



В исследованных растворах ( $C_{\text{ЭК, ДМЭК}} = 0,2 - 1 \text{ моль/л}$  и  $C_{\text{Ni-БСАИ}} = 0,04 \text{ моль/л}$ ) обнаружены парамагнитные сдвиги протонных сигналов ЭК и ДМЭК. Для ЭК ПМР гидроксильного протона и протона при тройной связи сдвигаются в сторону сильного поля, а линии протонов  $\text{CH}_2$ -группы — в сторону слабого поля. Одновременно с этим происходит уширение соответствующих линий (рис. 1а и б). При этом величины сдвигов и уширение для линии от гидроксильного протона больше, чем для линий от протонов  $\text{CH}_2$  и  $\equiv\text{CH}$  групп. Сдвиг линий  $\text{CH}_2$  групп по абсолютной величине больше сдвига линий  $\equiv\text{CH}$  групп. Эти данные указывают на образование парамагнитного комплекса между Ni-БСАИ (парамагнитный центр) и ацетиленовым спиртом (лиганд) [11, 12]. В случае ДМЭК парамагнитному сдвигу и уширению подвергается практически только линия от гидроксильного протона.

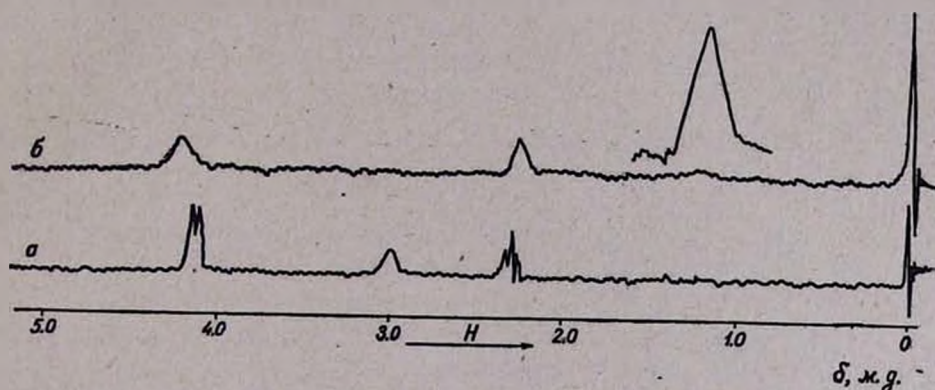


Рис. 1. Спектры ЯМР— $\text{H}^1$  раствора этинилкарбинола в присутствии хелата бис-*N*-бутилсалицилальдимината Ni (II) и без него: а —  $0,8 \text{ моль/л}$   $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$  в  $\text{CCl}_4$ , б — то же с добавкой  $0,04 \text{ моль/л}$  хелата. В спектре б широкая линия в сильном поле — сигнал от гидроксильного протона этинилкарбинола.

Для расчета констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на атомах водорода в молекуле лиганда (ЭК и ДМЭК) и константы комплексообразования пользовались уравнением [13—15].

$$\frac{\nu_0}{\delta} = -\frac{1}{\alpha a} \left( \frac{1}{K} + S \right)$$

где  $\nu_0$  — концентрация парамагнитного вещества,  $\delta$  — величина парамагнитного сдвига, м. д.;  $S$  — концентрация спирта (ЭК или ДМЭК), моль/л,  $K$  — константа комплексообразования,  $a$  — константа СТВ, э; при  $304^\circ\text{K}$ ,  $\alpha = 72,8$ .

Следует отметить, что оценочное значение константы комплексообразования, вычисленное в предположении, что концентрация хелата Ni-БСАИ равна концентрации парамагнитных центров, несколько раз превышает значение константы равновесия между диамагнитной и па-

парамагнитной формы хелата Ni-БСАИ [2]. С другой стороны, т. к. концентрация спирта во много раз (почти на два порядка) превышает концентрацию хелата Ni-БСАИ, то скорость образования комплекса будет значительно больше скорости обратной реакции превращения парамагнитной формы хелата Ni-БСАИ в диамагнитную. Поэтому можно полагать, что концентрация парамагнитных частиц ( $\mu_0$ ) практически равна концентрации исходного хелата.

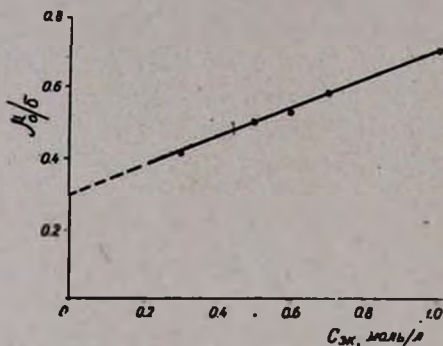
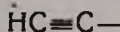


Рис. 2. Зависимость отношения  $\mu_0/\delta$  от концентрации этинилкарбинола в  $\text{CCl}_4$  для метиленовых протонов.

Получены зависимости  $\mu_0/\delta$  от концентрации спирта в  $\text{CCl}_4$ . В случае ЭК для метиленовых протонов эта зависимость линейна во всем концентрационном интервале ЭК, т. е. использованное уравнение применимо и при нашем допущении. Из графического анализа (рис. 2) определены константы СТВ на метиленовых протонах  $a_{\text{CH}}^{\text{H}} = +0,03$  э и константа комплексообразования  $K = 1,4$  л·моль $^{-1}$ . Для гидроксильного протона и протона при тройной связи зависимость  $\mu_0/\delta$  от  $S_{\text{ЭК}}$  имеет более сложный вид (изменение наклона кривой при изменении количества ЭК). Это можно объяснить изменением  $a_{\text{OH}}^{\text{H}}$  и  $a_{\text{CH}}^{\text{H}}$  в комплексе, связанным с образованием межмолекулярных ассоциатов [13], в данном случае как за счет водородных связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ , так и за счет образования  $\pi$ -комплексов  $\text{HC}\equiv\text{C}-$



Из анализа прямолинейного участка ( $S_{\text{ЭК}} > 0,5$  моль/л) получены следующие значения:  $a_{\text{OH}}^{\text{H}} = 0,8$  э и  $a_{\text{CH}}^{\text{H}} = -0,004$  э. Как было отмечено, для ДМЭК парамагнитному эффекту подвергается только линия от гидроксильного протона, для которой  $a_{\text{OH}}^{\text{H}} = -0,03$  э и величина комплексообразования  $K = 0,73$  л·моль $^{-1}$ . Расчет спиновых плотностей на атомах координированного ацетиленового спирта проводили по формуле [16]

$$\rho_i = \frac{2 \cdot S \cdot a_i}{508}$$

где  $S = 1$  для Ni-БСАИ.

Подставляя значения констант СТВ ( $a_i$ ) для гидроксильного, метиленового и метилового протонов, соответственно получаем

$$\rho_{\text{OH}}^{\text{H}} = -3 \cdot 10^{-3}; \quad \rho_{\text{CH}_2}^{\text{H}} = 0,1 \cdot 10^{-3}; \quad \rho_{\text{CH}}^{\text{H}} = -0,16 \cdot 10^{-4}$$

Из знаков констант СТВ и спиновых плотностей следует, что с орбиталей хелата Ni-БСАИ на протоны  $\text{CH}_2$  группы попадает положительная спиновая плотность, а на гидроксильный протон и протон при тройной связи—отрицательная. Эти данные указывают на то, что связь хелата Ni-БСАИ с ЭК и перенос спиновой плотности осуществляются по атому кислорода ЭК. Появление отрицательных спиновых плотностей на водородах OH и CH групп происходит по механизму  $\pi$ - $\sigma$  обменной поляризации [11].

Положительные величины  $a_{\text{CH}_2}^{\text{H}}$  и  $\rho_{\text{CH}_2}^{\text{H}}$  и сдвиг линии  $\text{CH}_2$  группы в сторону слабого поля обусловлены переносом положительной спиновой плотности из р-орбиты кислорода ЭК по механизму сверхсопряжения. На гидроксильном протоне ДМЭК отрицательная спиновая плотность, как и в случае ЭК, появляется по механизму  $\pi$ - $\sigma$  взаимодействия. Малое значение  $\rho_{\text{OH}}^{\text{H}}$  для ДМЭК в сравнении с ЭК, по-видимому, можно объяснить наличием двух метильных групп в молекуле ДМЭК, приводящих к стерическому затруднению переноса спиновой плотности из орбиталей хелата на р-орбиту кислорода ДМЭК.

Отсутствие парамагнитных сдвигов линий  $\equiv \text{CH}$  и  $-(\text{CH}_3)_2$  групп также объясняется присутствием двух метильных групп, которые пространственно затрудняют дальнейшее распределение спиновой плотности по  $\pi$ -системе ДМЭК.

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод о том, что делокализация спиновой плотности в молекуле лиганда, которая имеет место, в особенности, для ЭК, осуществляется по  $\pi$ -связям ЭК. Можно полагать, что комплексообразование протекает за счет перекрывания  $dz^2$  орбитали никеля хелата Ni-БСАИ с  $2p_z$  орбиталями атомов кислорода ( $d\pi$ — $p\pi$  взаимодействие) двух молекул спирта, координированных в аксиальном положении (образование октаэдрического комплекса).

Однако нельзя исключать и альтернативный механизм, а именно, перенос неспаренного электрона из орбиты кислорода хелата Ni-БСАИ [5] на р-орбиту кислорода спирта в результате образования межмолекулярной водородной связи между водородом лиганда спирта и кислородом хелата Ni-БСАИ ( $p\pi$ — $p\pi$  взаимодействие). Оба эти механизма в принципе объясняют наблюдаемые эффекты\*.

\* Авторы выражают благодарность сотрудникам ВНИИПолимер Чухаджану и Элбакян за предоставление хелата Ni(II).

ՆԻԿԵԼԻ (II) ԲԻՍ-Ն-ԲՈՒՏԻՏԻԼՍԱԿԻՑԻԼԱԼԴԻՄԻՆԱՏԻ  
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՑԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ ՄՄՈՒ ՄԵԹՈԴՈՎ

Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Կ. ԱՓՈՅԱՆ,  
Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ և Կ. Է. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

ՄՄՈՒ մեթոդով ուսումնասիրված է նիկելի (II) բիս-Ն-սալիցիլալդիմին-  
նային խելատի կոմպլեքսագոյացման էթինիլ- և դիմեթիլէթինիլկարբինոլի  
հետ:

Որոշված է գերնուրբ փոխազդեցության հաստատունը, սպինային խտու-  
թյունը լիգանդի ջրածնի ատոմների վրա և կոմպլեքսագոյացման հաստա-  
տունը:

NMR STUDY OF THE COMPLEX FORMATION OF bis(N-BUTYL-  
SALICYLALDIMINE) NICKEL (II) WITH ACETYLENIC ALCOHOLS

Sh. A. MARKARIAN, G. G. GRIGORIAN, A. K. APOYAN,  
A. V. MOUSHEGHIAN and K. E. KHACHATOURIAN

The complex formation of bis(N-butylsalicylaldimine) nickel (II) with ethynyl and demethylethynyl carbinols has been studied by the high resolution NMR—H<sup>1</sup> method. The paramagnetic shifts of PMR signals of acetylenic alcohols (ligand) and then the values of the hyperfine interaction constants and spin-densities have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. H. Holm, A. Shamlathan, Inorg. Chem., 2, 181 (1963).
2. R. H. Holm, A. Chakravorty, G. O. Dudek, J. Amer. Chem. Soc., 85, 821 (1963).
3. R. H. Holm, A. Chakravorty, G. O. Dudek, J. Amer. Chem. Soc., 86, 379 (1964).
4. A. Chakravorty, R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3999 (1964).
5. E. A. Lalancette, D. R. Eaton, R. E. Benson, W. D. Phillips, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3968 (1962).
6. L. Sacconi, P. Paoletti, J. Am. Chem. Soc., 79, 4062 (1967).
7. A. Syamal, J. Indian Chem. Soc., 4, 451 (1966).
8. R. H. Holm, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 82, 2979 (1966).
9. L. Sacconi, M. Cimpolini, J. Am. Chem. Soc., 82, 815 (1966).
10. F. A. Cotton, Inorg. Chem., 8, 1611 (1969).
11. Д. Р. Итон, В. Д. Филлипс, Ж. структ. химии, 9, 153 (1968).
12. Х. И. Келлер, К. Э. Шварцманс, Усп. хим., 42, 131 (1973).
13. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 310.
14. Р. В. Свистыч, А. Л. Бучаченко, О. П. Яблонский, А. А. Петухов, В. А. Беляев, А. К. Кобяков, Кн. п кат., 15, 1300 (1974).
15. Р. В. Свистыч, А. Л. Бучаченко, О. П. Яблонский, Н. Н. Ржевская, В. А. Беляев, А. А. Петухов, Кн. п кат., 17, 73 (1976).
16. А. Т. Пилипенко, Н. В. Мелишкова, А. Л. Розенфельд, ЖНХ, 18, 2642 (1973).