

УДК 546.28+543.422.25

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $^{15}\text{N} - \text{X}$ ($\text{X} = ^{29}\text{Si}$, ^{73}Ge , $^{117/119}\text{Sn}$, ^{207}Pb) В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ IV ГРУППЫ

Купце Э. Л., Лукевиц Э.

Обобщены данные о константах спин-спинового взаимодействия $^{15}\text{N} - \text{X}$ и их связи со строением элементоорганических соединений IV группы. Приведены химические сдвиги ^{15}N и X. Коротко рассмотрены экспериментальные и теоретические аспекты спин-спинового взаимодействия. Показано, что появившиеся недавно возможности измерения данных констант при естественном содержании изотопов, а также их чувствительности к природе химической связи N—X и различным аспектам электронного и пространственного строения молекул открывают новые перспективы в структурных исследованиях азотсодержащих элементоорганических соединений IV группы.

Библиография — 80 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1777
II. Основы теории	1778
III. Экспериментальные аспекты	1780
IV. Кремний-29	1783
V. Германий-73	1793
VI. Олово-117 и -119	1793
VII. Свинец-207	1796
VIII. Заключение	1797

I. ВВЕДЕНИЕ

Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) являются ценным источником информации о пространственном и электронном строении молекул [1—4]. Практически все элементы IV группы (за исключением германия) имеют природные изотопы со спином $I = 1/2$ (табл. 1). Это создает благоприятные условия для изучения КССВ с участием этих ядер X и предоставляет уникальную возможность проследить за периодичностью изменений КССВ у элементов IV группы.

До недавнего времени КССВ $^{15}\text{N} - \text{X}$ ($\text{X} = ^{29}\text{Si}$, $^{117/119}\text{Sn}$, ^{207}Pb) были измерены лишь в отдельных соединениях. Одной из причин этого является чрезвычайно низкое природное содержание молекул с двумя магнитно активными изотопами — ^{15}N и X. Поэтому все данные на раннем этапе исследований были получены для изотопно обогащенных образцов, что требовало значительных затрат времени и средств для синтеза меченых соединений. Тем не менее, первые же исследования показали, что КССВ $^{15}\text{N} - \text{X}$ (J_{NX}) можно успешно применять в структурных исследованиях.

ЯМР-параметры ядер азота и элементов IVA группы [16]

Ядро	Природное содержание, %	Спин	$\gamma \cdot 10^{-7}$	$ \Psi_{ns}(0) ^2$, а. е. [66]	Чувствительность * $\times 10^3$
^{13}C	1,10	$1/2$	6,7263	2,772	15,90
^{14}N	99,63	1	1,9331	4,775	1,01
^{15}N	0,37	$1/2$	-2,7116	4,775	1,04
^{29}Si	4,70	$1/2$	-5,3146	3,811	7,84
^{73}Ge	7,76	$9/2$	-0,9331	9,543	1,40
^{117}Sn	7,61	$1/2$	-9,5319	12,680	45,20
^{119}Sn	8,58	$1/2$	-9,9756	12,680	51,80
^{207}Pb	22,60	$1/2$	5,5797	20,53	9,13

* Относительно протонов для одинакового числа ядер при постоянном поле B_0 .

Константы спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{13}C изучены гораздо более подробно, чем константы с участием других элементов этой группы, что, несомненно, обусловлено той важной ролью, которую связь N—C играет в биоорганической химии. Константы спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{13}C детально рассмотрены в обзорах [5—7] и поэтому в настоящей работе рассматриваться не будут. К тому же, химия соединений остальных элементов IV группы существенно отличается от химии углерода. Например, такие соединения характеризуются более высокой склонностью к образованию координационных связей и меньшей стабильностью в случае непредельных соединений. Соответственно различаются и области исследования КССВ, а их сравнение не всегда возможно. Тем не менее, основные выводы и закономерности, обнаруженные при изучении КССВ ^{15}N — ^{13}C , указывают на наиболее перспективные направления исследований. Так, популярность и успех эмпирических соотношений между КССВ ^{15}N — ^{13}C ($^1J_{\text{NC}}$) и различными структурными параметрами, такими как гибридизация атомов N и C (соотношение Бинша [8])

$$80^1J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C}) = \alpha_N^2 \alpha_C^2 \quad (1)$$

(где α — s-характер локализованных гибридных связей в %), пирамидальность атома азота [7, 9], заряды на атомах и др. свидетельствуют о целесообразности такого рода исследований.

С появлением сверхпроводящих магнитов и разработкой методов повышения чувствительности ЯМР тяжелых ядер за счет переноса поляризации от протонов, измерение КССВ ^{15}N —X стало возможным при естественном содержании изотопов. К настоящему времени накопилось такое количество экспериментальных данных, что требуется их систематизация и обобщение. Данная работа является первой попыткой в этом направлении. Наряду с КССВ нами приведены также химические сдвиги (ХС) ядер ^{15}N (относительно MeNO_2) и X (относительно Me_4X), так как это обычно позволяет проводить более надежную интерпретацию пока мало изученных КССВ. Мы надеемся, что наша работа будет способствовать расширению области исследований КССВ ^{15}N —X и облегчит интерпретацию новых данных.

II. ОСНОВЫ ТЕОРИИ

Согласно теории Ремзи [10], спин-спиновое взаимодействие в жидкости можно рассматривать как результат вклада трех составляющих: спин-орбитальной (СО), спин-дипольной (СД) и ферми-контактной (ФК). Спин-орбитальное взаимодействие также можно разделить на две составляющие — диамагнитную (ОД) и парамагнитную (ОП). Обычно вклад СО- и СД-составляющих относительно небольшой и имеет тенденцию к уменьшению с понижением степени π -связывания между атомами взаимодействующих ядер [11]. Если взаимодействующие ядра

не связаны кратной химической связью, то величину КССВ, как правило, определяет ФК-взаимодействие. Это существенно упрощает интерпретацию экспериментальных данных в рамках аналитических соотношений, полученных из квантовохимической теории спин-спинового взаимодействия.

Величина наблюдаемых КССВ ${}^1J_{NX}$ существенно зависит от гироманнитных соотношений (γ) ядер N и X. Чтобы исключить из рассмотрения индивидуальные свойства ядер, вводят понятие о приведенной КССВ (1K), которая зависит только от электронного окружения ядер:

$${}^1K_{NX} = 4\pi^2 {}^1J_{NX} / h\gamma_N\gamma_X. \quad (2)$$

Согласно Поплу и Сентри [12] в приближении теории МО ЛКАО вклад ФК-взаимодействия описывает уравнение (3):

$${}^1K_{NX}^{\text{ФК}} = - \frac{16e^2\hbar^2}{9M_p^2c^2} |\psi_N(0)|^2 |\psi_X(0)|^2 \cdot \sum_i^{\text{зан}} \sum_j^{\text{не зан}} ({}^3\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \cdot c_{isN} c_{jsN} c_{isX} c_{jsX}, \quad (3)$$

где $|\psi_N(0)|^2$ и $|\psi_X(0)|^2$ — плотности валентных s -электронов на ядрах N и X, ${}^3\Delta E_{i \rightarrow j}$ — энергия возбуждения электронных переходов, c_{is} и c_{js} — коэффициенты ЛКАО s -орбиталей атомов N и X, а остальные константы имеют свои обычные значения. В расширенном методе Хьюкеля ${}^3\Delta E_{i \rightarrow j} = e_j - e_i$ (e_i и e_j — энергии занятых и незанятых орбиталей соответственно), что позволяет упростить уравнение (3):

$${}^1K_{NX}^{\text{ФК}} = - \frac{4e^2\hbar^2}{9M_p^2c^2} |\psi_N(0)|^2 |\psi_X(0)|^2 \pi_{NX}, \quad (4)$$

$$\pi_{NX} = 4 \sum_i^{\text{зан}} \sum_j^{\text{незан}} (e_i - e_j)^{-1} c_{isN} c_{jsN} c_{isX} c_{jsX}, \quad (5)$$

где π_{NX} — взаимная поляризуемость s -орбиталей атомов N и X.

В приближении средней энергии возбуждения (ΔE) вклад ФК-взаимодействия можно представить уравнением (6), отражающим взаимосвязь между ${}^1K_{NX}$ и s -порядком связи N—X (P_{sNX})

$${}^1K_{NX}^{\text{ФК}} = \frac{4e^2\hbar^2}{9M_p^2c^2} |\psi_N(0)|^2 |\psi_X(0)|^2 P_{sNX}^2 / \Delta E. \quad (6)$$

Часто используют также модификацию этого уравнения в рамках теории валентных связей (7), употребляя понятие об s -характере локализованных гибридных связей [см., например, соотношение (1)].

$${}^1K_{NX}^{\text{ФК}} = \frac{4e^2\hbar^2}{9M_p^2c^2} \alpha_N^2 \alpha_X^2 |\psi_N(0)|^2 |\psi_X(0)|^2 / \Delta E. \quad (7)$$

При интерпретации КССВ обычно предполагают, что величины $|\psi_X(0)|^2$ и $|\psi_N(0)|^2$ являются постоянными (в действительности они зависят от величины заряда на атоме). Это позволяет объяснить наблюдаемые изменения КССВ различием природы химической связи.

Уравнения (6) и (7), основанные на ΔE -приближении, предполагают только положительные вклады ФК-взаимодействия в КССВ. На самом деле, часто наблюдаются отрицательные значения 1K , особенно для ядер V—VII групп. Это связано с тем, что ΔE -приближение не всегда справедливо.

Джеймсон и Гутовский [11] показали, что величины 1K подчиняются законам периодичности и предложили модель для предсказания знака 1K для ядер любых элементов Периодической системы. Согласно этой модели, ядра, участвующие в спин-спиновом взаимодействии, можно разделить на три типа:

А. Элементы, обладающие открытой s -оболочкой в основной конфигурации. s -Орбитали непосредственно участвуют в образовании химической связи (I группа Периодической системы).

Б. Элементы, обладающие открытыми *s*-оболочками в доступной конфигурации. Участие валентных *s*-орбиталей в образовании химической связи возможно в результате смешивания этих конфигураций с основными конфигурациями (II—IV группы).

В. Элементы, не обладающие открытыми *s*-оболочками. В этом случае *s*-электроны не участвуют в образовании химической связи (VI и VII группы) и спин-спиновое взаимодействие происходит в основном по механизму поляризации внешних *s*-оболочек, что приводит к отрицательному знаку ФК-взаимодействия.

Для элементов IV группы валентные *s*- и *p*-электроны имеют достаточно близкие энергии и, следовательно, в результате их смешивания *s*-электроны становятся доступными для образования химической связи. По этой причине элементы X следует отнести к типу Б. Однако с ростом радиуса атомов X их поляризуемость сильно увеличивается. Это может привести к увеличению отрицательного вклада поляризации внутренних *s*-оболочек и, следовательно, к более отрицательным значениям ${}^1K_{NX}$.

В случае соединений двухвалентного X в образовании химической связи участвуют в основном *p*-электроны и свойства валентных *s*-электронов напоминают свойства закрытых *s*-оболочек, что позволяет их отнести к типу В.

Элементы V группы Джеймсон и Гутовский относят к промежуточному между типами Б и В. Атом азота (III) имеет неподеленную электронную пару (НЭП), и различие энергии валентных *2s*- и *2p*-электронов относительно велико. По этой причине использование ΔE -приближения, в общем случае, не надежно. Тем не менее наблюдение корреляции между ${}^1J_{NC}$ и *s*-характером связи N—C для соединений углерода свидетельствует, что в данном случае ΔE -приближение справедливо.

Уравнения, описывающие спин-спиновое взаимодействие в жидкостях, были выведены для случая неполярной ковалентной связи. Аналогичных уравнений, описывающих КССВ через координационную связь, в настоящее время не существует. Поэтому при интерпретации КССВ через координационную связь обычно предполагают, что уравнения, полученные для ФК-взаимодействия, справедливы для ковалентной составляющей координационной связи. При этом имеется в виду уравнение (8), описывающее природу координационной связи в рамках теории валентных связей [13]

$$\psi_{N \rightarrow X} = \psi_{NX} + \lambda \psi_{N+X-}, \quad (8)$$

где λ — коэффициент. Однако не вполне ясным представляется вопрос о том, каким образом происходит это взаимодействие и как предсказать знак 1K . Координационная связь не рассмотрена также в модели Джеймсон и Гутовского [11]. Некоторые соображения по этому поводу можно получить из рассмотрения этими авторами ионной связи. В частности, показано [11], что для ионных связей возможен небольшой положительный вклад в составляющую ФК-взаимодействия. Перекрывание заполненных *s*- и *p*-орбиталей с вакантными *d*-орбиталями металла, а также любое их смешивание (ковалентность) тоже дают положительный вклад в спиновую плотность на ядрах X. Следовательно, в случае координационной связи (по крайней мере при σ -связывании) ФК-взаимодействие должно вносить положительный вклад в КССВ.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ

1. Спин-спиновое взаимодействие ${}^{14}\text{N} - \text{X}$

Константы спин-спинового взаимодействия ${}^{14}\text{N}-\text{X}$ непосредственно удается наблюдать относительно редко вследствие эффективной релаксации ядер ${}^{14}\text{N}$ по квадрупольному механизму. В спектрах ядер X при этом наблюдается слияние компонентов мультиплета вследствие скалярной релаксации второго вида [14, 15].

В принципе, КССВ ${}^{14}\text{N}-\text{X}$ можно определить, анализируя форму линий спектров ядер X. Пренебрегая естественной шириной сигнала, фор-

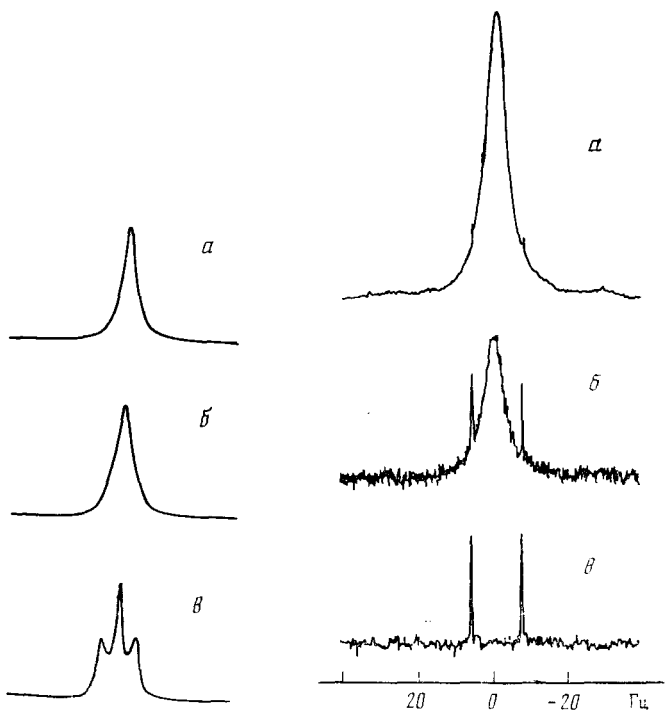


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость формы линии в спектрах ядер X от величины константы спин-спинового взаимодействия $^1J(^{14}\text{N}-\text{X})$ при постоянном времени релаксации ядер ^{14}N ($T_{qN} = 1,6$ мс). Спектры рассчитаны с использованием уравнения (9). а — $J = 50$ Гц, б — $J = 200$ Гц

Рис. 2. Сателлиты ^{15}N в спектрах ЯМР ^{29}Si гексаметилдисилазана. Спектры получены методами INEPT (а), DEPT (б) и INEPT + спин-эхо Хана (в). Рабочая частота 71,55 МГц, температура 303 К, число накоплений 16 (а и б) и 64 (в) [22]

му линии в аналитическом виде можно описать с помощью уравнения (9):

$$I(x) = \frac{2\eta}{\pi J} \frac{45 + \eta^2(5x^2 + 1)}{225x^2 + \eta^2(34x^4 - 2x^2 + 4) + \eta^4(x^6 - 2x^4 + x^2)}. \quad (9)$$

Здесь $x = \Delta\nu/J$, где $\Delta\nu = \Delta\omega/2\pi$; $\eta = 10\pi T_{qN}J$, где T_{qN} — время квадрупольной релаксации. Описание формы линии с учетом естественной ширины сигнала более сложно. Подробно этот вопрос изложен в [15]. Из уравнения (9) следует, что форму линии в спектрах ядер X определяет величина безразмерного параметра η .

Время квадрупольной релаксации ядер ^{14}N легко определить по спектру ^{14}N , используя соотношения: $T_2 \approx 1/\pi\Delta\nu_{1/2}$ и $T_{qN} \approx T_2$, где $\Delta\nu_{1/2}$ — ширина сигнала на полувысоте.

Непосредственно КССВ $^{14}\text{N}-\text{X}$ в спектрах ядер X можно наблюдать в том случае, если $\eta \geq 10$. Более наглядным критерием является соотношение $J \geq \Delta\nu_{1/2}(^{14}\text{N})$, если полуширина линии в спектрах ^{14}N не превышает величину КССВ $^{14}\text{N}-\text{X}$. Следовательно, вероятность непосредственного наблюдения этих КССВ увеличивается с ростом величины $^1J_{\text{NX}}$ (рис. 1). По этой причине КССВ $^{14}\text{N}-\text{X}$ для тяжелых ядер $^{117/119}\text{Sn}$ и ^{207}Pb наблюдаются более часто нежели для ядер ^{29}Si .

С другой стороны, $\Delta\nu_{1/2}(^{14}\text{N})$ уменьшается (T_{qN} и η увеличиваются) с ростом симметрии распределения заряда вокруг ядер ^{14}N . Относительно длинные времена T_{qN} обычно имеют молекулы с тетраэдрической или линейной конфигурацией атома азота, а также квазилинейные молекулы (изоцианаты, изотиоцианаты) при наличии быстрого (в шкале времени ЯМР) обмена. В некоторых случаях это позволяет измерить КССВ $^{14}\text{N}-\text{X}$ по сателлитам ядер X в спектрах ^{14}N .

Однако непосредственно КССВ $^{14}\text{N}-\text{X}$ наблюдаются относительно редко. К тому же точность непосредственно измеренных КССВ $^{14}\text{N}-\text{X}$ существенно зависит от величины η , так как расстояние между компонентами мультиплета в спектрах ядер X (но не ^{14}N) уменьшается с уменьшением η . По этим причинам предпочтение обычно отдается изучению КССВ $^{15}\text{N}-\text{X}$.

2. Спин-спиновое взаимодействие $^{15}\text{N}-\text{X}$

Вследствие чрезвычайно низкого естественного содержания изотопа ^{15}N константы спин-спинового взаимодействия $^{15}\text{N}-\text{X}$ первоначально измерялись для обогащенных образцов. В этом случае точное измерение КССВ $^{15}\text{N}-\text{X}$ не представляет проблем, если ядра ^{15}N и X образуют спектр первого порядка. К тому же имеется возможность определить знак 1K .

Высокая чувствительность современных спектрометров ЯМР позволяет измерять КССВ $^{15}\text{N}-\text{X}$ при естественном содержании изотопов. Это возможно двумя способами: по сателлитам ядер X в спектрах ^{15}N и по сателлитам ядер ^{15}N в спектрах ядер X . В большинстве работ измерения КССВ $^{15}\text{N}-\text{X}$ проведены в спектрах ^{15}N , поскольку сателлиты в этом случае более интенсивны. Следует отметить, что чувствительность измерений в данном случае ограничивается низким природным содержанием обоих изотопов. В этом отношении высота сателлитов не имеет определяющего значения. Однако, с точки зрения ограничений, связанных с динамическим диапазоном спектрометра [16], использование ЯМР ^{15}N является более предпочтительным (см. обзоры по ЯМР ^{15}N [5, 7, 17, 18]).

Интенсивность полезного сигнала при измерении КССВ $^{15}\text{N}-\text{X}$, в первую очередь, зависит от ЯМР-чувствительности наблюдаемых ядер (см. табл. 1). Существенное значение имеет также ряд других факторов — величина ядерного эффекта Оверхаузера, время релаксации ядер, степень увеличения интенсивности сигнала при использовании методов переноса поляризации от протонов (INEPT, DEPT и др. [19, 20]). Поскольку ЯМР-чувствительность ядер X во всех случаях значительно выше нежели ^{15}N , то в принципе КССВ $^{15}\text{N}-\text{X}$ более выгодно измерять в спектрах ядер X .

Нами было показано [21], что детектирование сателлитов ^{15}N в спектрах ЯМР ^{29}Si существенно облегчает уширение центральной линии и сателлитов ^{13}C за счет спин-спинового взаимодействия $^{14}\text{N}-\text{X}$ и релаксации второго вида (рис. 2, а). Используя перенос поляризации от протонов, обычно удается измерить КССВ $^{15}\text{N}-^{29}\text{Si}$ в спектрах ЯМР ^{29}Si уже после нескольких накоплений. Показано [22], что метод DEPT является более предпочтительным по сравнению с INEPT, так как значительно уменьшает интенсивность центральной линии и сателлитов ^{18}C (рис. 2, б). Различие времен релаксации центрального сигнала и сателлитов ^{15}N можно использовать для полного подавления центральной линии [22] (рис. 2, в). Если к атому кремния присоединено несколько атомов азота, то сателлиты ^{15}N также уширены из-за квадрупольной релаксации в фрагментах $^{14}\text{N}-^{29}\text{Si}-^{15}\text{N}$. В этом случае КССВ $^{15}\text{N}-^{29}\text{Si}$ более целесообразно измерять в спектрах ^{15}N .

Наблюдение сателлитов ^{15}N в спектрах ЯМР $^{117/119}\text{Sn}$ и ^{207}Pb затруднено [23]. Это, по-видимому, связано с тем, что данные ядра имеют относительно короткие времена релаксации [24, 25]. По этой причине различие ширины центральной линии и сателлитов ^{15}N менее выражено, что приводит к их слиянию из-за низкой интенсивности последних.

В случае протонированного атома азота сателлиты ядер X в спектрах ЯМР ^{15}N можно наблюдать после 1—2 ч накопления [23, 26], используя обычные методы переноса поляризации (INEPT, DEPT и др. [19, 20]), если не происходит быстрый внутри- или межмолекулярный обмен NH-протонами. Показано [23, 27], что в случае непротонированного атома азота также можно использовать метод INEPT, предпола-

гая, что дальние КССВ ^{15}N — ^1H имеют величину 1—2,5 Гц. Наилучшие результаты были достигнуты, предполагая, что $J_{\text{NH}}=2,5$ Гц для NAlk- ; 1,5 или 2 Гц для $\text{Me}_3\text{SnN-}$ и 1 или 1,5 Гц для $\text{Me}_3\text{SiN-}$ групп [23]. В этом случае для измерения КССВ ^{15}N — X ($\text{X}=\text{}^{29}\text{Si}$, $^{117/119}\text{Sn}$) потребовалось 6—12 ч накопления. Обнаружено [27], что основная последовательность INEPT (без подавления спин-спинового взаимодействия с протонами) является наиболее подходящей, так как использование рефокусировки (или более длительной последовательности DEPT) при столь малых значениях КССВ ^{15}N — ^1H приводит к значительному уменьшению интенсивности сигнала из-за релаксационных эффектов.

IV. КРЕМНИЙ-29

1. Взаимодействие через ковалентную связь

а) Силазаны

Исторически КССВ ^{15}N — ^{29}Si впервые были измерены для обогащенных изотопом ^{15}N соединений (I) и (II) [28, 29]. При этом было установлено, что $^1K_{\text{NSi}} > 0$. В течение последующих десяти лет данные КССВ практически не измерялись. Систематические исследования КССВ ^{15}N — ^{29}Si начали проводиться с 1983 г. [30] после появления методик переноса поляризации, позволяющих проводить измерения при естественном содержании изотопов.

Найдено, что КССВ ^{15}N — ^{29}Si в силазанах (I)—(XVIII) увеличиваются с ростом электроотрицательности (ЭО) заместителей у атома Si в ряду $\text{H} < \text{Me} < \text{Cl} < \text{NR}$, OR (табл. 2) [31]. Аналогичная тенденция на-

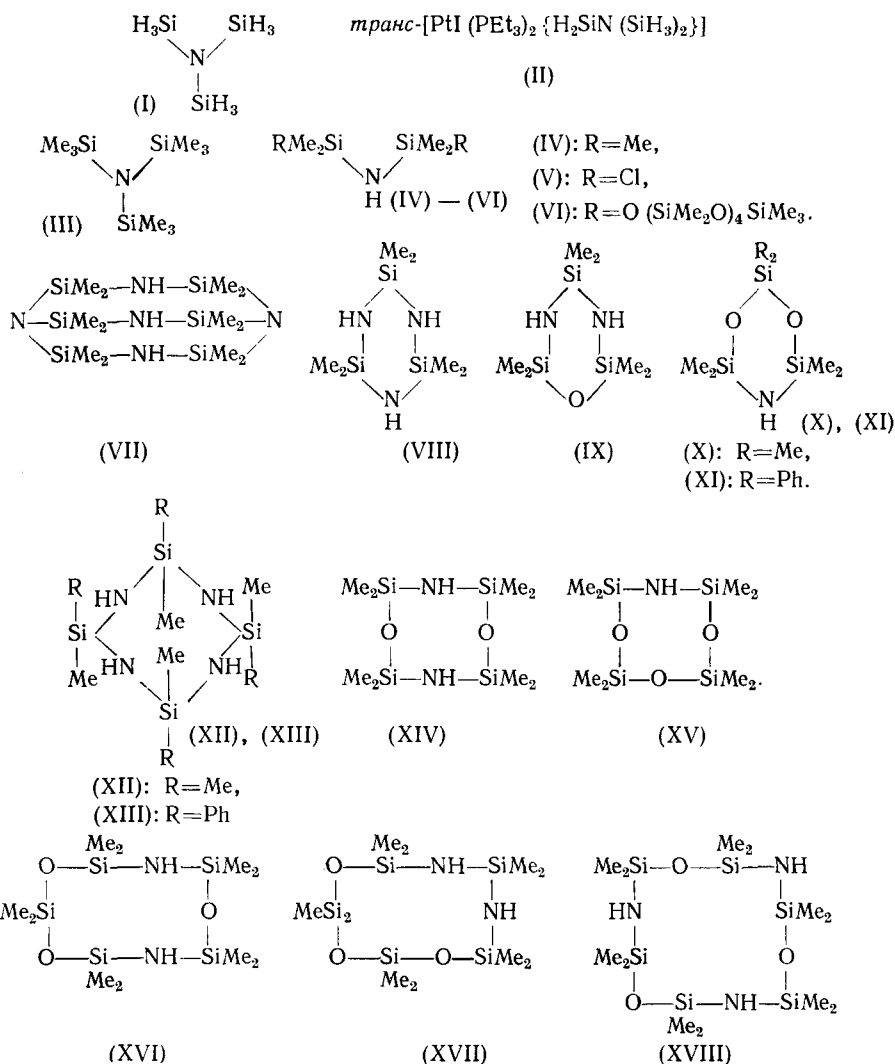
Таблица 2

Константы спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{29}Si в силазанах (I)—(XVIII)
(растворитель — CDCl_3) [31]

Соединение	$^1J_{\text{SiN}}$, Гц	δ (^{15}N), м. д.	δ (^{29}Si), м. д.
(I)	6 [28]	—	—39,9
(II)	12* [29]	—	—64,3 (SiH_2), —41,4 (SiH_3)
(III)	7,6 [23]	—342,0	—
(IV)	13,4	—354,2	2,1
(V)	14,4	—334,3	13,3
(VI)	17,4	—335,7	—11,9
(VII)	14,3 (NSi_2), 9,8 (NSi_3) [47]	—	—6,8 [47]
(VIII)	15,4	—347,3	—4,6
(IX)	15,8	—345,4	—4,0 (NSiN)
	15,8	—	—4,3 (NSiO)
(X)	15,5	—342,9	—3,4
(XI)	15,7	—341,9	—1,2
(XII)	16,9	—341,7	—8,2
(XIII)	17,4 [47]	—345,8 [47]	—15,5 [47]
(XIV)	15,9	—334,9	—11,3
(XV)	15,9	—334,9	—10,9
(XVI)	17,1	—335,1	—12,6
	17,3	—	—13,2
(XVII)	17,7	—336,7	—8,3 (NSiN)
	17,7	—	—12,6 (NSiO)
(XVIII)	17,2	—334,8	—12,3

* Не указано, какому из двух неэквивалентных атомов кремния соответствует КССВ 12 Гц.

блюдается также для заместителей у атома азота. Так, при замещении силильной группы на более электроотрицательный атом водорода КССВ ^{15}N — ^{29}Si увеличивается. На этом основании предположено, что в силазанах (I)—(XVIII) $^1K_{\text{NSi}} > 0$. Однако при наличии сильно электроположительных заместителей у атома азота (например, Li) можно ожидать отрицательных значений $^1K_{\text{NSi}}$ [22].



В циклосилазанах и циклосилоксазанах КССВ ^{15}N — ^{29}Si практически одинаковы для фрагментов N—Si—N и N—Si—O , в то время как КССВ ^{29}Si — ^{13}C существенно различаются (63 ± 1 Гц и 69 ± 1 Гц соответственно). Это объяснено на основании правил Бэнта [32] более существенным изменением s -характера связей атома Si с наиболее электроположительными заместителями, т. е. Si—C.



Тенденция к уменьшению $^1J_{\text{NSi}}$ при переходе к циклам меньшего размера объяснена повышением полярности связей N—Si (уменьшением $d_\pi - p_\pi$ -сопряжения), что хорошо согласуется с выводами, полученными из химических сдвигов атомов ^{15}N и ^{29}Si . Уменьшение валентного угла Si—N—Si в циклах меньшего размера приводит к понижению s -характера связей N—Si, а следовательно, и к соответствующему уменьшению $^1J_{\text{NSi}}$.

б) Силиламины

Для силиламинов по сравнению с силазанами (см. табл. 2) наблюдаются более высокие значения КССВ ^{15}N — ^{29}Si (табл. 3). Это связано с увеличением ЭО заместителей у атома азота в ряду $\text{SiMe}_3 < \text{H} < \text{Alk}$.

Константы спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{29}Si систематически увеличиваются с ростом ЭО заместителей у атома Si в последовательности $\text{Me} < \text{Ph} < \text{NR} < \text{OR}$ [22, 26]. Следовательно, в данном ряду соединений $^1K_{\text{NSi}} > 0$. Аналогичный вывод получен из сравнения КССВ $^1J_{\text{NSi}}$ и $^1J_{\text{PSi}}$ для изоструктурных соединений азота(III) и фосфора(III) [22], которое обнаружило противоположную зависимость этих КССВ от ЭО

Константы спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{29}Si в силиламинах, силиламидах, азасилатранах и других соединениях с ковалентной связью N—Si (растворитель — CDCl_3) [21, 22, 26, 42, 43]

Соединение	Химическая формула	$^1J_{\text{NSi}}$, Гц	$\delta(^{15}\text{N})$, м. д.	$\delta(^{29}\text{Si})$, м. д.
(XX)	$n\text{-PrHNSiMe}_3$	17,1	—	2,6
(XXI)	изо-PrHNSiMe_3	17,0	—	0,9
(XXII)	mpem-BuHNSiMe_3	17,2	—323,9	—2,3
(XXIII)	PhHNSiMe_3	15,7	—314,9	1,7
(XXIV)	$\text{Et}_2\text{NSiMe}_3$	19,2	—	3,8
(XXV)	$\text{Pr}_2\text{NSiMe}_3$	19,7	—	3,9
(XXVI)	$(\text{CH}_2)_6\text{NSiMe}_3$	19,6	—	3,5
(XXVII)	$(\text{CH}_2)_5\text{NSiMe}_3$	17,8	—	3,9
(XXVIII)	$(\text{CH}_2)_4\text{NSiMe}_3$	16,5	—	2,5
(XXIX)	$(\text{CH}_2)_3\text{NSiMe}_3$	13,6	—	1,8
(XXX)	$(\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3$	<5	—	14,1
(XXXI)	PhHNSiHMe_2	16,4	—320,4	—
(XXXII)	$\text{mpem-BuHNSiMe}_2\text{Ph}$	18,8	—325,7	—9,6
(XXXIII)	$\text{PhHNSiMe}_2\text{Ph}$	17,3	—317,7	—5,8
(XXXIV)	mpem-BuHNSiMePh_2	19,8	—327,3	—15,4
(XXXV)	PhHNSiMePh_2	18,3	—319,5	—11,8
(XXXVI)	$(\text{PrHN})_2\text{SiMe}_2$	21,5	—351,0	—8,1
(XXXVII)	$(\text{mpem-BuHN})_2\text{SiMe}_2$	20,8	—317,4	—16,9
(XXXVIII)	$(\text{PhHN})_2\text{SiMe}_2$	19,9	—312,7	—12,8
(XXXIX)	PrHNSi(OEt)Me_2	21,8	—348,9	—4,8
(XL)	$\text{mpem-BuHNSi(OEt)Me}_2$	21,5	—317,6	—
(XLI)	PhHNSi(OEt)Me_2	19,9	—310,8	—5,1
(XLII)	$\text{Pr}_2\text{NSi(OEt)Me}_2$	23,8	—	—3,4
(XLIII)	$(\text{PrHN})_3\text{SiMe}$	25,8	—351,6	—23,3
(XLIV)	$(\text{PrHN})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	27,0	—353,6	—36,4
(XLV)	$(\text{PrHN})_3\text{SiPh}$	27,4	—353,5	—33,0
(XLVI)	$(\text{PhHN})_3\text{SiMe}$	25,4	—313,1	—29,5
(XLVII)	$(\text{PhHN})_2\text{Si(OEt)Me}$	27,3	—313,5	—30,1
(XLVIII)	$\text{mpem-BuHNSi(OEt)}_2\text{Me}$	30,9	—321,5	—
(XLIX)	$\text{PhHNSi(OEt)}_2\text{Me}$	29,0	—314,4	—34,2
(L)	$\text{PhSi(} \overline{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$	27,7	—	—48,9
(LI)	Si(NHPr)_4	31,7	—354,4	—40,6
(LII)	$(\text{mpem-BuHN})_2\text{Si(OEt)}_2$	39,8	—324,9	—
(LIII)	$(\text{PhHN})_2\text{Si(OEt)}_2$	40,1	—319,2	—63,0
(LIV)	$\text{mpem-BuHNSi(OEt)}_3$	44,6	—330,4	—
(LV)	PhHNSi(OEt)_3	43,9	—322,3	—71,6
		43,7* ¹	—321,5* ¹	—
		43,2* ²	—320,7* ²	—
(LVI)	$\text{Et}_2\text{NSi(OEt)}_3$	47,6	—349,9	—69,2
(LVII)	HC(O)NMeSiMe_3	12,7	—	—
(LVIII)	MeC(O)NHSiMe_3	13,4	—	5,3
(LIX)	$\text{O}=\text{C}-\text{NHSiMe}_3$ 	R=H 12,0	—281,3	7,1
(LX)		R=SiMe ₃ 12,8	—280,1	6,4
(LXI)	$(n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)\text{NHSiMe}_3$	см. * ³	—283,1	9,7
(LXII)	$(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{CO}$	см. * ³	—	1,8
(LXIII)	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{O}$	14,5	—	3,9
(LXIV)	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{S}$	12,2* ⁴	—265,3	5,3
(LXV)	$\text{Si(N}=\text{C}=\text{S)}_4$	(32,5)* ⁵	(—237,2)* ⁶	—
(LXVI)	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{N}=\text{N}$	<5	—	15,8
(LXVII)	$\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{NH)}_3\text{SiMe}$	25,3	—352,8	—68,3
(LXVIII)	$\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{NH)}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	25,8	—354,0	—79,2
(LXIX)	$\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{NH)}_3\text{SiPh}$	26,5	—354,1	—77,2

*¹ Растворитель — C_6D_{12} .*² Растворитель — $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.*³ $^1J_{\text{NSi}}$ не наблюдается ввиду быстрого межмолекулярного обмена Me_3Si -группами;*⁴ $^1J(^{14}\text{N}-^{29}\text{Si})=8,4$ Гц;*⁵ Рассчитано по $^1J(^{14}\text{N}-^{29}\text{Si})=23,2$ Гц умножением на $\gamma(^{15}\text{N})/\gamma(^{14}\text{N})$;*⁶ Приведен химический сдвиг $\delta^{14}\text{N}$.

заместителей. Поскольку известно, что ${}^1K_{\text{PSi}} < 0$ [33, 34], то из сказанного выше следует, что ${}^1K_{\text{NSi}} > 0$.

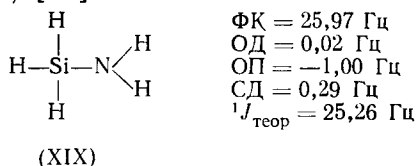
В силиламинах обнаружено симбатное изменение КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{29}\text{Si}$ и ${}^{29}\text{Si}$ — ${}^{13}\text{C}$ (по связи Si — CH_3) [22]. Для производных анилина найдена линейная корреляция (10):

$${}^1J({}^{15}\text{N}\text{—}{}^{29}\text{Si}) = 0,41 {}^1J({}^{29}\text{Si}\text{—}{}^{13}\text{C}) - 7,3 \quad (10)$$

$$(r = 0,97, n = 7).$$

Учитывая, что ${}^1K_{\text{SiC}} > 0$ [35] и что величину этой КССВ определяет вклад ФК-взаимодействия [36], предположено, что аналогичное уравнение справедливо и для ${}^1K_{\text{NSi}}$.

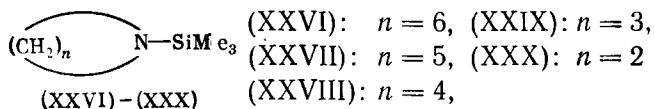
Недавно методом *ab initio* проведен первый расчет КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{29}\text{Si}$ для силиламина (XIX) [37].



Теоретически рассчитанная величина (25,26 Гц) корректно отражает знак ${}^1K_{\text{NSi}}$ и имеет разумное значение. Важным результатом этих расчетов является заключение о том, что величину КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{29}\text{Si}$ определяет вклад ФК-взаимодействия.

Учитывая, что КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{29}\text{Si}$ в силиламинах имеют большие и положительные значения, предположено, что их интерпретацию можно проводить в рамках ΔE -приближения, т. е. согласно уравнениям (6) и (7). Следовательно, применение КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{29}\text{Si}$ в структурных исследованиях является не менее перспективным, чем применение ${}^1J_{\text{NC}}$. Более высокие значения ${}^1J_{\text{NSi}}$ и возможность их измерения при естественном содержании изотопов делают их даже более предпочтительными.

Иллюстративным примером чувствительности ${}^1J_{\text{NSi}}$ к гибридизации атома азота является существенное уменьшение КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{29}\text{Si}$ при переходе к меньшим циклам, обнаруженное для триметилсилильных (ТМС) производных циклических аминов (XXVI)—(XXX) [21] и объясненное увеличением пирамидальности атома азота.



Аналогичное явление, наблюдаемое для силизанов, также связано с уменьшением валентного угла у атома азота в циклах меньшего размера [31].

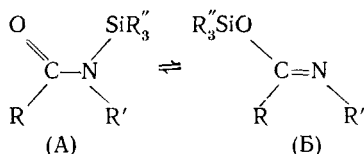
Аномальное уменьшение ${}^1J_{\text{NSi}}$ при переходе от *трет*-BuN-производных к PhN-производным силиламинов объяснено ослаблением d_{π} — p_{π} -сопряжения по связи N—Si в результате более сильного конкурирующего сопряжения НЭП атома азота с фенильной группой [26]. Предположено, что это приводит к некоторому удлинению связи N—Si, в результате которого степень перекрывания валентных s -орбиталей понижается и величина ${}^1J_{\text{NSi}}$ уменьшается.

в) Силиламиды

В триметилсилиламидах наблюдаются относительно низкие значения КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{29}\text{Si}$ [соединения (LVII)—(LXII)]. Предположено, что это следствие еще более сильного конкурирующего сопряжения НЭП атома азота с карбонильной группой.

Высокая полярность связи N—Si в триметилсилиламидах приводит к увеличению скорости внутри- и межмолекулярного обмена Me_3Si -группами. Наиболее часто дискутируемым для этих соединений является

вопрос о том, какая из структур (А) или (Б) доминирует в растворе [38—40].



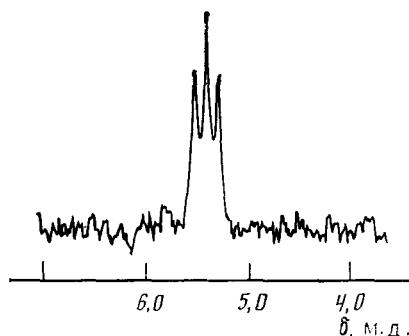
Химические сдвиги ^{29}Si не всегда позволяют однозначно решить эту проблему, в то время как КССВ ^{15}N — ^{29}Si можно использовать в качестве веского доказательства в пользу структуры (А).

Химические сдвиги ^{15}N и ^{29}Si не позволяют также обнаружить процесс межмолекулярного обмена Me_3Si -группами. Используя же КССВ ^{15}N — ^{29}Si , в принципе, можно не только обнаружить этот процесс, но и определить параметры активации, применяя методы динамического ЯМР [41]. Для детального изучения этого процесса, видимо, необходимы обогащенные изотопом ^{15}N образцы. Однако симуляцией формы линии ^{29}Si показано, что наблюдение сателлитов ^{15}N в спектре ЯМР ^{29}Si затруднено или невозможно, если свободная энергия активации межмолекулярного обмена Me_3Si -группами (ΔG^\ddagger) будет меньше 80 кДж/моль [22].

г) Изоцианаты кремния

Относительно длинные времена релаксации ядер ^{14}N в этих соединениях часто позволяют непосредственно наблюдать КССВ ^{14}N — ^{29}Si . Так, в спектре ЯМР ^{29}Si триметилсилилизотиоцианата (LXIV) наблюдался относительно хорошо разрешенный триплет с расщеплением 8,4 Гц (рис. 3). Слабая растворимость и длинное время релаксации ядер ^{29}Si для соединения (LXV) не позволили снять спектр ЯМР ^{29}Si этого соединения. Однако в спектре ЯМР ^{14}N удалось наблюдать сателлиты ^{29}Si и измерить КССВ ^{14}N — ^{29}Si [22].

Рис. 3. Расщепление сигнала в спектре ЯМР ^{29}Si соединения $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{S}$ в результате спин-спинового взаимодействия ^{14}N — ^{29}Si . Спектр получен с использованием импульсной последовательности INEPT для 50%-ного раствора в CDCl_3 на частоте 71,55 МГц [22]



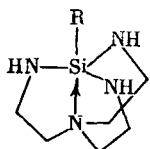
Константы $^1J_{\text{Nsi}}$ в изоцианатах (LXIII)—(LXV) имеют относительно небольшие значения, что предположительно объясняется удлинением связи N — Si в триметилсилилизотиоцианате (1,76 Å) и триметилсилилизотиоцианате (1,78 Å) по сравнению с триметилсилиламинами (ср. значение 1,72 Å).

В триметилсилилазиде (LXVI) при естественном содержании изотопов КССВ ^{15}N — ^{29}Si наблюдать не удалось [22]. Ширина линии ^{29}Si (0,4 Гц) свидетельствует о том, что значение $^1J_{\text{Nsi}}$, видимо, не высоко (<10 Гц). Трудности измерения КССВ ^{15}N — ^{29}Si в данном случае связаны с тем, что сателлиты ^{15}N в спектрах ^{29}Si , видимо, уширены за счет дальнего взаимодействия ^{14}N — ^{29}Si ; линии в спектрах ^{15}N также уширены в результате взаимодействия ^{14}N — ^{15}N ; и, кроме того, возможен межмолекулярный обмен Me_3Si -группами.

д) Другие соединения

Константы спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{29}Si могут быть использованы для изучения влияния трансаннулярного взаимодействия

$N \rightarrow Si$ на свойства экваториальных связей в триазасилатранах (LXVII) — (LXIX) [42].

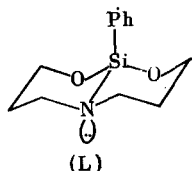


(LXVII) — (LXIX)

(LXVII): $R = Me$,
(LXVIII): $R = CH=CH_2$,
(LXIX): $R = CH_2Cl$.

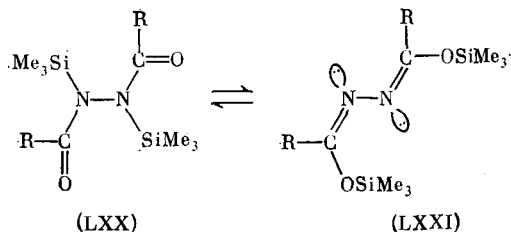
Уменьшение КССВ у этих соединений относительно соответствующих аminosиланов [соединения (XLIII) — (XLV)] объяснено уменьшением $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия в экваториальных связях $N \rightarrow Si$ в соединениях (LXVII) — (LXIX) с ростом прочности связи $N \rightarrow Si$.

Значение КССВ $^{15}N - ^{29}Si$ в соединении (L) сильно занижено по сравнению с КССВ в соединении (XLVIII) (см. табл. 3) [43]. Это свидетельствует о пирамидальном строении атома азота в данном соединении, что довольно необычно, так как в силиламинах атом азота имеет плоское строение. Причиной данного явления, по-видимому, служат напряжения в цикле.



(L)

Примером использования КССВ $^{15}N - ^{29}Si$ для исследования процессов таутомерии и доказательства наличия связи $N \rightarrow Si$ является изучение обогащенных изотопом ^{15}N соединений типа (LXX) и (LXXI) [44].



(LXX)

(LXXI)

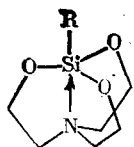
Хотя величину $^1J_{NSi}$ точно измерить не удалось, так как в спектрах ЯМР ^{29}Si наблюдались эффекты второго порядка, однако сам факт спин-спинового взаимодействия $^{15}N - ^{29}Si$ служит доказательством в пользу структуры (LXX).

2. Взаимодействие через координационную связь

а) Силатраны

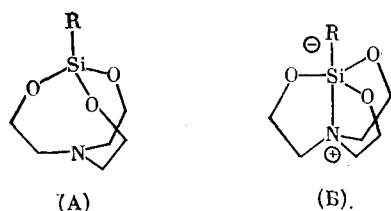
Константы спин-спинового взаимодействия $^{15}N - ^{29}Si$ в силатранах (LXXII) — (LXXIX) измерены для образцов, обогащенных изотопом ^{15}N (табл. 4) [45—47]. Строение силатранов (LXXII) — (LXXIX) подробно изучено методом рентгеноструктурного анализа в кристаллах (см. обзор [49]). Это позволило детально изучить зависимость КССВ $^{15}N - ^{29}Si$ от длины связи $N \rightarrow Si$ ($I(N \rightarrow Si)$).

Строение соединений (LXXII) — (LXXIX) в кристаллах существенно зависит от прочности связи $N \rightarrow Si$.



(LXXII) — (LXXIX)

(LXXII): $R = Me$,
(LXXIII): $R = CH=CH_2$,
(LXXIV): $R = Ph$,
(LXXV): $R = OMe$,
(LXXVI): $R = H$,
(LXXVII): $R = CH_2Cl$,
(LXXVIII): $R = CHCl_2$,
(LXXIX): $R = Cl$



Если связь $N \rightarrow Si$ отсутствует (структура (А)), атом азота является плоским, а атом кремния — тетраэдрическим. По мере роста прочности связи $N \rightarrow Si$ пирамидальность атома азота увеличивается, а конфигурация атома кремния приближается к тригонально-бипирамидальной (структура (В)). Большинство силатранов имеют промежуточное между (А) и (В) строение. В растворах значения КССВ $^{15}N-^{29}Si$ увеличиваются с уменьшением длины связи $N \rightarrow Si$, найденной в кристаллах, а также с ростом полярности растворителя [45] и с понижением температуры [47]. Это свидетельствует о соответствующем увеличении взаимной поляризуемости валентных s -орбиталей атомов N и Si (π_{NSi}). Зависимость $^1J_{NSi}$ от $l(N-Si)$ не линейная и ее характер меняется в зависимости от природы растворителя (рис. 4). Одной из причин такого поведения $^1J_{NSi}$ является ослабление связи $N \rightarrow Si$ при переходе от кристаллов к растворам, а также при переходе к растворителям с меньшей полярностью.

Одновременно с увеличением $^1J_{NSi}$ значение $^1J_{NC}$ уменьшается, что наглядно отражает перераспределение s -характера связей с ростом прочности 1,5-трансаннулярного взаимодействия $N \rightarrow Si$ в силатранах. При этом обнаружена линейная зависимость $^1J(^{15}N-^{13}C)$ от $^1J(^{15}N-^{29}Si)$:

$$^1J(^{15}N-^{13}C) = 7,30 - 0,28^1J(^{15}N-^{29}Si) \quad (11)$$

$$(r = -0,96, n = 16).$$

Уменьшение КССВ $^{15}N-^{13}C$ с ростом прочности связи $N \rightarrow Si$ объяснено увеличением пирамидальности атома азота. Это свидетельствует о том, что зависимость между структурой и прочностью связи $N \rightarrow Si$, обнаруженная в кристаллах, сохраняется также и в растворах.

Таблица 4

Константы спин-спинового взаимодействия $^{15}N-^{29}Si$ в силатранах (LXXII)—(LXXIX) и силатранонах (LXXX)—(LXXXII) при 303 К [45, 47, 51]

Соединение	Растворитель	$^1J_{NSi}$, Гц	$\delta(^{15}N)$, м. д.	$\delta(^{29}Si)$, м. д.
(LXXII)	$CDCl_3$	$<0,2$	-360,0	-65,4
	$DMCO-d_6$	0,70	-357,0	-69,8
(LXXIII)	$CDCl_3$	0,55	-357,9	-81,1
	$DMCO-d_6$	1,47	-355,3	-85,3
(LXXIV)	$CDCl_3$	0,66	-357,2	-80,4
	$DMCO-d_6$	1,43	-355,0	-83,9
(LXXV)	$CDCl_3$	1,17	-353,1	—
	$DMCO-d_6$	1,65	-352,3	-95,8
(LXXVI)	$CDCl_3$	1,10	-355,9	-83,5
	ацетон- d_6	1,17	-355,1	—
	ацетон- d_6 (183 К)	2,20	—	-86,3
	CD_3CN	1,76	—	—
	$DMCO-d_6$	2,05	-353,9	-86,0
(LXXVII)	$CDCl_3$	1,54	-355,2	-80,2
	$DMCO-d_6$	2,57	-353,2	-83,1
	CD_3CN	2,4 [48]	—	—
(LXXVIII)	CD_3CN	3,3 [48]	—	—
(LXXIX)	$CDCl_3$	1,98	-348,8 [48]	-85,8
	$DMCO-d_6$	3,37	-347,8 [48]	-87,0
(LXXX)	$DMCO-d_6$	0,9	-344,3	-73,0
(LXXXI)	$DMCO-d_6$	8,2	-319,9	-135,8
(LXXXII)	$DMCO-d_6$	10,9	-320,6	-144,7

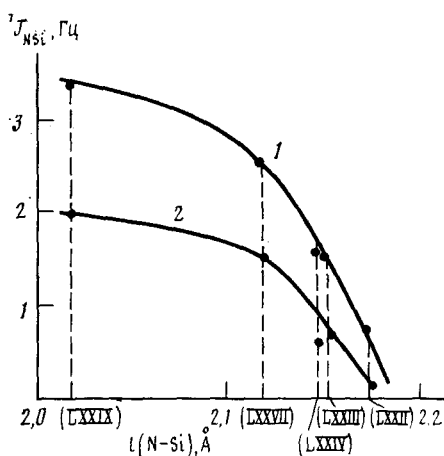


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость констант спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{29}Si от длины связи $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ в кристаллах силатранов (LXXII)—(LXXIV), (LXXVII) и (LXXIX) в DMCO-d_6 (1) и CdCl_2 (2) [45]

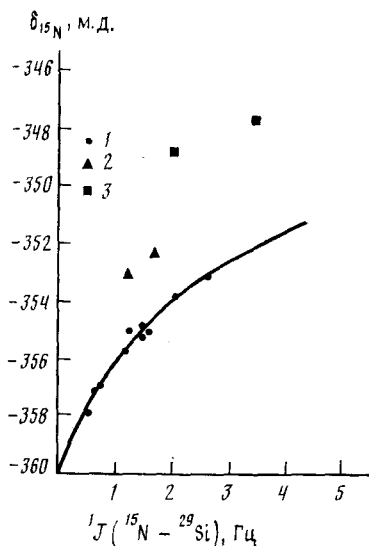


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость между химическими сдвигами ^{15}N и константами спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{29}Si в силатранах (LXXII)—(LXXIX). 1 — $\text{R}=\text{Alk}$, Ph , $\text{CH}_2=\text{CH}$; 2 — $\text{R}=\text{OMe}$; 3 — $\text{R}=\text{Cl}$

В случае 1-гидросилатрана обнаружена линейная корреляция между $^1J_{\text{NSi}}$ и частотой валентных колебаний связи $\text{Si}-\text{H}$ (ν_{SiH}) в ИК-спектрах (для различных растворителей):

$$\nu_{\text{SiH}} = 2159 - 23,23^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si}) \quad (12)$$

$$(r = 0,99, n = 4).$$

Экстраполяцией этой зависимости к значению ν_{SiH} в нуйоле, получено значение $^1J_{\text{NSi}}$ в твердом 1-гидросилатране, которое оказалось равным 2,97 Гц.

Аналогичная зависимость обнаружена также для $^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$ и $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H})$:

$$^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 290,0 - 10,63^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si}) \quad (13)$$

$$(r = 0,96, n = 4).$$

Зависимость (13) также свидетельствует о перераспределении s -характера связей, т. е. с ростом s -характера связи $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ участие валентных s -орбиталей атома Si в образовании связи $\text{Si}-\text{H}$ уменьшается.

Поскольку КССВ $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ и $^{15}\text{N}-^{13}\text{C}$ отражают s -характер соответствующих связей и для них применимо ΔE -приближение [уравнения (6) и (7)], то наличие линейных корреляций $^1J_{\text{SiH}}$ и $^1J_{\text{NC}}$ с $^1J_{\text{NSi}}$ свидетельствует о том, что ΔE -приближение справедливо и для количественной интерпретации КССВ ^{15}N — ^{29}Si через координационную связь $\text{N}\rightarrow\text{Si}$. Это позволило, используя модель S_N2 реакции замещения, получить уравнения для вычисления длины (l) и порядка (P) связи $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ в растворах [45]:

$$l(\text{N}-\text{Si}) = 2,291 - 0,084^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si}), \quad (14)$$

$$P(\text{N}-\text{Si}) = \sqrt{^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})/25,1}. \quad (15)$$

Отмечено, что уравнения (14) и (15) справедливы, если ЭО заместителя R у атома Si близка к ЭО атома H . С ростом ЭО заместителя (например, в случае $\text{R}=\text{OMe}$ и Cl) КССВ ^{15}N — ^{29}Si имеют значения, меньше

Константы спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{29}Si в силоканах (LXXXIII)—(XC)

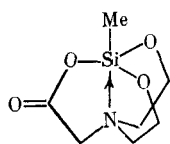
Соединение	Растворитель	T , К	$^1J_{\text{NSi}}$, Гц [45]	$\delta(^{15}\text{N})$, м. д. [45]	$\delta(^{29}\text{Si})$, м. д. [47]
(LXXXIII)	CDCl_3	238	$<0,2$	—	—81,1
(LXXXIV)	$\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$	286	1,85	—	—
	CDCl_3	298	2,71	—	—91,5
	$\text{DMCO}-d_6$	314	3,18	—	—92,2
	$\text{DMCO}-d_6$	298	3,30	—	—92,5
(LXXXV)	$\text{DMCO}-d_6$	303	8,36	—	—95,1
(LXXXVI)	Ацетон- d_6	303	+3,5	—	—57,3
	$\text{DMCO}-d_6$	303	4,3	—	—61,3
(LXXXVII)	Ацетон- d_6	303	1,2	—	—28,0
Ph (a), Me (e)	Ацетон- d_6	193	3,96	—	—30,7
Me (a), Ph (e)	Ацетон- d_6	193	1,47	—	—30,2
(LXXXVIII)	$\text{DMCO}-d_6$	303	5,31	—347,0	—106,3
(LXXXIX)	$\text{DMCO}-d_6$	303	6,63	—348,2	—90,2
(XC)	$\text{DMCO}-d_6$	303	10,61	—347,2	—92,4

ожидаемых. Это объяснено тенденцией ΔE к повышению с ростом ЭО заместителей.

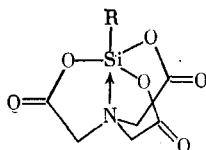
Обнаружена нелинейная зависимость КССВ ^{15}N — ^{29}Si от химического сдвига ^{15}N (рис. 5). Здесь также наблюдаются заниженные значения КССВ ^{15}N — ^{29}Si в случае $\text{R}=\text{OMe}$ и Cl . Корреляцию между $\delta(^{15}\text{N})$ и $^1J(^{15}\text{N}$ — $^{29}\text{Si})$ можно использовать для внесения поправки на ЭО заместителя у атома Si. Это, в частности, позволяет получить лучшее согласие между величинами $l(\text{N—Si})$, рассчитанными по химическим сдвигам атома ^{15}N [50] и $^1J_{\text{NSi}}$ [45].

б) Силатраноны

Значения констант спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{29}Si в силатранонах (LXXX)—(LXXXII) [45, 47, 51] увеличиваются с ростом числа CO-групп в молекуле (табл. 4), что объясняется ростом прочности связи $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ из-за повышения полярности экваториальных связей $\text{Si—O}(\text{CO})$ в силатранонах. Обнаружена сильная зависимость КССВ ^{15}N — ^{29}Si и ^{15}N — ^{13}C от температуры в силатран-3,7,10-трионах [47].



(LXXX)



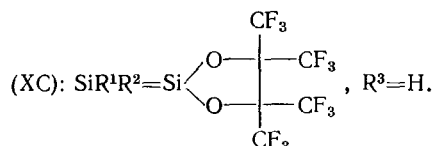
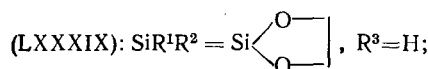
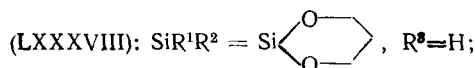
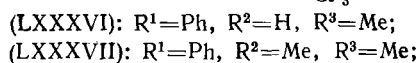
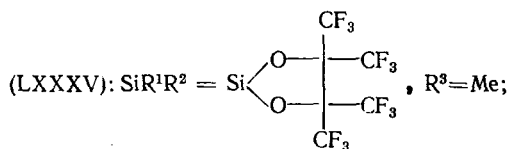
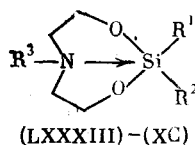
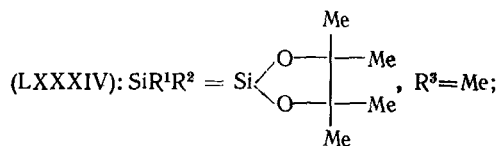
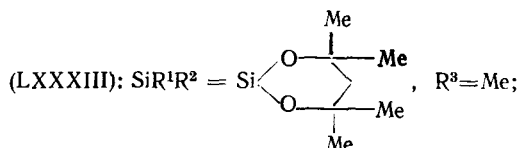
(LXXXI), (LXXXII)

(LXXXI): $\text{R} = \text{Me}$,(LXXXII): $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$

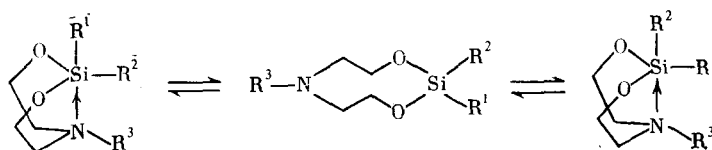
в) Силоканы

Константы спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{29}Si в силоканах (1,3-диокса-6-аза-2-силациклооктанах) (LXXXIII)—(XC) измерены как для образцов, обогащенных изотопом ^{15}N , так и для образцов с естественным содержанием изотопов (табл. 5). Диапазон изменения $^1J_{\text{NSi}}$ в силоканах значительно больше, нежели в силатранонах, что объясняется меньшей жесткостью и большей вариацией заместителей у атомов азота и кремния в силоканах. Для соединения (LXXXVI) (табл. 5) определен знак $^1K_{\text{NSi}}$. Предполагая, что $^1J(^{29}\text{Si—}^1\text{H}) < 0$ и $^2J(^{15}\text{N—Si—}^1\text{H}) < 0$, обнаружено, что $^1J(^{15}\text{N}$ — $^{29}\text{Si})$ и $^1K_{\text{NSi}}$ — положительные.

Закономерности изменения КССВ ^{15}N — ^{29}Si для силоканов и силатранов аналогичны. Для силоканов также обнаружена тенденция к уменьшению $^1J_{\text{NSi}}$ с увеличением связи $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ в кристаллах, с уменьшением полярности растворителя и с повышением температуры [45].



Благодаря меньшей жесткости силоканов в растворах для них наблюдается диссоциация связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$, которая сопровождается инверсией 8-членного цикла и позиционным обменом заместителями у атома Si.



Это обстоятельство позволяет, используя метод динамического ЯМР, определить свободную энергию диссоциации связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ [45, 52]. Для соединений (LXXXIII) — (LXXXV) (см. табл. 5) обнаружена линейная зависимость между ${}^1J_{\text{NSi}}$ и ΔG^\ddagger :

$$\Delta G^\ddagger = 51,4 + 51,11 {}^1J_{\text{NSi}} ({}^{15}\text{N} - {}^{29}\text{Si}) \quad (16)$$

$$(r = 0,999, n = 5).$$

Используя зависимость (16) и предполагая, что $\Delta G^\ddagger \approx \Delta H^\ddagger$, оценили энергию диссоциации связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ в силатранах, для которых измерение данной характеристики методом ЯМР не представляется возможным [45]. Обнаружено хорошее согласие вычисленных по уравнению (16) энергий с полученными другими методами.

В общем случае, зависимость КССВ ${}^{15}\text{N} - {}^{29}\text{Si}$ от природы заместителей у атомов N и Si является сложной. С одной стороны, с ростом ЭО заместителей у атома Si прочность и s-характер связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ увеличиваются [52], и КССВ ${}^{15}\text{N} - {}^{29}\text{Si}$ имеет тенденцию к увеличению. С другой стороны, в результате повышения при этом электронной плотности на атоме Si и ее уменьшения на атоме азота растет различие энергий занятых и незанятых МО (ΔE увеличивается), что приводит, в свою очередь, к некоторому уменьшению КССВ ${}^{15}\text{N} - {}^{29}\text{Si}$. Таким образом можно объяснить, например, более высокие значения ${}^1J_{\text{NSi}}$ для соедине-

ний (LXXXVI) и (LXXXVII) по сравнению с (LXXXIII) и (LXXXIV) (см. табл. 5).

V. ГЕРМАНИЙ-73

Ядро ^{73}Ge является исключительно «неудобным» для наблюдения скалярного спин-спинового взаимодействия. Наличие относительно большого квадрупольного момента и низкая частота наблюдения сильно осложняют снятие спектров ЯМР ^{73}Ge . Вследствие эффективной релаксации по квадрупольному механизму непосредственное наблюдение КССВ возможно лишь для высокосимметричных соединений. Малое значение $\gamma(^{73}\text{Ge})$ (см. табл. 1) приводит к тому, что величины наблюдаемых КССВ с участием ядер ^{73}Ge имеют низкие значения [53]. Ожидаемые значения КССВ $^{14}\text{N}-^{73}\text{Ge}$ и $^{15}\text{N}-^{73}\text{Ge}$ составляют от нуля до 11 и 15 Гц соответственно.

VI. ОЛОВО-117 и -119

1. Взаимодействие через ковалентную связь

а) Амины

Первые исследования КССВ $^{15}\text{N}-^{119}\text{Sn}$ показали [54—56], что константы $^1K_{\text{NSn}}$ могут иметь как положительный, так и отрицательный знак. Это связано с относительно большим атомным радиусом и поляризуемостью Sn, что приводит к более отрицательным значениям π_{NSn} по сравнению с π_{NSi} . Уменьшение степени перекрывания валентных s -орбиталей атомов N и Sn (β_{NSn}) по сравнению с β_{NSi} приводит к более сильной зависимости знака и абсолютной величины $^1K_{\text{NSn}}$ от свойств заместителей у атомов N и Sn. По этой причине ΔE -приближение для КССВ $^{15}\text{N}-^{119}\text{Sn}$ не применимо и их интерпретацию необходимо проводить на основании уравнения (4).

Последующие систематические исследования КССВ $^{15}\text{N}-^{119}\text{Sn}$ показали [57—60], что величина $^1K_{\text{NSn}}$ сложным образом зависит от свойств заместителей у атомов N и Sn. Предположено, что с ростом ЭО заместителей β_{NSn} увеличивается. В результате этого π_{NSn} становится более положительным и наблюдаемые значения $^1J_{\text{NSn}}$, проходя через нуль, приобретают положительный знак. Таким образом, уравнение (4) позволяет, по крайней мере, качественно описать тенденции изменения $^1K_{\text{NSn}}$, в частности, изменение знака $^1K_{\text{NSn}}$ при замещении N или SnMe_3 на более электроотрицательную Me- или PMe_2 -группу (табл. 6).

Предположено, что при небольших значениях $^1K_{\text{NSn}}$ на ее величину могут существенно влиять стерические факторы, что, в общем случае, осложняет получение количественных закономерностей. Этим объясняется более отрицательное значение $^1K_{\text{NSn}}$ для $\text{Me}_3\text{SnN}[\text{P}(\text{S})\text{Me}_2]\text{Ph}$ по сравнению с $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{PMe}_2)\text{Ph}$ [57], хотя первый заместитель имеет более высокую ЭО. Однако здесь нельзя исключить и влияние НЭП атома P^{III} на величину КССВ $^{15}\text{N}-^{119}\text{Sn}$.

В работе [57] проведено качественное сравнение КССВ $^{15}\text{N}-^{119}\text{Sn}$ и $^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}$. Показано, что в целом $^1K_{\text{PSn}}$ имеют более отрицательные значения по сравнению с $^1K_{\text{NSn}}$, так как НЭП атома P^{III} имеет более высокий s -характер.

б) Изотиоцианаты

Для изотиоцианатов (CVI) и (CVII) (см. табл. 6) возможно непосредственное наблюдение КССВ $^{14}\text{N}-^{119}\text{Sn}$ [61, 62]. Это обусловлено относительно медленной релаксацией ядер ^{14}N в результате высокой симметрии распределения заряда вокруг атома азота.

В спектре ЯМР ^{119}Sn соединения (CVII) наблюдался [62] мультиплет из 11 линий (теоретически предсказано 13) с относительной интенсивностью 6:14:36:67:90:100:90:67:36:14:6 и расщеплением 150 Гц в результате спин-спинового взаимодействия $^{14}\text{N}-^{119}\text{Sn}$. Соотношение интенсивностей линий мультиплета, высокое значение КССВ $^{14}\text{N}-^{119}\text{Sn}$ и химические сдвиги ядер ^{14}N и ^{119}Sn подтверждают шестикординированную структуру иона, доказывают, что атом Sn связан с

Константы спин-спинового взаимодействия ^{15}N — ^{119}Sn для производных олова
[55—62, 66—71]

Соединение	Химическая формула	Растворитель	$^1J_{\text{NSn}}$, Гц	$\delta(^{15}\text{N})$, м. д.	$\delta(^{119}\text{Sn})$, м. д.
(XCI)	$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$	C_6D_6	(—) 82,5 (—) 79,6	—392,2	—
(XCII)	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NGeMe}_3$	C_6D_6	(—) 68,4	—	86,3
(XCIII)	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NBu-mpem}$	C_6D_6	(—) 38,0	—326,7	73,3
(XCIV)	$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{NPh}$	C_6D_6	—41,4	—333,9*2	40,7
(XCV)	Me_3SnNHPh	C_6D_6	—26,3	—327,9*2	61,0
(XCVI)	$\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$	C_6D_6	<1	—	46,4
(XCVII)	$\text{Me}_3\text{SnNMePh}$	C_6D_6	+2,2	—331,1*2	60,0
(XCVIII)	$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NMePh})_2$	C_6D_6	+24,0	—323,9*2	73,0
(XCIX)	$\text{MeSn}(\text{NMePh})_3$	C_6D_6	+87,0	—321,6*2	30,5
(C)	$\text{Sn}(\text{NMePh})_4$	C_6D_6	+175,0	—319,9*2	—66,0
(CI)	$\text{Me}_3\text{SnN}[\text{P}(\text{S})\text{Me}_2]\text{Ph}$	C_6D_6	—21,0	—307,8*2	—175,6
(CII)	$\text{Me}_3\text{SnN}(\text{PMe}_2)\text{Ph}$	C_6D_6	+9,5	—332,8*2	66,0
(CIII)	$\text{Me}_3\text{SnN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$	C_6D_6	6,4	—216,2	63,5
(CIV)	$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}—\text{NMe}_2$	C_6D_6	46,0	—	72,9
(CV)	$(\text{mpem-Bu})_3\text{SnN}=\text{C}=\text{S}$	C_6D_6	(—) 307,0	—	49,0
(CVI)	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnN}=\text{C}=\text{S}$	C_6D_6	(—) 190*3	—264,2(^{14}N)	—3,2
(CVII)	$\text{Sn}(\text{N}=\text{C}=\text{S})_2^{2-}$	CH_3OH	(+) 210*3	—227(^{14}N)	—842,0
(CVIII)	$\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	C_6D_6	(—) 344*3	—239,2	776
(CIX)	$\text{Et}_3\text{P}—\text{Pt}—\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}n$ SnCl_3 Cl	C_6D_6	9 ($^2J_{\text{NSn}}$)	—344,1	—243
(CX)	$\text{Et}_3\text{P}—\text{Pt}—\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}n$ SnCl_3	C_6D_6	10 ($^2J_{\text{NSn}}$)	344,7	—248
(CXI)	$\text{mpem-BuSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	CDCl_3 (263K)	64,9 69,9	—	—245,5 —246
(CXII)	$\text{MeSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^{*4}$ (A) (B) и (B)	CDCl_3 (263K)	75,6 110,0	—354 —360	—537 —353
(CXIII)	$(\text{mpem-Bu}_2)_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	C_6D_6	37,1	—	—
(CXIV)	$\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$	CDCl_3 $\text{DMCO-}d_6$	109,0 117,5	—	—303 —
(CXV)	$(\text{CO})_5\text{CrSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$	CDCl_3	173,3	—340,3	—27,0
(CXVI)	$(\text{CO})_5\text{MoSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$	CDCl_3	167,8	—345,7	—88,3
(CXVII)	$(\text{CO})_5\text{WSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$	CDCl_3	161,1	—346,3	—208,2

*1 В скобках указан предполагаемый знак (если знак не указан, это означает, что он не известен; в остальных случаях знак установлен экспериментально);

*2 литературные данные относительно $(\text{Me}_4\text{N})^+ \text{I}^-$ пересчитаны в шкалу MeNO_2 согласно соотношению: $\delta^{15}\text{N}(\text{MeNO}_2) = \delta^{15}\text{N}[(\text{Me}_4\text{N})^+ \text{I}^-] - 337,3$;

*3 константы рассчитаны умножением $^1J(^{14}\text{N}—^{119}\text{Sn})$ на $\gamma(^{15}\text{N})/\gamma(^{14}\text{N})$;

*4 приведены данные для трех изомеров (A), (B) и (B).

атомом азота, а не серы, и свидетельствуют о том, что межмолекулярный обмен NCS-группами происходит медленно (в шкале времени ЯМР). Все это демонстрирует высокую информативность КССВ $^1J_{\text{NSn}}$.

Спин-спиновое взаимодействие ^{14}N — ^{119}Sn наблюдалось также в спектре ЯМР ^{119}Sn соединения (CVI). В данном случае сигнал ^{119}Sn наблюдался в виде хорошо разрешенного триплета с расщеплением 136 Гц.

Для соединения (CV) КССВ ^{14}N — ^{119}Sn непосредственно не наблюдается [62], что весьма неожиданно. Обнаружено, что это связано с быстрой квадрупольной релаксацией атома азота в соединении (CV) ($T_{q\text{N}}=0,15$ мс) по сравнению с соединениями (CVI) и (CVII) ($T_{q\text{N}}=35$ и 50 мс соответственно). Для соединения (CV) измерена лишь КССВ ^{15}N — ^{119}Sn .

Следует отметить, что $^1K_{\text{NSn}}$ в изученных изотиоцианатах имеют сравнимые значения. Поскольку знак этих КССВ не установлен, для объяс-

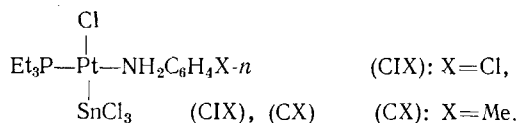
нения этого явления разумно предположить, что ${}^1K_{\text{NSn}} > 0$ для соединений (CVII) и ${}^1K_{\text{NSn}} < 0$ для (CV) и (CVI) (см. табл. 6).

в) Производные Sn^{II}

К настоящему времени определена лишь одна КССВ ${}^1J_{\text{NSn}}$ для соединений Sn^{II} . Автором [58] в спектре ${}^{119}\text{Sn}$ соединения (CVIII) при температуре 80°C наблюдался сигнал в виде плохо разрешенного квинтета вследствие спин-спинового взаимодействия ${}^{14}\text{N}$ — ${}^{119}\text{Sn}$ с J , равной 245 ± 10 Гц. Данная КССВ в настоящее время представляет наибольшее абсолютное значение ${}^1K_{\text{NSn}}$. Разумно предположить, что ${}^1K_{\text{NSn}} < 0$ [${}^1J({}^{14}\text{N}$ — ${}^{119}\text{Sn}) > 0$]. Столь отрицательное значение ${}^1K_{\text{NSn}}$ можно объяснить высоким s -характером НЭП атома $\text{Sn}(\text{II})$, о чем свидетельствуют также структурные данные [63]. В частности, связи N — Sn^{II} в среднем длиннее связей N — Sn^{IV} , а следовательно, значения β_{NSn} меньше в случае Sn^{II} . Это приводит к более отрицательным значениям λ_{NSn} и, в конечном счете, к отрицательным ${}^1K_{\text{NSn}}$ в случае производных Sn^{II} . Следует отметить, что аналогичное явление известно и для производных фосфора, т. е. ${}^1K_{\text{NP}} > 0$ для P^{V} и ${}^1K_{\text{NP}} < 0$ для P^{III} [64].

г) Дальние КССВ

Дальние КССВ пока изучены мало. При использовании образцов, обогащенных изотопом ${}^{15}\text{N}$, было обнаружено [65], что ${}^2J({}^{15}\text{N}$ — ${}^{119}\text{Sn})$ имеют значения 9—10 Гц в комплексах Pt (CIX) и (CX).

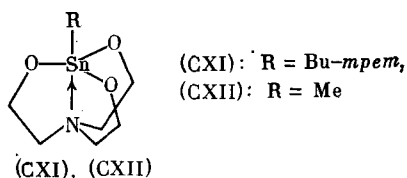


Можно предположить, что эти КССВ могут быть использованы для определения *цис*—*транс*-конфигурации лигандов в подобных комплексах, по аналогии с широко известной зависимостью КССВ ${}^2J({}^{31}\text{P}$ — ${}^{119}\text{Sn})$ [66].

2. Взаимодействие через координационную связь

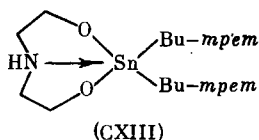
а) Производные Sn^{IV}

Константы спин-спинового взаимодействия ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{117}\text{Sn}$ и ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{119}\text{Sn}$ измерены для обогащенных изотопом ${}^{15}\text{N}$ образцов и в основном использованы в качестве веского доказательства существования связи $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ в растворах изученных соединений (см. табл. 6). Первые КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{117/119}\text{Sn}$ через координационную связь измерены для стannатранов (CXI) и (CXII).



В спектрах ЯМР ${}^{15}\text{N}$ и ${}^{119}\text{Sn}$ 1-метилстannатрана (CXII) наблюдались три набора сигналов [67, 68], что объяснено образованием в растворах тримеров. Обнаруженные КССВ свидетельствуют о существовании связи $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ во всех изомерах и количественно отражают ее прочность. Отмечено, что в согласии с правилами Бэнта для сигналов с наибольшими КССВ ${}^{119}\text{Sn}$ — ${}^{13}\text{C}$ и ${}^{119}\text{Sn}$ — ${}^1\text{H}$ [изомер (A)] характерны наименьшие значения КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{117/119}\text{Sn}$. Это указывает на перераспределение s -характера связей в аксиальном фрагменте молекулы. Существенной температурной зависимости КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{117/119}\text{Sn}$ для данных соединений не обнаружено.

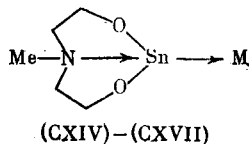
Для стannокана (CXIII) обнаружены более низкие значения КССВ ${}^{15}\text{N}$ — ${}^{117/119}\text{Sn}$, что, вероятно, указывает на более слабую связь $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ [69].



Отмечено, что КССВ ^{15}N — $^{117/119}\text{Sn}$ уменьшаются при повышении температуры. Это объяснено диссоциацией связи $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ при более высоких температурах.

б) Производные Sn^{II}

Для станноканов Sn^{II} (CXIV)—(CXVII) КССВ ^{15}N — $^{117/119}\text{Sn}$ значительно превышают величины, обнаруженные для аналогичного производного Sn^{IV} (CXIII).



$\text{M} = \text{HЭП}$ (CXIV), $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (CXV),

$\text{Mo}(\text{CO})_5$ (CXVI), $\text{W}(\text{CO})_5$ (CXVII).

Частично это связано с ростом прочности связи $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ для производных Sn^{II} [70, 71]. Однако следует отметить, что соединения (CXIII) и (CXIV) имеют сравнимые энергии диссоциации связи $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$, в то время как соответствующие КССВ отличаются существенно.

Обнаружено, что КССВ ^{15}N — $^{117/119}\text{Sn}$ увеличиваются при переходе к более полярным растворителям [70].

VII. СВИНЕЦ-207

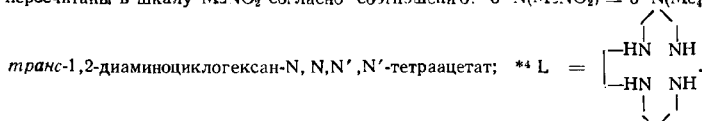
Константы спин-спинового взаимодействия $^{15/14}\text{N}$ — ^{207}Pb изучены менее подробно, нежели константы с ^{29}Si и $^{117/119}\text{Sn}$. Интересно отметить, что практически все соединения, за исключением (CXX) (табл. 7), были изучены при естественном содержании изотопов, чему способствовало высокое природное содержание изотопа ^{207}Pb (22,6%). В некоторых случаях в спектрах ^{207}Pb проведено прямое измерение КССВ ^{14}N — ^{207}Pb [57, 58].

Таблица 7

Константы спин-спинового взаимодействия ^{14}N — ^{207}Pb и ^{15}N — ^{207}Pb [57—59, 72—75]

Соединение	Химическая формула	Растворитель	$\frac{1J(^{14}\text{N}-^{207}\text{Pb})}{1J(^{15}\text{N}-^{207}\text{Pb})}$, Гц	$\delta(^{15}\text{N})$, м. д.	$\delta(^{207}\text{Pb})$, м. д.
(CXVIII)	$\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SnMe}_3)_2$	C_6D_6	(—) 170/238*1	—	242,0
(CXIX)	$(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{NSnMe}_3$	C_6D_6	(—) 170/238*1	—	268,0
(CXX)	$\text{Me}_3\text{PbNMePh}$	C_6D_6	—/+261 (5)	—321,8*2	226,5
(CXXI)	$\text{Me}_3\text{PbN} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	C_6D_6	—/(+) 290	—206,7	204,0
(CXXII)	$\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	C_6D_6	(—) 300/(421)*1	—209,1	4916
(CXXIII)	$\text{Pb}(\text{Cydfa})^{2-}_{*3}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	—/187,5	—312,3	—
		$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	—/188,3	—	—
(CXXIV)	$[\text{Pb}(\text{L})][\text{NO}_3]_2$ *4	$\text{DMCO}-d_6$	—/207,5	—318,8	—
		$\text{DMCO}-d_6$	—/19,8	—325,5	—

*1 Рассчитано умножением $1J(^{14}\text{N}-^{207}\text{Pb})$ на $\gamma(^{15}\text{N})/\gamma(^{14}\text{N})$; *2 литературные данные относительно $(\text{Me}_3\text{N})^+/\text{—}$ пересчитаны в шкалу Me_2NO_3 согласно соотношению: $\delta(^{15}\text{N})(\text{Me}_2\text{NO}_3) = \delta(^{15}\text{N})(\text{Me}_3\text{N})^+/\text{—} - 337,3$ [7]; *3 Cydfa —



Установлено [72], что КССВ ${}^1K_{\text{Nрb}}$ имеют большие отрицательные значения. Это связано с высокой поляризуемостью атома Рb и слабым перекрыванием валентных s -орбиталей атомов N и Рb. Значения ${}^1K_{\text{Nрb}}$ в производных Pb^{IV} сравнимы по величине, несмотря на существенное изменение природы заместителей у атома азота. Это объяснено тем, что большие и отрицательные значения величины $\pi_{\text{Nрb}}$ менее чувствительны к изменению природы характера химической связи, чем π_{NSn} .

Для производного Pb^{II} (соединение (СХХII) в табл. 7) обнаружено наибольшее абсолютное значение ${}^1K_{\text{Nрb}}$, имеющее, вероятно, отрицательное значение. Это, как в случае Sn-аналога, можно объяснить низким значением $\beta_{\text{Nрb}}$ и высоким s -характером НЭП атома Pb^{II} .

Измерены КССВ ${}^{15}\text{N}-{}^{207}\text{Pb}$ для двух координационных соединений Рb (СХХIII) и (СХХIV). Некоторое недоумение вызвало сильное различие КССВ ${}^{15}\text{N}-{}^{207}\text{Pb}$ для экваториальных и аксиальных связей в соединении (СХХIV) [73—75], так как в кристаллах длины этих связей различаются мало (2,43 и 2,47 Å — экваториальные связи, 2,47 и 2,58 Å — аксиальные связи [73, 74]). Предположено, что величина 207,5 Гц соответствует нормальным экваториальным связям, а 19,8 Гц — связям в сильно искаженном аксиальном фрагменте.

По нашему мнению, данные КССВ отражают реальное положение связывания для данного соединения в растворе, т. е. природа экваториальных и аксиальных связей (длина и прочность) в растворах существенно различаются, в отличие от их кажущейся равноценности в кристаллах. На это, в частности, указывает наблюдаемый в растворах соединения (СХХIV) процесс валентной изомеризации [73—75], имеющий весьма высокую энергию активации ($\Delta H^\ddagger = 100 \pm 10$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = 105 \pm 20$ Дж/(моль·К) при 298 К) и приводящий, вероятно, к усреднению химических сдвигов ${}^{15}\text{N}$ и КССВ. Некоторое увеличение КССВ ${}^{15}\text{N}-{}^{207}\text{Pb}$ в случае экваториальных связей в соединении (СХХIV) по сравнению с аналогичной КССВ, наблюдаемой в комплексе (СХХIII), хорошо согласуется с более коротким расстоянием $\text{Pb}-\text{N}_e$ в кристаллах (СХХIV) по сравнению с (СХХIII) (см. табл. 7).

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Константы спин-спинового взаимодействия ${}^{15}\text{N}-\text{X}$ ($\text{X} = {}^{29}\text{Si}$, ${}^{117/119}\text{Sn}$, ${}^{207}\text{Pb}$) позволяют получить информацию об электронном и пространственном строении азотсодержащих элементоорганических соединений IV группы.

Для соединений с ковалентной связью $\text{N}-\text{X}$ обнаружена зависимость КССВ ${}^{15}\text{N}-\text{X}$ от гибридизации атомов N и X, их геометрии, s -характера связи $\text{N}-\text{X}$, ее полярности, длины, степени $d_\pi - p_\pi$ -сопряжения между атомами N и X. Вместе с тем, интерпретацию этих констант необходимо проводить с учетом места нахождения элемента X в Периодической системе. С ростом порядкового номера X значение константы ${}^1K_{\text{NX}}$ становится более отрицательным, что связано с ростом поляризуемости атома X. Так, все известные до настоящего времени КССВ ${}^1K({}^{15}\text{N}-{}^{29}\text{Si})$ положительные, ${}^1K({}^{15}\text{N}-{}^{117/119}\text{Sn})$ имеют как положительные, так и отрицательные значения, а ${}^1K({}^{15}\text{N}-{}^{207}\text{Pb})$ — только отрицательные значения. В том же порядке увеличиваются наибольшие абсолютные значения ${}^1J({}^{15}\text{N}-\text{X})$: 47,6 Гц (для $\text{X} = {}^{29}\text{Si}$), 344 (для ${}^{119}\text{Sn}$) и 421 Гц (для ${}^{207}\text{Pb}$). Константы ${}^1K({}^{15}\text{N}-\text{X})$ для производных X(II), как правило, более отрицательны по сравнению 1K для X(IV). Это связано с тем, что валентные s -оболочки X(II) менее доступны по сравнению с s -оболочками X(IV), т. е. в меньшей мере участвуют в образовании химической связи с атомом азота. С ростом числа электроотрицательных заместителей у атома X значения ${}^1K({}^{15}\text{N}-\text{X})$ становятся более положительными, так как поляризуемость атома X при этом уменьшается, а s -характер связи $\text{N}-\text{X}$ увеличивается. До последнего времени практически не были изучены дальние КССВ ${}^{15}\text{N}-\text{X}$.

Константы спин-спинового взаимодействия $^{15}\text{N}-\text{X}$ в случае координационной связи $\text{N}\rightarrow\text{X}$ позволяют получить очень ценную информацию о природе связи в растворах. В ряде случаев эти КССВ использованы как прямое доказательство существования связи $\text{N}\rightarrow\text{X}$ в растворах. Получены количественные соотношения между КССВ $^{15}\text{N}-^{29}\text{Si}$ и длиной, энергией диссоциации и порядком связи $\text{N}\rightarrow\text{Si}$. Эти соотношения, однако, справедливы лишь для родственных соединений. Соответствие между изменением величины $^1J(^{15}\text{N}-\text{X})$ и свойствами связи $\text{N}\rightarrow\text{X}$ обнаружено также для $\text{X} = ^{117/119}\text{Sn}$ и ^{207}Pb . При этом КССВ $^{15}\text{N}-\text{X}$, как правило, увеличиваются с ростом прочности связи $\text{N}\rightarrow\text{X}$. Это одна из причин, на основании которой в настоящей работе нами предполагается, что все КССВ $^1K(^{15}\text{N}\rightarrow\text{X})$ через координационную связь $\text{N}\rightarrow\text{X}$ являются положительными. Однако для обоснования этого предположения необходимо провести дополнительные исследования (в первую очередь теоретические), так как механизм спин-спинового взаимодействия через координационную связь остается неясным.

В настоящее время измерение КССВ $^1J(^{15}\text{N}-\text{X})$ при естественном содержании изотопов в большинстве случаев не представляет трудностей. Разработанная недавно методика ЯМР ультравысокого разрешения [76—78] открывает возможности для измерения дальних КССВ $^{15}\text{N}-\text{X}$ при естественном содержании изотопов [79, 80]. Следовательно, можно ожидать, что изучение этих констант и их использование в структурных исследованиях будут расширяться.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kowalewski J.*//Annu. Rep. NMR Spectrosc. 1982. V. 12. P. 81.
2. *Laaksonen A.*//Spec. Period. Rep.: Nucl. Magn. Reson. 1985. V. 14. P. 621; 1984. V. 13. P. 64.
3. *Ando I., Webb G. A.* Theory of NMR parameters. L.: Acad. Press, 1983. 218 p.
4. *McFarlane W. Q.*//Rev. Chem. Soc. 1969. V. 2b. P. 187.
5. *Levi G. C., Lichter R. L.* Nitrogen-15 NMR spectroscopy. N. Y.: Wiley, 1979. P. 108.
6. *Freyer W.*//Z. Chem. 1981. B. 21. S. 47.
7. *Martin G. J., Martin M. L., Gouesnard J. P.*//NMR basic principles and progress. B.: Springer-Verl., 1981. V. 18. P. 382.
8. *Binsch G., Lambert J. B., Roberts B. W., Roberts J. D.*//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 5564.
9. *Wasylishen R. E.*//Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 833.
10. *Ramsey N. F.*//Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 303.
11. *Jameson C. J., Gutowsky H. S.*//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 2790.
12. *Pople J. A., Santry D. P.*//Mol. Phys. 1964. V. 8. P. 1.
13. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 342 с.
14. *Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J.* High-resolution nuclear magnetic resonance. N. Y.: McGraw-Hill, 1959. 381 p.
15. *Witanowski M., Webb G. A.* Nitrogen NMR. Plenum Press, 1973. 403 p.
16. *Brevard C., Granger P.* Handbook of high resolution multinuclear NMR. N. Y.: Wiley, 1981. 229 p.
17. *Mason J.*//Chem. Rev. 1981. V. 81. P. 205.
18. *Phillipsborn W., Müller R.*//Angew. Chem. Int. Ed. 1986. V. 25. P. 383.
19. *Benn R., Günther H.*//Ibid. 1983. V. 22. P. 350.
20. *Morris G. A.*//Magn. Reson. Chem. 1986. V. 24. P. 371.
21. *Kupče E. L., Liepiņš E., Lukevics E.*//Angew. Chem. Int. Ed. 1985. V. 24. P. 568.
22. *Kupče E., Lukevics E.*//J. Magn. Reson. 1988. V. 76. P. 63.
23. *Wrackmeyer B., Kersch S., Stader C., Horchler K.*//Spectrochim. acta. A. 1986. V. 42. P. 1113.
24. *Blunden S. J., Frangou A., Gillies D. G.*//Org. Magn. Reson. 1982. V. 20. P. 170.
25. *Hays G. R., Gillies D. G., Blaauw L. P., Claque A. D. H.*//J. Magn. Reson. 1981. V. 45. P. 102.
26. *Kupče E., Liepiņš E., Pudova O., Lukevics E.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 581.
27. *Stader C., Wrackmeyer B.*//J. Magn. Reson. 1987. V. 72. P. 544.
28. *Anderson D. W. W., Bentham J. E., Rankin D. W. H.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 1215.
29. *Ebsworth E. A. V., Edward J. M., Rankin D. W. H.*//Ibid. 1976. P. 1673.
30. *Купче Э. Л., Лиепиньш Э. Э., Пудова О. А., Лукевич Э.*//Спектроскопия ЯМР тяжёлых ядер элементоорганических соединений: Тез. докл. Иркутск, 1983. С. 15.
31. *Kupče E., Liepiņš E., Lukevics E., Astapov B.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 1593.
32. *Bent H. A.*//Chem. Rev. 1961. V. 61. P. 275.

33. Fritz G., Schäfer H.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1974. B. 409. S. 137.
34. Marsmann H.//NMR basic principles and progress. B.: Springer-Verl., 1981. V. 17. P. 235.
35. Dreeskamp H., Hildenbrand K.//Liebigs Ann. Chem. 1975. B. 5. S. 712.
36. Kovacevic K., Maksic Z. B.//J. Mol. Struct. 1973. V. 17. P. 203.
37. Fronzoni G., Galasso V.//Chem. Phys. 1986. V. 103. P. 29.
38. Iley J., Bassindale A. R., Patel P.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. P. 77.
39. Bassindale A. R., Posner T. B.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 175. P. 273.
40. Jancke H., Engelhardt G., Wagner S. et al.//Ibid. 1977. V. 134. P. 21.
41. Sandström J. Dynamic NMR spectroscopy. L.: Acad. Press, 1982. 235 p.
42. Kupče E., Liepiņš E., Lapsiņa A. et al.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 333. P. 1.
43. Уртане И. П., Зелчан Г. И., Лиупиньш Э. Э. и др.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1110.
44. Хасанов Б. Н., Калинин А. В., Штейншнейдер А. Я. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1296.
45. Kupče E., Liepiņš E., Lapsiņa A. et al.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 279. P. 343.
46. Лиупиньш Э. Э., Биргеле И. С., Зелчан Г. И., Лукевич Э.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1537.
47. Купче Э. Л. Дис. .. канд. хим. наук. Рига: Ин-т орг. синт. АН ЛатвССР. 1984.
48. Пестунович В. А., Штеренберг Б. З., Воронков М. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1435.
49. Voronkov M. G., Daykov V. M., Kirpichenko S. V.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 233. P. 1.
50. Пестунович В. А., Штеренберг Б. З., Липпмаа Э. Т. и др.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. С. 1410.
51. Kupče E., Liepiņš E., Lapsiņa A. et al.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 251. P. 15.
52. Kupče E., Liepiņš E., Lukevics E.//Ibid. 1983. V. 248. P. 131.
53. Harris R. K., Kennedy J. D., McFarlane W. NMR and periodic table. L.: Acad. Press, 1978. 432 p.
54. Jenks G. J.//Aust. Dept. Supply. Def. Stand. Lab.: Tech. Note. 1966. N 87.
55. Kennedy J. D., McFarlane W., Pyne G. S., Wrackmeyer B.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. P. 386.
56. McFarlane W., Wrackmeyer B.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. P. 2351.
57. Kennedy J. D., McFarlane W., Pyne G. S., Wrackmeyer B.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 195. P. 285.
58. Wrackmeyer B.//J. Magn. Reson. 1985. V. 61. P. 536.
59. Wrackmeyer B.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 297. P. 265.
60. Wrackmeyer B.//Annu. Rep. NMR Spectrosc. 1985. V. 16. P. 73.
61. Molloy K. C., Quill K., Blunden S. J., Hill R.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 875.
62. Blunden S. J., Cusack D. A., Gillies D. G.//J. Magn. Reson. 1984. V. 60. P. 114.
63. Fjeldberg T., Hope H., Lappert M. F. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 639.
64. McFarlane W., Wrackmeyer B.//Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1975. V. 11. P. 719.
65. Albinati A., Moriyama H., Rüggeger H. et al.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 4430.
66. Pregosin P. S., Kunz R. W.//NMR basic principles and progress. B.: Springer-Verl., 1979. V. 16. P. 153.
67. Jurkschat K., Mügge C., Tzschach A. et al.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 171. P. 301.
68. Jurkschat K., Mügge C., Tzschach A. et al.//Z. anorg. und allgem. Chem. 1980. B. 463. S. 123.
69. Tzschach A., Weichmann H., Jurkschat K.//J. Organometal. Chem. Library. 1981. V. 12. P. 293.
70. Zschunke A., Mügge C., Scheer M. et al.//J. Cryst. Spectrosc. Res. 1983. V. 13. P. 201.
71. Zschunke A., Scheer M., Völtzke M. et al.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 308. P. 325.
72. Kennedy J. D., McFarlane W., Wrackmeyer B.//Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 1299.
73. Alcock N. W., Herron N., Moore P.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. P. 1497.
74. Alcock N. W., Herron N., Moore P.//Inorg. chim. acta. 1979. V. 32. P. L25.
75. Curzon H. H., Herron N., Moore P.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. P. 721.
76. Allerhand A., Addleman R. E., Osman D.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5809.
77. Allerhand A., Bradley C. H.//J. Magn. Reson. 1986. V. 67. P. 173.
78. Kupče E., Lukevics E.//Ibid. 1988. V. 80. P. 359.
79. Maple S. R., Allerhand A.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 56.
80. Kupče E., Lukevics E., Varezshkin Yu. M. et al.//Organometallics. 1988. V. 7. P. 1649.

Институт органического синтеза, Академия наук ЛатвССР, Рига