероятная структура внешнесферного комплекса  $\text{Co}(\text{aa})_2\text{py}_2$  с  $\text{CHCl}_3$ : а — общий вид, б — вид в плоскости XY.  $r_H=3,7$ ,  $r_C=4,7$ ,  $r_{OH}=2,1 \text{ Å}$ ;  $\psi=5^\circ$ ;  $\theta=130^\circ$

Таким образом, внешнесферная координация молекул хелатами переходных металлов является, по-видимому, более сильным по энергетике процессом, чем образование водородных или ван-дер-ваальсовых связей. На этом основании можно полагать, что внешнесферные аддукты могут играть роль в катализе металлокомплексами и, в частности, в процессах, затрагивающих связи С—Н, а также в других реакциях этих соединений в растворах.

Авторы выражают благодарность Г. А. Сенюковой и В. М. Некипелову за помощь в работе.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
18 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. N. Shupik, G. A. Senjukova et al., *Phys. Letters*, **41A**, 227 (1972).  
<sup>2</sup> А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, *Магнитный резонанс и его применение в химии*, М., 1970. <sup>3</sup> Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик и др., *ДАН*, **199**, № 2, 376 (1971). <sup>4</sup> W. D. Phillips, D. R. Eaton, *Advances in Magnetic Resonance*, **1**, N. Y.—London, 1965. <sup>5</sup> Ю. Н. Молин, *Докторская диссертация*, Новосибирск, 1970. <sup>6</sup> G. N. La Mar, *J. Magnetic Resonance*, **1**, 185 (1969). <sup>7</sup> G. R. Willey, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, № 10, 3287 (1972).