

УДК 541.49

Гетероядерная спектроскопия ЯМР амбидентатных лигандов

Г. С. Бородкин, И. Г. Бородкина, А. И. Ураев, И. С. Васильченко,
И. Д. Садеков, А. Д. Гарновский

ГЕННАДИЙ СЕРГЕЕВИЧ БОРОДКИН — кандидат химических наук, заведующий лабораторией ядерного магнитного резонанса НИИ физической и органической химии Ростовского государственного университета (НИИ ФОХ РГУ). Область научных интересов: многомерная, многоквантовая, гетероядерная спектроскопия ЯМР органических соединений и металлокомплексов, стереохимия, стереодинамика, конкурентная координация.

ИННА ГЕННАДЬЕВНА БОРОДКИНА — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории ЯМР НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: ЯМР-спектроскопия, стереохимия, металлокомплексные соединения.

ИГОРЬ ДЖАФАРОВИЧ САДЕКОВ — член-корреспондент РАЕН, доктор химических наук, профессор, заместитель заведующего отделом строения и реакционной способности органических соединений НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: химия теллуродержащих органических и координационных соединений.

344090 Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194/2, НИИ ФОХ РГУ, тел. (8632)433-894, факс (8632)434-667, E-mail nmr@ipoc.rsu.ru

Известно, что спектроскопия ЯМР является достаточно надежным методом изучения строения молекул. Вместе с тем она медленно внедряется в координационную химию из-за парамагнитности большинства металлов и плохой растворимости многих комплексных соединений [1]. Развитие методической основы рассматриваемого метода, использование высокопольных магнитов, улучшение технологии изготовления датчиков и широкое использование гетероядерного ЯМР позволило во многом устранить эти трудности [1–3]. Особо подчеркнем, что расширяется применение ЯМР на ядрах — типичных комплексообразователях, например ^{57}Fe , ^{103}Rh , $^{107,109}\text{Ag}$, $^{111,113}\text{Cd}$, ^{183}W , ^{187}Os , ^{195}Pt . Делаются также попытки изучения строения комплексов на ядрах ^{55}Mn , ^{67}Zn , ^{95}Mo , ^{99}Ru и других комплексообразующих элементов [1]. В координационной химии становятся популярными многомерные методы, особенно стоит выделить COSY, NOESY, EXSY, а также новые методики РНР и РYSE [1].

Безусловный прогресс вносит в структурную координационную химию применение твердотельной спектроскопии ЯМР [1]. Гетероядерная спектроскопия ЯМР в основном применяется для изучения стереохимии и стереодинамики координационных соединений [1–8]. Показательны в этом отношении исследования тонкого строения и структурной динамики тетра- [6, 7] и октаэдрических [1, 8] координационных соединений. При этом изучена *цис-транс*-изомерия плоских и тетраэдрических комплексов, равновесие квадрат-тетраэдр [4, 5], а также разработана стратегия (механизмы, модели, методические и экспериментальные подходы) исследования стереохимической нежесткости тетраэдрических комплексных соединений переходных металлов [6, 7]. Так, рассматриваемый метод позволил получить четкие данные о строении октаэдрических комплексов фторидов олова (II) и сурьмы (III) с галогенидами фосфора (V) [9] и тантала (V) [10], а также PF_5 и TaF_5 с фосфорсодержащими аналогами β -дикетонатов [11]. Аналогичное строение доказано [12, 13] при использовании селективного протонного

ядерного эффекта Оверхаузера и 2D-NOESY для трехъядерного комплекса $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{SnCl}_3)(\text{HgCl})]$.

В настоящей публикации показано применение метода гетероядерного магнитного резонанса для изучения конкурентной координации.

Подходы к изучению конкурентной координации

Понятие «конкурентная координация» было введено [14, 15] для описания способности би- и полидентатных лигандов реагировать с атомами металлов по разным донорным (нуклеофильным) центрам. Различным аспектам этой проблемы посвящены обзорные публикации, например [15, 16], и монографии [17–20]. С позиций конкурентной координации рассмотрены различные способы металлосвязывания в комплексах с разнообразно конкурентно-реагирующими центрами лигандов: молекул азота, кислорода, монооксида углерода и его диоксида, псевдогалогенидных, нитратных, сульфатных анионов, аминных, а также многих хелатообразующих органических соединений [19–22].

Для объяснения различных способов координации би- и полидентатных лигандов был применен принцип ЖМКО (жестких и мягких кислот и оснований) Пирсона [23–25]. В приложении к конкурентной координации он формулируется следующим образом [15]: в полидентатных (амбидентатных) лигандных системах могут быть выделены жесткие (главным образом N и O) и мягкие (P, As, Sb; S, Se, Te; π -доноры) реакционные центры. Сам же принцип ЖМКО в этом случае указывает на предпочтительное связывание жестких кислот Пирсона с жесткими донорными центрами, а мягких — с мягкими нуклеофильными атомами или π -донорными группировками лигандов.

Обычно для установления способов локализации координационной связи в молекулах полидентатных лигандов используют методы ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Однако первый из них не всегда позволяет делать надежные выводы о центре связывания металлов в комплексах амбидентатных

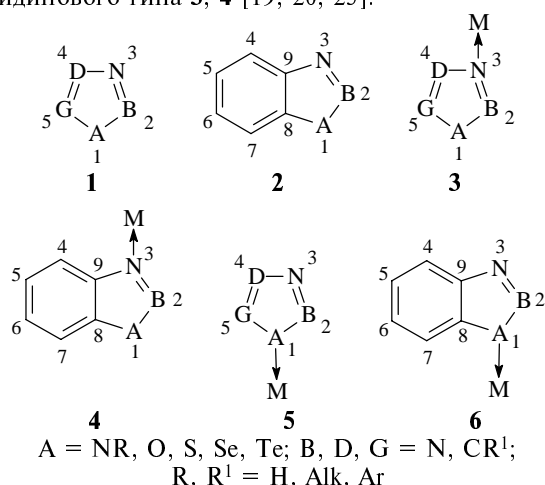
лигандных систем, а второй трудоемок и требует специальной подготовки кристаллов, что в ряде случаев затруднительно.

Нами предложен новый подход к установлению способов локализации координационной связи с помощью более доступного метода гетероядерной (^1H , ^{13}C , ^{77}Se , ^{111}Cd , ^{125}Te) спектроскопии ЯМР. В его основу положено сравнение ЯМР-спектральных тестов характеристических фрагментов потенциально амбидентатных лигандов и координационных соединений, а также РСА данных ключевых соединений. Основными объектами являлись бензольные системы (бензимидазол, бензтиазол, бензоселеназол, бензотеллуразол, 2-аминобензимидазол), *o*-гидроксиазометины, меркаптопиразолы и их комплексы.

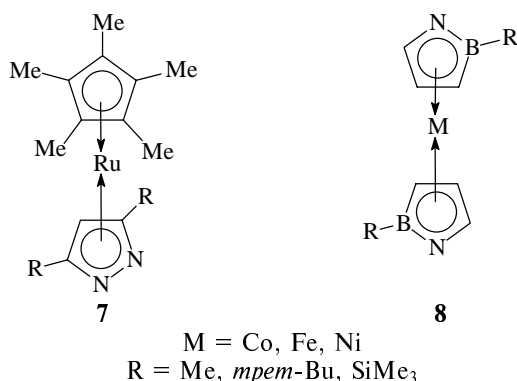
Для обсуждения проблемы «жестко-мягкого» связывания в комплексах указанных лигандных систем синтезированы и изучены координационные соединения с жесткими (HCl , CF_3COOH , BF_3) и мягкими ($\text{Cr}[\text{CO}]_5$, $\text{W}[\text{CO}]_5$, HgCl_2) кислотами Пирсона.

Металлокомплексы азолов и их бензоаналоги

Пятичленные азотистые гетероциклы — азолы **1** и их бензоаналоги **2** — являются потенциально полидентатными лигандами, образуя комплексы **3–6**, в большинстве которых донором является атом азота пиридинового типа **3**, **4** [19, 20, 25].



Исключением являются π -комплексы пиразола, например **7** [26], и своеобразных азоборолов **8** [27].



При взаимодействии бензотеллуразола **2** ($A = \text{Te}$, $B = \text{CR}$; $R = \text{Ph}$) с гексакарбонилем вольфрама был получен ранее неизвестный комплекс азота **9** ($A = \text{Te}$; $R = \text{Ph}$; $M = \text{W}[\text{CO}]_5$) с участием в коорди-

нации неазотного донорного центра. Структура этого комплекса была доказана методом РСА (рис. 1) [28].

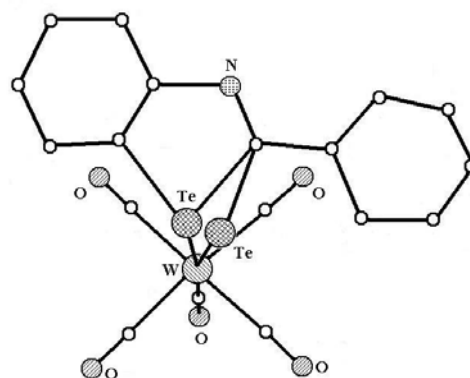
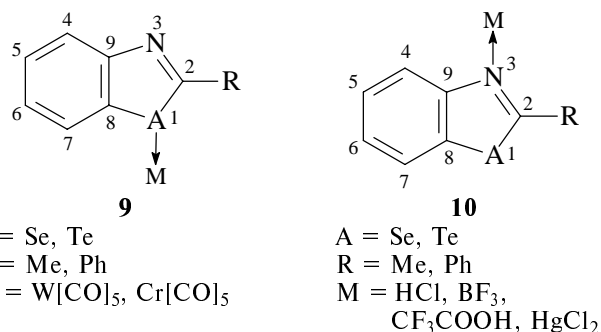


Рис. 1. Вид структуры **9** ($A = \text{Te}$; $R = \text{Ph}$).

Атомы теллура заданы в двух позициях

Результаты РСА позволили использовать комплекс **9** как модельное соединение для изучения методом гетероядерного ЯМР мягко-мягких взаимодействий [29, 30]. Показано [29, 30], что для установления способа локализации координационной связи может быть использована гетероядерная спектроскопия ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{77}Se , ^{125}Te .

В качестве объектов исследования были выбраны комплексные соединения 2-метил(фенил)бензо-1,3-теллуразола и 2-метил(фенил)бензо-1,3-селеназола с мягкими $\text{W}[\text{CO}]_6$, $\text{Cr}[\text{CO}]_6$, HgCl_2 и жесткими (HCl , BF_3 , CF_3COOH) кислотами Пирсона.

В спектрах ^{125}Te ЯМР соединения **2** ($A = \text{Te}$; $B = \text{CPh}$) и его комплексов с $\text{W}[\text{CO}]_6$ **9** ($A = \text{Te}$; $R = \text{Ph}$; $M = \text{W}[\text{CO}]_5$) (координация по Te в нем не вызывает сомнений [28]) комплексообразование приводит к изменению химического сдвига ^{125}Te в область сильных полей на $\Delta\delta_{\text{Te}} = -187,50$ м.д. [исходное соединение **2** ($A = \text{Te}$; $B = \text{CPh}$) имеет $\delta_{\text{Te}} = 842,40$ м.д., указанный комплекс **9** — $\delta_{\text{Te}} = 654,90$ м.д. в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$]. Непосредственная связь между атомами теллура и вольфрама подтверждается наличием спутных сигналов, соответствующих ядрам ^{125}Te , связанных спин-спиновой связью с магнитным изотопом вольфрама ^{183}W (естественное содержание ^{183}W 14%) $^1J_{\text{Te-W}} = 90$ Гц. В то же время в спектре соединения 2-фенилбензо-1,3-теллуразола с BF_3 **10** ($A = \text{Te}$; $R = \text{Ph}$; $M = \text{BF}_3$) с N-координацией наблюдается смещение сигнала ^{125}Te в область слабых полей $\Delta\delta_{\text{Te}} = 61,50$ м.д. (для **10** $\delta_{\text{Te}} = 914,20$ м.д.; для **2** $\delta_{\text{Te}} = 852,80$ м.д. в CD_3CN).

Таким образом, химический сдвиг сигналов ^{125}Te в разные направления можно использовать для оценки

способа локализации координационной связи в комплексах N, Te-содержащих лигандов, которые изучаются в настоящее время весьма интенсивно [19, 20].

Изменения химических сдвигов наблюдаются и в спектрах ЯМР ^1H . Химические сдвиги всех протонов в комплексе **9** (A = Te; R = Ph; M = W[CO]₅) смещаются в область сильных полей по сравнению с исходным соединением **2** (A = Te; B = CPh). В то же время резонансные пики протонов соединения **10** (A = Te; R = Ph; M = BF₃) по сравнению с таковыми соединения **2** (A = Te; B = CPh) сдвигаются в область слабых полей.

Наиболее характерные изменения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются для атомов C₍₈₎, C₍₉₎. При этом изменения химического сдвига в **9** (A = Te; R = Ph; M = W[CO]₅) на C₍₈₎ ($\Delta\delta_{\text{C}(8)} = -4,68$ м.д.), расположенного рядом с центром координации — атомом Te, больше, чем для C₍₉₎ ($\Delta\delta_{\text{C}(9)} = -1,99$ м.д.) по сравнению с таковыми в **2** (A = Te; B = CPh). Между тем изменение химического сдвига в спектре **10** (A = Te; R = Ph; M = BF₃) для C₍₉₎ ($\Delta\delta_{\text{C}(9)} = -13,42$ м.д.), непосредственно связанного с центром координации — атомом N, больше, чем для C₍₈₎ ($\Delta\delta_{\text{C}(8)} = -6,30$ м.д.) по сравнению с наблюдаемыми в **2** (A = Te; B = CPh). В отличие от изменений химических сдвигов в спектрах ЯМР на ядрах ^{125}Te и ^1H в углеродных спектрах направление изменения химического сдвига для C₍₈₎, C₍₉₎ не зависят от природы комплексообразователя (кислоты Льюиса) [30].

Поведение сигналов в спектрах ^1H , ^{13}C , ^{125}Te соединений **9** (M = Cr[CO]₅ и W[CO]₅) аналогично. Химические сдвиги протонов в **9** с карбонилем хрома смещены в область более сильных полей по сравнению с **2** (A = Te; B = CPh). Сигнал ^{125}Te в **9** (A = Te; R = Ph, M = Cr[CO]₅) по сравнению с **2** (A = Te; B = CPh) также сдвигается в область сильных полей на $\Delta\delta_{\text{Te}} = -35,96$ м.д.

В спектрах ^{13}C изменения химических сдвигов в **9** (A = Te; R = Ph; M = Cr[CO]₅) для C₍₈₎ ($\Delta\delta = -4,55$ м.д.) больше, чем для C₍₉₎ ($\Delta\delta = -2,39$ м.д.) по сравнению с **2** (A = Te; B = CPh). На этом основании можно утверждать, что локализация координационной связи в обоих соединениях **9** происходит на атоме Te.

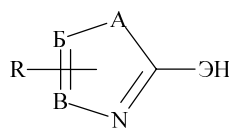
Возможность использования метода ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{77}Se , ^{125}Te для установления центров локализации подтверждают спектры комплексов халькогеназолов с жесткими протонными (HCl, CF₃COOH) и мягкой (HgCl₂) кислотами Пирсона. В этих комплексах, как и в комплексных соединениях бензоселеназола **2** (A = Se, B = CR), со всеми использованными кислотами Пирсона, включая M[CO]₆, наблюдается N—M-координация **10** [29, 30].

Таким образом, способ координации в комплексах халькогеназолов можно оценить на основании разнородного смещения химических сдвигов сигналов различных ядер: ^1H и ^{125}Te в сильное поле при координации по атому теллура на ^1H и ^{125}Te наблюдается смещение сигнала в область сильных полей, а при металлосвязывании через N-донорный центр — в область слабых полей; для металлокомплексов, содержащих M—Te-связь, наибольшее смещение в область сильных полей претерпевает сигнал ^{13}C ароматического углерода, непосредственно связанного с указанным

халькогеном, а для N-координированных структур аналогичное смещение наблюдается для ароматического углеродного атома, ближайшего к азотному фрагменту пиридинового типа.

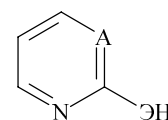
Комплексные соединения аминотетрациклов

Аминоазолы **11** и аминоазины **12** могут участвовать как в монодентатном (**13**, **14**), так и в бидентатном мостиковом (**15**, **16**) металлосвязывании [14–17, 19, 20, 25, 31–33].



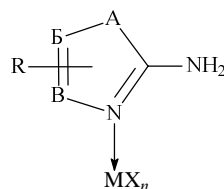
11

A = NR', O, S, Se
B, B = CR, N
R = H, Alk, Ar
≡ = NH, O, S, Se

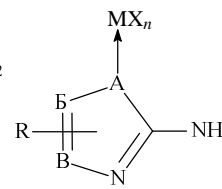


12

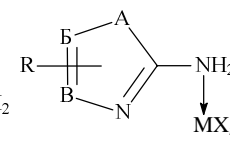
A = CH, N
≡ = NH, O, S, Se



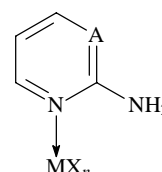
13a



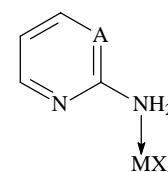
13b



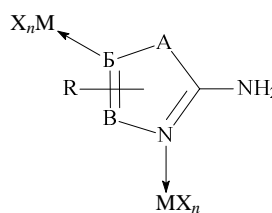
13c



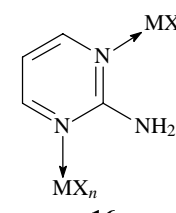
14a



14b

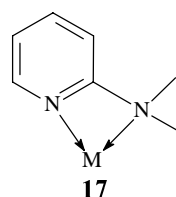


15

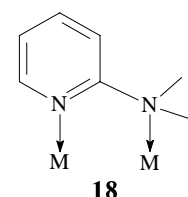


16

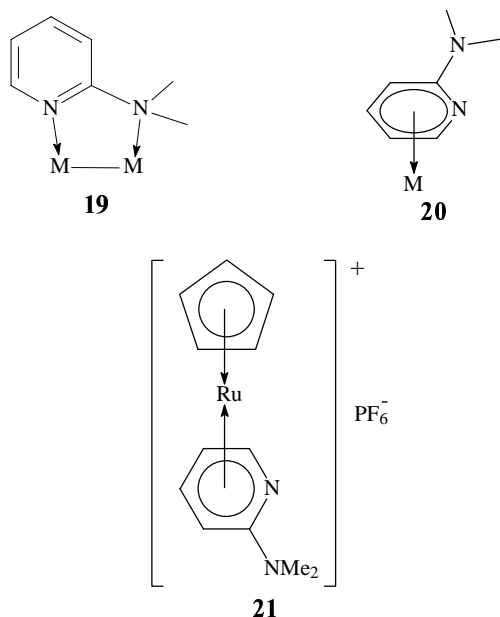
Наиболее распространенными являются способы координации **13a** и **14a** [25, 31, 32]. Вместе с тем в недавней публикации [33] наиболее полно рассмотрены способы локализации координационной связи в комплексах 2-аминопиридина, в том числе **17–20**, авторы работы [33] впервые синтезировали и структурно охарактеризовали первый π -комплекс **21** в ряду диметиламиноазиновых лигандных систем.



17

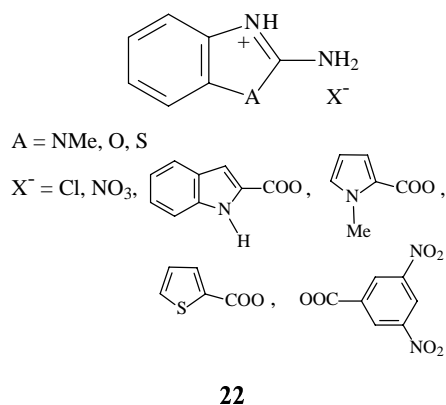


18

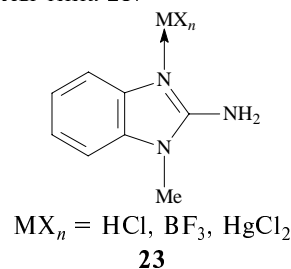


Долгое время для решения вопросов о конкурентной координации в ряду рассматриваемых производных применяли ИК-спектроскопию [31]. В основу этих исследований был положен NH_2 -ИК-спектральный тест: понижение частот валентных колебаний первичной аминогруппы (область $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) связывали с координацией по экзоциклическому N-атому соединений типа **13в** и **14б**; отсутствие смещения указанных частот свидетельствовало о координации по эндоциклическому азоту M—N-связи **13а** и **14а**. Корректность рассматриваемого подхода стала сомнительной после публикаций [34, 35]: данные РСА свидетельствовали, что несмотря на понижение частот группы NH_2 координационная связь локализована на N-атоме пиридинового типа, а наблюдаемое понижение частот валентных колебаний NH-группы связано с образованием водородной связи с участием аминного протона и анионов X.

Модельными соединениями для изучения методом ЯМР жестко-жесткого взаимодействия соединений **13а** и **14а** в комплексах аминотетрациклов явились их охарактеризованные рентгеноструктурно [36—40] протонированные производные 2-аминобензазолов **22**.



В качестве объектов ЯМР-исследования были выбраны комплексы типа **23**.



Прямое доказательство протонирования по эндоциклическому N-атому получено методом РСА, в частности, для гидрохлорида 1-метил-2-амино-бензимидазолия **23** ($\text{MX}_n = \text{HCl}$), фрагмент структуры которого приведен на рис. 2 [40].

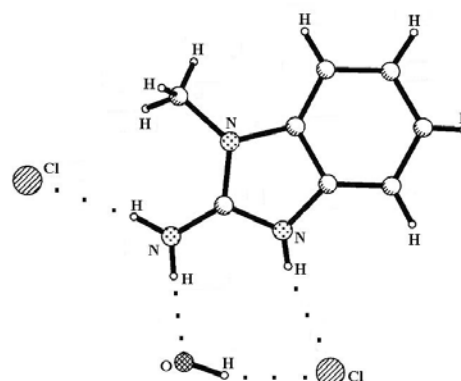
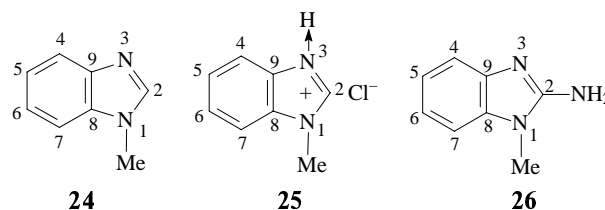


Рис. 2. Плоский фрагмент сольвата соединения **23** ($\text{MX}_n = \text{HCl}$) с H_2O (фронтальная проекция)

Для детального рассмотрения вопроса о конкурентной координации аминобензазолов были проведены сравнительные ЯМР-исследования на ядрах ^1H и ^{13}C соединения **23**, монодентатной лигандной системы **24**, ее гидрохлорида **25**, а также некоординированного аминобензимидазола **26**.



В спектре ЯМР ^1H наблюдается смещение химических сдвигов 1-метилбензимидазолий хлорида **25** в область слабых полей относительно соединения **24**, что вызвано локализацией водорода при протонировании на атоме $\text{N}_{(3)}$ пиридинового типа.

В углеродных спектрах соединения **25** наблюдается смещение сигналов в область сильных полей относительно исходного соединения **24**, причем для $^{13}\text{C}_{(9)}$ ($\Delta\delta = -11,66$ м.д.) больше, чем для $^{13}\text{C}_{(8)}$ ($\Delta\delta = -3,83$ м.д.), что обусловлено координацией водорода к атому $\text{N}_{(3)}$.

В ЯМР-спектрах ^1H и ^{13}C хлорида 2-амино-1-метилбензимидазолия **23** ($\text{MX}_n = \text{HCl}$) наблюдаются аналогичные изменения химических сдвигов (в сравнении с 2-амино-1-метилбензимидазолом **26**).

Смещение сигналов протонов, как бензольного кольца, так и аминогруппы в **23** ($\text{MX}_n = \text{HCl}$), в область слабых полей относительно **26** тоже свидетельст-

ует о локализации протона по атому N в положении 3 имидазольного кольца.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения **23** ($\text{MX}_n = \text{HCl}$) наблюдается смещение сигналов в область сильных полей относительно соединения **26**. При этом смещение для $\text{C}_{(9)}$ ($\Delta\delta = -11,75$ м.д.) больше, чем для $\text{C}_{(8)}$ ($\Delta\delta = -6,15$ м.д.), что также обусловлено координацией водорода по атому $\text{N}_{(3)}$.

Были исследованы для определения места локализации координационной связи и комплексы 2-амино-1-метилбензимидазола с HgCl_2 и BF_3 [30]. Изменение химических сдвигов их протонных и углеродных спектров оказалось аналогичным тому, что наблюдалось для соединения **23**. Таким образом, координация в комплексах 2-амино-1-метилбензимидазола с BF_3 и с HgCl_2 осуществляется по атому $\text{N}_{(3)}$ пиридинового типа.

Комплексы *o*-гидроксиазометинов и меркаптоазосоединений

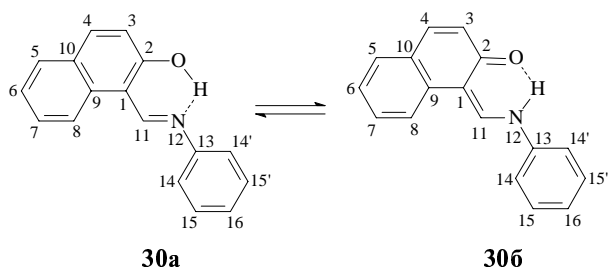
При взаимодействии *o*-гидроксиазометинов **27** с солями металлов образуются преимущественно внутримолекулярные соединения (ВКС) типа **28**, а также молекулярные комплексы (МК) **29** [19, 20, 41–43].



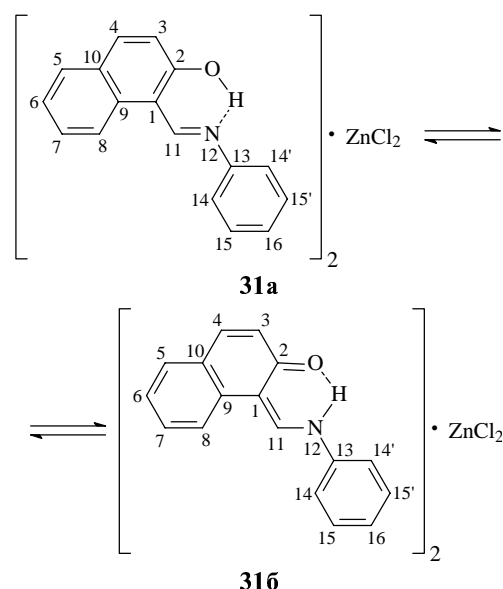
Структуры ВКС **28** и МК **29** доказаны методом РСА [19–22, 41, 42].

Для подтверждения структур типов **28** и **29** были оценены изменения химических сдвигов (относительно **27**) в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{111}Cd комплексов. Для полного отнесения сигналов применяли двумерные эксперименты COSY и HETCOR [30].

Исследование соединения **30** проводили на ядрах ^1H и ^{13}C . Характерной чертой гидроксиазометинов является их существование в двух таутомерных формах: бензоидной **30a** и хиноидной **30б** [41]. Из-за быстрой миграции протона между N- и O-атомами в ЯМР-спектрах ^1H наблюдается усредненная картина в виде двух дублетов, соответствующих $-\text{NH}$ ($\delta = 15,50$ м.д.) и $-\text{CH}=\text{N}-$ ($\delta = 9,33$ м.д.) группам ($^3J_{\text{NH}=\text{CH}} = 4,7$ Гц).



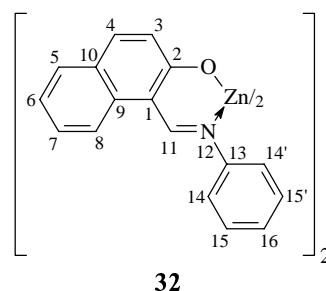
Содержание хиноидной формы определяется величиной константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) между протонами $-\text{NH}-$ и $-\text{CH}=\text{N}-$ групп. Максимальная константа КССВ между упомянутыми протонами составляет [30] 13–14 Гц. С учетом ($^3J_{\text{NH}=\text{CH}} = 4,7$ Гц) можно считать, что в соединении **30** хиноидная форма составляет примерно 35%. В спектре молекулярного комплекса **31** наблюдается увеличение КССВ ($^3J_{\text{NH}=\text{CH}}$) до 7,2 Гц, т.е. содержание хиноидной формы в МК **31б** увеличивается до 53%.



Увеличение КССВ в МК ($^3J_{\text{NH}=\text{CH}}$) можно объяснить координацией ZnCl_2 к атому кислорода, что вызывает смещение таутомерного равновесия в сторону хиноидной формы. Этот вывод для соединения **31** подтверждается данными РСА [44], свидетельствующими о локализации ZnCl_2 на атоме кислорода.

В углеродных спектрах соединения **31** поведение сигналов аналогично изменениям химических сдвигов протонов. Наибольшее изменение (относительно **30**) химических сдвигов наблюдается на углероде $\text{C}_{(13)}$ ($\Delta\delta = -4,86$ м.д.), непосредственно связанном с атомом азота.

Достаточным доказательством получения внутримолекулярного соединения **32** является исчезновение в спектре ^1H сигнала $\text{OH}(\text{NH})$, наблюдаемого в спектре **30** ($\delta_{\text{OH}(\text{NH})} = 15,50$ м.д.). В протонных спектрах хелатного комплекса цинка **32** сигналы смещаются (относительно **30**) незначительно в область сильных полей.

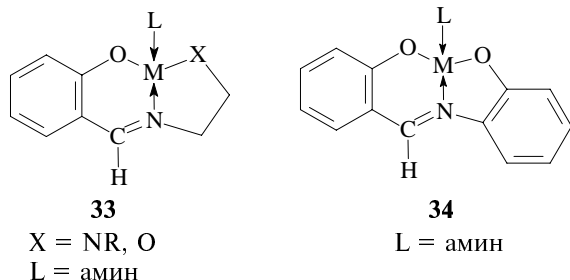


В спектрах ^{13}C , в отличие от ^1H , смещение сигнала метинового углерода $\text{C}_{(11)}$ достаточно велико ($\Delta\delta = +9,04$ м.д.), что является индикатором образова-

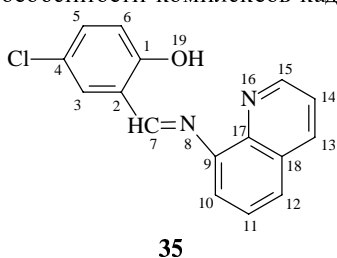
ния ВКС **32**. Здесь, как и в спектре **31**, смещается сигнал $C_{(13)}$ ($\Delta\delta = +4,94$ м.д.), но в слабое поле.

КССВ $^1J_{C-H}$ в углеродных спектрах значительно изменены в метиновом фрагменте. Для $C_{(11)}$ $^1J_{C(11)-H(11)}$ в комплексе **32** уменьшается на 3,9 Гц, в то время как остальные КССВ остаются близкими к константам, полученным для соединения **30**.

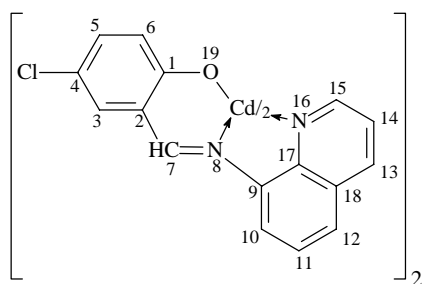
Важное место в 1H ЯМР исследованиях занимают работы по изучению возможности связывания металлов в комплексах оснований Шиффа с координационно-активными заместителями при азометиновом атоме N, например, в комплексах **33** и **34** [4].



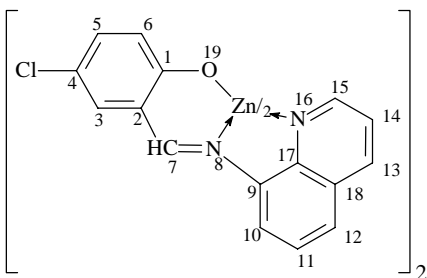
Автор работы [30] не только расширил ряд потенциально тридентатных лигандов, но и применил метод гетероядерного ЯМР. В результате (ЯМР 1H , ^{13}C и ^{111}Cd) при изучении соединения **35** и полученных на его основе комплексов **36** и **37** установлены важные структурные особенности комплексов кадмия и цинка.



35



36



37

При образовании комплексов **36**, **37** замена протона OH на металл сопровождается изменением химических сдвигов всех протонов по сравнению с исходным

соединением **35**. Сигналы от протонов фенильного фрагмента ($H_{(3)}$, $H_{(5)}$, $H_{(6)}$) смещаются в область сильных полей, в то же время химические сдвиги 1H хинолинового фрагмента ($H_{(10)}-H_{(13)}$) сдвигаются в область слабых, за исключением ($H_{(14)}-H_{(15)}$). Важно отметить слабопольное смещение сигнала протона $H_{(7)}$, который является характеристичным в комплексах **36** ($\Delta\delta = +0,13$ м.д.) и **37** ($\Delta\delta = +0,33$ м.д.).

При анализе характера координационных связей металл—лиганд полезны значения КССВ между ядрами металла ($M = ^{111}Cd$) и ядрами лиганда.

Значение КССВ $^3J_{Cd-H}$ для $H_{(7)}$, равное 24,9 Гц, а для $H_{(15)}$ 11,8 Гц прямо указывает на существование в комплексе **36** координационных связей $N_{(8)} \rightarrow Cd$ и $N_{(16)} \rightarrow Cd$.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединения **36** наблюдается резкое изменение положения резонансов. Увеличение химического сдвига $C_{(1)}$ ($\Delta\delta = +13,27$ м.д.) соответствует ковалентной связи $Cd-O$. Смещение $C_{(7)}$ ($\Delta\delta = +4,48$ м.д.) указывает на координационную связь $N_{(8)} \rightarrow Cd$, а уменьшения химических сдвигов $C_{(17)}$ ($\Delta\delta = -2,57$ м.д.) и $C_{(15)}$ ($\Delta\delta = -1,77$ м.д.) подтверждают наличие связи $N_{(16)} \rightarrow Cd$.

В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C **36** наблюдается сильное уменьшение $^1J_{C-H}$ для атома $C_{(7)}$ — $^1J_{C(7)-H(7)} = 9,1$ Гц, в то время как все остальные КССВ (по сравнению с **35**) изменяются незначительно.

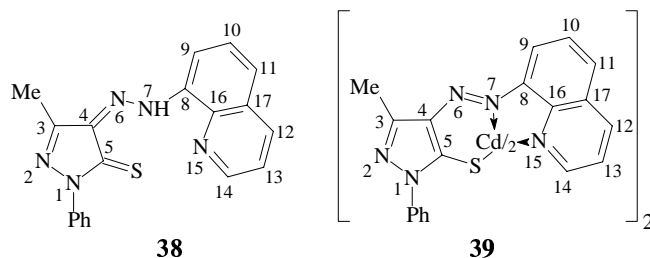
Наиболее информативным, как и ожидалось, является то, что в спектре **36** проявились КССВ между ядрами кадмия и углерода. Наблюдаемые $J_{Cd-C(1)} = 4,8$, $J_{Cd-C(2)} = 17,9$, $J_{Cd-C(17)} = 15,2$, $J_{Cd-C(9)} = 15,5$ Гц указывают на наличие координационных связей, как $N_{(8)} \rightarrow Cd$, так и $N_{(16)} \rightarrow Cd$.

Химический сдвиг ^{111}Cd в спектре комплекса **36**, равный $\delta_{Cd} = -538,44$ м.д., лежит в диапазоне, подобном наблюдаемому для кадмиевых комплексов [45, 46].

Цинковый комплекс **37** из-за его малой растворимости исследовали только на ядрах 1H . Изменение химических сдвигов и КССВ протонов цинкового комплекса **37** близко к таковым в спектре комплекса кадмия **36**. Опираясь даже только на эти данные, можно с уверенностью сказать, что структуры комплексов цинка **37** и кадмия **36** подобны.

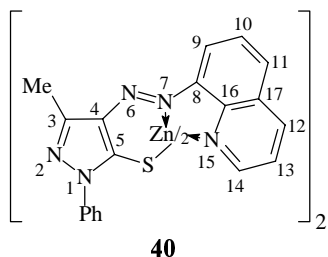
Таким образом, введение в азометиновые соединения дополнительного координирующего центра — атома $N_{(16)}$ (хинолиновый фрагмент) — приводит к образованию комплексов с гексакоординированным металлом (октаэдрическая структура).

Участие в координации хинолинового фрагмента по данным ЯМР 1H , ^{13}C и ^{111}Cd наблюдается и в полученных из пиразольного тиазолинолиганда **38** комплексах соединений **39** и **40** [30].



38

39



40

В спектрах ЯМР ^1H соединения **39** сигналы $\text{H}_{(9)}$, $\text{H}_{(10)}$ и $\text{H}_{(11)}$ смещаются в область слабых полей, тогда как сигналы $\text{H}_{(12)}$, $\text{H}_{(13)}$, $\text{H}_{(14)}$, протонов фенильного фрагмента и метильной группы сдвигаются в область сильных полей относительно лиганда **38**.

Химический сдвиг ^{111}Cd в спектре комплекса **39** равен $\delta_{\text{Cd}} = -415,80$ м.д., что соответствует данным для других кадмиевых комплексов [45, 46].

При изучении комплекса **39** на ядрах ^{13}C получена наиболее важная информация о структуре комплекса кадмия. Так, химические сдвиги, соответствующие ядрам $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(4)}$ пиразольного фрагмента, а также $\text{C}_{(8)}$, $\text{C}_{(9)}$, $\text{C}_{(10)}$, $\text{C}_{(11)}$, $\text{C}_{(12)}$, $\text{C}_{(16)}$, $\text{C}_{(17)}$ хинолиновой части молекулы, смещаются в область слабых полей, а сигналы ядер $\text{C}_{(5)}$, $\text{C}_{(13)}$ и $\text{C}_{(14)}$ — в область сильных. Существенное изменение химического сдвига $\text{C}_{(5)}$ ($\Delta\delta = -19,18$ м.д.) можно объяснить перестройкой при комплексообразовании гидразонной структуры лиганда **38** в азоформу в комплексе **39**.

Наблюдение $J_{\text{Cd}-\text{C}}$ также дает полезные сведения о строении обсуждаемого комплекса — значения $J_{\text{Cd}-\text{C}(5)} = 12,2$ Гц, $J_{\text{Cd}-\text{C}(4)} = 23,2$ Гц, $J_{\text{Cd}-\text{C}(8)} = 21,4$ Гц свидетельствуют о связывании металла с N-донорными центрами $\text{N}_{(7)}$ и $\text{N}_{(15)}$.

Вытекающая из данных спектроскопии ЯМР структура комплекса кадмия **39** доказана и методом РСА (рис. 3).

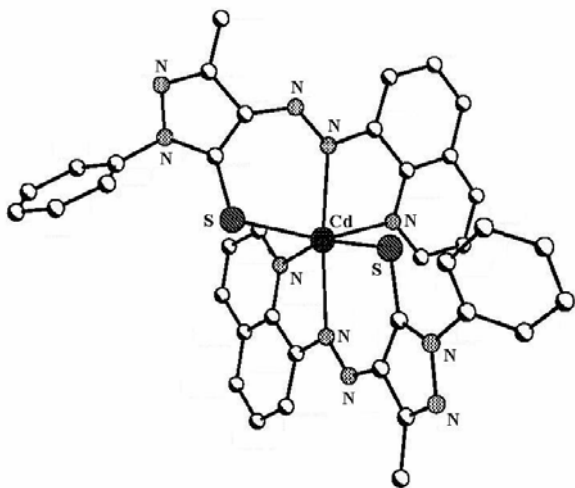


Рис. 3. Структура комплекса кадмия **39** по данным РСА

В спектрах ЯМР ^1H комплекса цинка **40** наблюдается изменение химических сдвигов всех сигналов (по сравнению с соединением **38**), причем эти изменения близки к аналогичным в **39**, что дает возможность предположить подобие структур комплексов цинка и

кадмия. Это подтверждается и близким характером изменений в спектрах ЯМР ^{13}C для комплексов кадмия **39** и цинка **40** [30].

Таким образом, данные спектроскопии ЯМР позволяют достаточно четко установить дополнительную координацию N-атома хинолиновых фрагментов в комплексах **36**, **37**, **39** и **40**, приводящую к октаэдрическим структурам [30].

Мы надеемся, что настоящая статья совместно с данными, приведенными в [4, 6, 7], расширит представления по обсуждаемой проблеме. Кроме того, публикуемый материал принесет пользу в решении вопросов о координации важных би- и полидентатных лигандных систем, содержащих N-, P-, O-, S-, Se-, Те-донорные центры [19, 20, 47—50].

Авторы благодарны за проведение рентгеноструктурных исследований д.х.н. В.С. Сергиенко, к.х.н. А.С. Анцышкиной и к.х.н. Г.Г. Садикову (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН).

Статья подготовлена при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологий РФ (проект № НШ-945.2003.3), Министерства образования РФ (проект № 02-5.0-334) и РФФИ (проекты № 01-03-32538 и № 03-03-32842).

ЛИТЕРАТУРА

1. Pregosin P.S., Ruegger H. Comprehensive Coordination Chemistry II. Ed. by A.V.P. Lever. New York: Elsevier, 2003, v. 2, p. 1—36.
2. Transition Metal NMR Spectroscopy. Ed. by P.S. Pregosin. Amsterdam: Elsevier, 1991.
3. Pregosin P.S. Inorganic Nuclei: Low Sensivity Transition Metals. Chichester: J. Wiley, 1996, v. 4.
4. Федоров Л.А. Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов. М.: Наука, 1987, 296 с.
5. Jackman L.M., Cotton F.A. Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. New-York: Acad. Press, 1975, 660 с.
6. Минкин В.И., Ниворожкин Л.Е., Коробов М.С. Успехи химии, 1994, т. 63, с. 303.
7. Минкин В.И., Ниворожкин Л.Е. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1996, т. 40, № 4—5, с. 12.
8. Федотов М.А. Изв. АН. Сер. хим., 2003, № 4, с. 743.
9. Кокунов Ю.В., Еришова М.М., Разгоняева Г.А. Коорд. химия, 2002, т. 28, № 7, с. 493.
10. Кокунов Ю.В., Еришова М.М., Разгоняева Г.А., Буслаев Ю.А. Там же, 2001, т. 27, № 7, с. 511.
11. Ильин Е.Г., Буслаев Ю.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1996, т. 40, № 4-5, с. 60.
12. Drago D., Pregosin P.S. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2000, p. 3191.
13. Geldbach T.Y., Pregosin P.S., Bassetti M. Organometallic, 2001, v. 20, p. 2990.
14. Гарновский А.Д. Дисс.... док. хим. наук. Ростов-на-Дону: Ростовский госуниверситет, 1972.
15. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Булгаревич С.Б. Успехи химии, 1972, т. 41, № 4, с. 648.
16. Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Васильченко И.С. и др. Там же, 1997, т. 66, № 5, с. 434.

17. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1986, 272 с.
18. Kawaguchi S. Variety in Coordination Modes of Ligands in Metal Complexes. Inorganic Chemistry Concepts. V. 11. Berlin: Springer-Verlag, 1988, 119 с.
19. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов-на-Дону: Изд-ние Лаборат. перспективного образования, 2000, 354 с.
20. Blanco-Jerez L.M., Garnovskii A.D., Garnovskii D.A. e. a. Synthetic coordination and Organometallic Chemistry. Eds. by A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov. New York-Basel: Marcel Dekker, 2003, 520 p.
21. Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Амирханов В.М. и др. Успехи химии, 2004, т. 73, № 7 (в печати).
22. Гарновский А.Д., Уфлянд И.Е., Васильченко И.С. и др. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2004, т. 48, № 1, с. 5.
23. Pearson R.G. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 22, p. 3533.
24. Пирсон Р. Успехи химии, 1971, т. 40, № 4 с. 1259.
25. Garnovskii A.D., Sadimenko A.P. Adv. Heterocycl. Chem., 1998, v. 72, p. 1.
26. Perera J.R., Heeg M.Y., Schlegel H.D. e.a. J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 4536.
27. Sadimenko A.P. Adv. Heterocycl. Chem., 2003, v. 85, p. 2.
28. Гарновский А.Д., Садеков И.Д., Анцышклина А.С. и др. Коорд. химия, 1999, т. 25, с. 821.
29. Бородкина И.Г., Ураев А.И., Бородкин Г.С. и др. Ж. общей химии, 2003, т. 73, с. 1910.
30. Бородкина И.Г. Дисс.... канд. хим. наук, Ростов-на-Дону: Ростовский госуниверситет, 2004, 127 с.
31. Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Садименко А.П., Сигейкин С.Г. Коорд. химия, 1994, т. 20, с. 83.
32. Minkin V.I., Garnovskii A.D., Elguero J. e.a. Adv. Heterocycl. Chem., 2000, v. 76, p. 157.
33. Standfest-Hauser J., Mereiter K., Schmid R. e.a. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2003, p. 2329.
34. Гарновский Д.А., Анцышклина А.С., Садименко А.П. и др. Докл. АН СССР, 1987, т. 296, с. 1119.
35. Garnovskii D.A., Sadimenko A.P., Antsyshkina A.S. e.a. Inorg. Chim. Acta, 1989, v. 160, p. 177.
36. Lynch D.E., Smith G., Byriel K.A., Kennard C.H.L. Aust. J. Chem., 1998, v. 51, p. 587.
37. Bats J.W., Gordes D., Schmalz H.-G. Acta Crystallogr., Sect. C (Cryst. Struct. Commun.), 1999, v. 55, p. 1325.
38. Lynch D.E., Nicholls L.J., Smith G. e. a. Ibid., Sect. B (Str. Sci.), 1999, v. 55, p. 758.
39. Lynch D.E., Singh M., Parsons S. Crystal Engineering, 2000, v. 3, p. 71.
40. Бородкина И.Г., Анцышклина А.С., Садеков Г.Г. и др. Коорд. химия, 2003, т. 29, с. 555.
41. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. Coord. Chem. Rev., 1993, v. 126, p. 1.
42. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. Успехи химии, 2002, т. 71, с. 1064.
43. Hernandez-Molina R., Mederos A. In [1], p. 411.
44. Сергиенко В.С., Мустрюков А.Э., Литаинов В.В. и др. Коорд. химия, 1990, т. 16, с. 168.
45. Ernst R.R., Bodenhausen G., Wokaun A. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. Oxford: Clarenton Press, 1987, 711 p.
46. Mason J. Multinuclear NMR. New York: Plenum Press, 1987, 639 p.
47. Comprehensive Coordination Chemistry I. Ed. by G. Wilkinson. Oxford: Pergamon Press., 1987, v. 1—7.
48. Comprehensive Coordination Chemistry II. Eds. Mc Cleverty J.A., Meyer T.J. New York—London: Elsevier, 2003, v. 1—5, 8.
49. Comprehensive Organometallic Chemistry II. Ed. by G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel. Oxford: Pergamon Press, 1996, v. 1—7.
50. Садеков И.Д., Ураев А.И., Гарновский А.Д. Успехи химии, 1999, т. 68, с. 434.