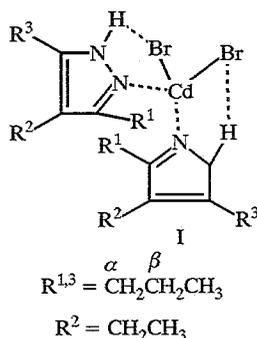


А. В. Кессених, Ю. А. Стреленко

ЭФФЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ АДДУКТА
ТРИАЛКИЛПИРАЗОЛА С CdBr_2 В ЯМР ^{15}N

С целью получения реперных данных для оценки изотропных парамагнитных сдвигов ЯМР азота в парамагнитных аддуктах алкилпиразолов с солями переходных металлов измерены химические сдвиги ЯМР ^{15}N для аналогичного диамагнитного аддукта 3,5-дипропил-4-этилпиразола с дибромидом кадмия. Для того же аддукта в условиях замороженной протометаллотропной перегруппировки водорода группы NH получены спектры ЯМР ^{13}C и ^1H , а также сняты температурно-зависимые спектры ЯМР изотопов Cd.

Ранее для отсчета изотропного парамагнитного сдвига ЯМР в аддуктах 3,5-диэтил-4-метилпиразола с дибромидами никеля и кобальта были использованы данные по химическим сдвигам азота в аддукте (I) дибромиды кадмия с гомологом 3,5-диэтил-4-метилпиразола 3,5-дипропил-4-этилпиразолом [1].



Подобные данные по ЯМР изотопов азота представляют интерес для оценки влияния металла в диамагнитных комплексах на ЯМР азота, которое для пиразольных лигандов практически не исследовано. Они важны и для изучения влияния комплексообразования на протометаллотропные перегруппировки, столь характерные для NH-пиразолов.

В настоящей работе для получения реперных данных, необходимых при оценке изотропных парамагнитных сдвигов ЯМР азота в парамагнитных аддуктах алкилпиразолов с солями переходных металлов, были сняты спектры ЯМР ^{15}N , ^{13}C и ^1H для аддукта I, а также температурно-зависимые спектры ЯМР изотопов Cd. Исследования ЯМР ^1H и ^{13}C были нужны для выбора условий, при которых «челночная» перегруппировка («shuttling») металл—водород заморожена. Для некоторых диамагнитных аддуктов алкилпиразольных лигандов эти условия частично исследованы ранее [2, 3], но ЯМР азота аддуктов в цитированных работах не изучался. Полученные данные иллюстрируют рис. 1—3. Установлено, что из-за малой разности химических сдвигов наблюдать в спектре ЯМР ^1H отдельно линии R^1 и R^3 можно лишь при 218 К и ниже (рис. 1); при 233 К и ниже возможно раздельное наблюдение линий ^{13}C , включая C(3) и C(5) (рис. 2).

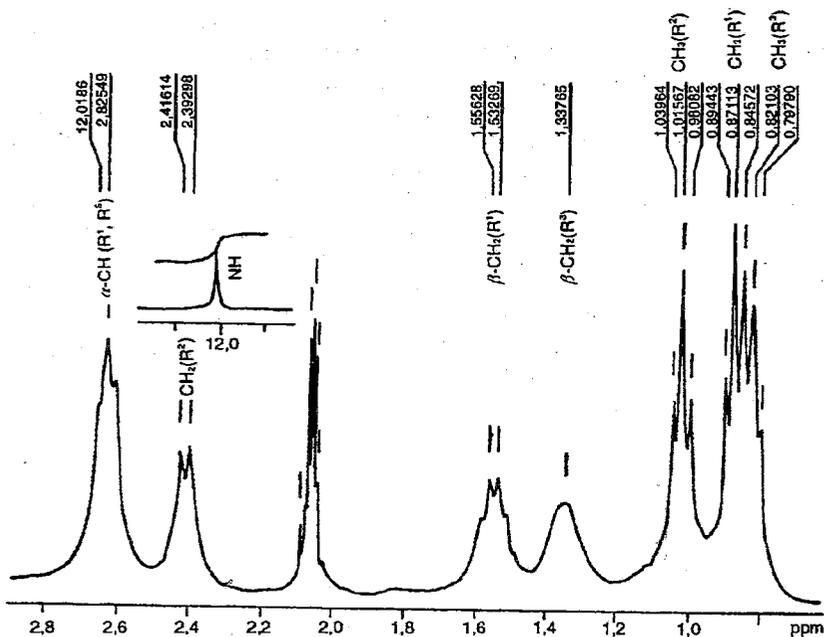


Рис. 1. Спектр протонного магнитного резонанса раствора аддукта I в дейтероацетоне при 218 К. Шкала δ_H (м. д.)

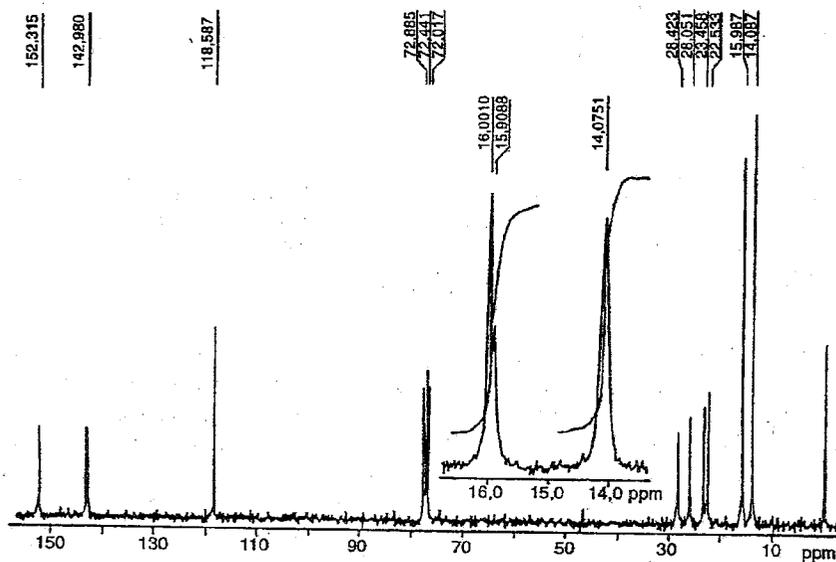


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C раствора аддукта I в дейтерохлороформе при 233 К. Шкала δ_C (м. д.). Предположительные отнесения см. в тексте

Для линий спектра ЯМР ^{13}C сделаны следующие предположительные отнесения (в δ_C -шкале): 14,08 — неразрешенные линии α - CH_2 в R^1 и R^3 , 15,91 — CH_3 в R^2 ; 16,00 — α - CH_2 в R^2 (см. растянутую часть спектра 13,50...16,50 м. д.); 22,53 — CH_3 в R^3 ; 23,50 — CH_3 в R^1 ; 26,05 — β - CH_2 в R^3 ; при 28,12 — β - CH_2 в R^1 ; около 77,00 м. д. — линии растворителя; 118,59,

142,98 и 152,32 — C(4), C(5) и C(3) кольца соответственно. Приведенные отнесения опираются на эмпирические корреляции [2—5], а также на соотношения интенсивностей линий углерода, определяемые значениями T_{1ρ} времен релаксации ¹³C. Качественная оценка T_{1ρ} исходит из сопоставления интенсивностей линий при сравнительно небольших задержках между импульсами (порядка 1,5 с). Поскольку движение (вращательная диффузия) молекулы, далекой по форме от шара, анизотропно, времена корреляции дипольного взаимодействия ядер ¹³C и ¹H различны. Линии менее подвижных и тем самым быстрее релаксирующих ядер, принадлежащих α-C, насыщены в наименьшей степени, как и линия атома C(4), для которого межъядерные векторы r_{CH} направлены приблизительно параллельно оси наиболее устойчивого вращения молекулы аддукта.

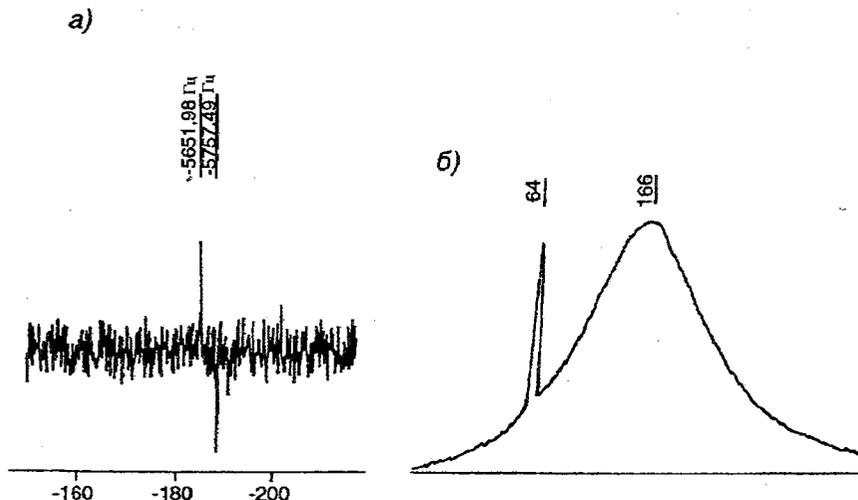


Рис. 3. Спектры ЯМР изотопов азота в аддукте I: а — дублетный сигнал атома ¹⁵N группы NH раствора аддукта I в дейтероацетоне при 203 К в режиме INEPT ¹⁵N-{¹H}. Шкала в м. д. от внешнего эталона ¹⁵N-нитрометана; б — линия ЯМР ¹⁴N раствора аддукта I в дейтерохлороформе на частоте 21 МГц при комнатной температуре (в качестве естественного репера использована линия растворенного в хлороформе газообразного азота. Указаны сдвиги (м. д.) в сильное поле относительно NO₃)

Спектры ЯМР ¹⁵N были сняты при селективном облучении протонов (INEPT) и температуре 233 К в дейтерохлороформе или 203 К в дейтероацетоне. В последнем случае хороший результат получен для линии атома N(1) (J_{NH} ~ 94 Гц, рис. 3а). Разность между найденными в указанных экспериментах химическими сдвигами атома азота составила 4,3 м.д., причем линия ЯМР этого атома в ацетоновом растворе смещена в более слабое поле. Оценка химических сдвигов атома N(2) возможна по данным соответствующего эксперимента {3CH₂}—N(2) (³J_{NH} ~ 2 Гц, сигнал ¹⁵N на уровне шумов), подтвержденным результатами съемки спектра ЯМР ¹⁴N (рис. 3б).

ЯМР изотопов ^{111,113}Cd существенной информации не дал (химические сдвиги от водного раствора CdCl₂ 280...290 м. д. в температурном диапазоне 233...293 К, ширина линии Δν = 10...15 Гц). Никаких указаний на наличие КССВ ядер изотопов кадмия с протонами или углеродами лиганда найти не удалось.

Применение ЯМР к изучению координационных соединений металлов исходит из наличия эффектов комплексообразования на параметры спектров ЯМР — химические сдвиги и КССВ. По отношению к химическим сдвигам

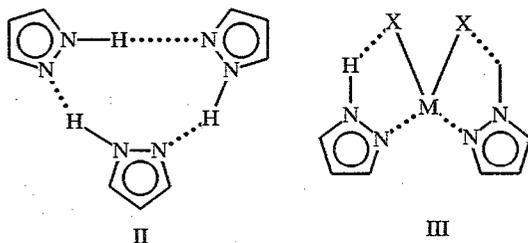
δ_i инкременты комплексообразования $\Delta^k \delta_i$ определяют в линейном приближении путем сопоставления химических сдвигов ядра j в «свободном» лиганде δ^L_j и в комплексе δ^K_j согласно формуле:

$$\Delta^k \delta_i = \delta^K_i - \delta^L_i.$$

Отсюда важность данных о химических сдвигах в лиганде и важность понимания того, что понятие «свободного» лиганда является недостижимой на опыте идеализацией. Особые трудности в определении реперных химических сдвигов возникают при попытке описать эффекты комплексообразования в ЯМР пиразолов, поскольку данные о химических сдвигах азота при замороженном «шаттлинге» из-за сложности получения необходимых для этого условий в литературе практически отсутствуют. По данным работы [2], представляется очевидным, что исследованный аддукт (I) имеет приведенную выше структуру.

Молекула пиразола или его производного характеризуется наличием в кольце соседних атомов азота так называемых пиррольного ($-\text{NH}-$) и пиридинового ($=\text{N}-$) типов. Образование олигомеров и прототропный обмен — неизбежная судьба любого производного пиразола, если в положении 1 у пиррольного азота заместителем является атом водорода, участвующий в межмолекулярных и, как показали результаты исследования некоторых аддуктов пиразолов с солями металлов, внутримолекулярных (в аддуктах) водородных связях.

Метод ЯМР ^{13}C успешно применен [4] для твердых производных пиразола, но оказалось, что для 3,5-диметилпиразола при комнатной температуре прототропная перегруппировка усредняет химические сдвиги заместителей даже в кристалле! Это побудило ту же группу авторов синтезировать изотопно обогащенный ^{15}N 3,5-диметилпиразол и исследовать его в твердой фазе и при охлаждении (до -50°C). Установлено [15], что в твердой фазе образуется кольцеобразный тример 3,5-диметилпиразола (структура типа II с тремя водородными связями вида $\text{N}_{i(1)}-\text{H}\dots\text{N}_{j(2)}$, где индексы i, j относятся к разным молекулам 3,5-диметилпиразола), и механизм прототропной перегруппировки включает «перескок» протонов одновременно для всех водородных связей. Эта водородно-связанная структура имеет важную особенность, общую со структурой комплекса NH пиразола с солью металла (например, $\text{MX}_2 \cdot (\text{III})$) — образование водородом NH дополнительной водородной связи. Таким образом, перевод алкилпиразольных оснований в твердую фазу или образование ими аддуктов с солями металлов приводит к близким по своей природе эффектам «замораживания» прототропной перегруппировки, что согласуется с аналогичными для твердого тела и аддукта механизмами формирования в первом случае



межмолекулярных ассоциатов, а во втором — внутримолекулярных связей посредством водородных мостиков.

Методом кросс-поляризации при вращении под магическим углом для обогащенного на 95% изотопом ^{15}N твердого 3,5-диметилпиразола получены [5] химические сдвиги азота при 233 К в пересчете к стандартной шкале: δ_{N} 279 м. д. для пиридинового атома $\text{N}_{(2)}$ и 205 м. д. для пиррольного атома

$N_{(1)}$, связанного с водородом. В настоящей работе получены в дейтероацетоне значения δ_N для азота пиразольного кольца в комплексе 3,5-диэтил-4-метилпиразола с дибромидом кадмия, равные 244 м. д. для $N_{(2)}$ и 195.5 м. д. — для $N_{(1)}$. Сопоставление этих величин с приведенными в работе [5] считаем правомерным, поскольку, по данным работы [6], инкременты алкильных заместителей при углеродных атомах пиразольного кольца в химических сдвигах пиразольных атомов азота малы (2...5 м. д.), а отличие соответствующих сдвигов в растворе и в твердом теле по порядку величины вряд ли больше, чем для ядер ^{13}C (по данным работы [4], до 2 м. д.). Такого же порядка влияние на сдвиги азота температуры и растворителя (см. выше).

Таким образом, приведенные химические сдвиги для атомов азота 3,5-диметилпиразола гомолога 3,5-диэтил-4-метилпиразола с точностью до $\pm 5...6$ м. д. можно принять за исходные, хотя они и полученные не для «свободного», а для водородно-связанного лиганда и в твердом ДМП. Из этого следует, что в книге Леви [7] (табл. 3.26) химический сдвиг атомов азота группы-NH в пиразоле ошибочно указан δ_N 245,5 в CDCl_3 и 199,4 м. д. — в метаноле. Очевидно (ср. также [7], табл. 3.28), что в работе [7] (табл. 3.26) приведены усредненные значения сдвигов $N_{(1)}$ и $N_{(2)}$.

Инкременты комплексообразования с дибромидом кадмия, по нашим оценкам, составляют 30...40 м. д. для атома $N_{(2)}$ (при отсчете от свободного лиганда инкремент имел бы скорее всего аналогичный знак, т. е. соответствовал бы возможно более значительному (!) сдвигу в сильное поле) и около 10 м. д. для NH. Для комплексов такого рода с солями парамагнетиков [1] значения изотропного парамагнитного сдвига при 300 К превышают значения инкрементов в химических сдвигах комплексообразования с диамагнитными металлами в 10^3 раз для $N_{(2)}$ и в 10^2 раз — для $N_{(1)}$.

Теперь можем попытаться сопоставить влияние разных факторов на прототропные перегруппировки. Речь шла об измерении и интерпретации химических сдвигов и других параметров ЯМР атома азота только для аддукта I. На этом примере видно, что замораживанию прототропных перегруппировок способствует не только (как показано в работах [4, 5]), «замерзание» или осаждение, т. е. переход к кристаллической форме вещества, но и в несколько меньшей степени образование аддуктов при температуре на 20 К ниже (как показано ранее [2, 3] и в настоящей работе). Что же общего между этими двумя процессами? Нам представляется, что общим является именно ассоциация молекул с образованием (закреплением) водородных связей. В твердом теле это самоассоциация, в аддукте — ассоциация с молекулой соли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР снимали на спектрометре AC-200 фирмы Bruker в дейтерохлороформе (выше 233 К) или в дейтероацетоне (при 233 К и ниже до 203 К). Преимуществом ацетона являются более низкая (на 30 К) температура плавления и меньшая вязкость (в 1,75 раза при комнатной температуре). ЯМР ^{14}N снимали на спектрометре Bruker MSL-300 в условиях усреднения сдвигов $N_{(1)}$ и $N_{(2)}$.

Авторы благодарны М. П. Филатовой за помощь в подготовке образцов, А. В. Игнатенко за участие в съемках ЯМР, Б. И. Уграку за полезные обсуждения и М. А. Федотову за съемки ЯМР ^{14}N .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кессених А. В., Атаев А., Плахутин Б. Н., Федотов М. А. // Химическая физика. — 1993. — Т. 12. — С. 1687.
2. Филатова М. П. Дис...канд. хим. наук. — М., 1986.

3. Рыков С. В., Кессених А. В., Филатова М. П., Иванов О. В., Виталина Е. Г., Зайцева Е. С. // Коорд. химия. — 1983. — Т. 9. — С. 1408.
4. Faure R., Vincent E.-J., Rousseau A., Claramunt R. M., Elguero J. // Can. J. Chem. — 1988. — Vol. 66. — P. 1141.
5. Smith J. A. S., Wehrle B., Aguilar-Parrilla F., Limbach H.-H., de la Concepcion Foces Foces M., Cano F. H., Elguero J., Baldu A., Pierrot M., Khurshid M. M. T., Lacombe-McDouall J. B. // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111. — P. 7304.
6. Уграк Б. И., Манаев Ю. А., Перевалов В. П., Шевелев С. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 11. — С. 2554.
7. Levy G. C., Lichter R. L. Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. — New York: J. Wiley, 1979. — 221 p.

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

Поступило в редакцию 02.06.97
После переработки 04.10.97

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913
e-mail: akes@ineos.ac.ru