

УДК 543.42 : 547.244;547.254.6 : 547.256.2

**СПЕКТРЫ ЯМР НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОННО-ДЕФИЦИТНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ. БОРОВОДОРОДЫ, ДИМЕРЫ АЛЮМИНИЙ-
АЛКИЛОВ И КОМПЛЕКСЫ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

И. Б. Голованов и А. К. Пискунов

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	563
I. Качественные квантово-химические представления об образовании электронно-дефицитных связей	563
II. Что понимают под выражениями «энергетически выгодная орбита» и «использование свободных орбит»	568
III. Спектры ЯМР бороводородов	569
IV. ЯМР алюминийорганических соединений	573
V. ЯМР литийорганических соединений	577

ВВЕДЕНИЕ

Известно много соединений, в которых число химических связей превышает число электронных пар: бороводороды¹, димеры алкильных соединений алюминия², бериллия³, комплексы литийорганических соединений⁴ и др.^{5, 6}. Соединения такого типа принято называть электронно-дефицитными.

С помощью метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) были получены сведения о структуре этих соединений, а также об электронном распределении и о его симметрии для некоторых ядер. Ниже рассмотрены наиболее важные результаты изучения электронно-дефицитных соединений методом ЯМР.

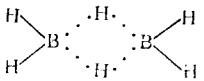
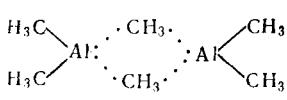
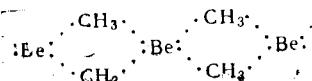
Перед обсуждением данных ЯМР кратко рассматриваются некоторые вопросы качественной теории электронно-дефицитных связей^{1, 5-7}.

**I. КАЧЕСТВЕННЫЕ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
ОБ ОБРАЗОВАНИИ ЭЛЕКТРОННО-ДЕФИЦИТНЫХ СВЯЗЕЙ**

Общим для большинства электронно-дефицитных соединений является наличие атома металла со свободными орбитами, на которые могут быть промотированы осуществляющие связь электроны без большой затраты энергии, и атома или группы атомов, не имеющих неподеленных электронных пар. При этом нет условий для образования донорно-акцепторных связей.

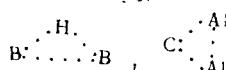
Соединения с электронно-дефицитными связями недостаточно изучены, однако, можно утверждать, что принципиальные особенности структур этих соединений ясны. Так, из данных по диамагнитной восприимчивости² следует, что связи не могут быть «одноэлектронными». Каждая из мостиковых связей по энергии меньше, чем если бы она была «обычной», и длина ее тоже отличается от «обычной». Некоторые примеры из числа наиболее изученных соединений приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Структура соединений	Теплоты образования комплекса ⁵ , ккал	$r_{\text{Ме-Ме'}}$ сумма ковал. радиусов А ^{11,12}	$r_{\text{С-С'}}$ сумма межмол. лек., радиусов, А
 $r_{\text{B-B}} = 1,78 \text{ \AA}^8$ $r_{\text{B-H}_K} = 1,19 \text{ \AA}$ $r_{\text{B-H}_M} = 1,34 \text{ \AA}$ $\angle \text{H}_M \text{BH}_K = 121,5^\circ$ $\angle \text{H}_M \text{BH}_M = 100^\circ$	32	1,82	3,8
 $r_{\text{Al-Al}} = 2,55^9$ $r_{\text{Al-C}_K} = 1,99 \text{ \AA}$ $r_{\text{Al-C}_M} = 2,24 \text{ \AA}$ $\angle \text{C}_M \text{AlC}_M = 70^\circ$	20	2,86	3,8
 $r_{\text{Be-Be}} = 1,93 \text{ \AA}$ $\angle \text{Be-C-Be} = 66^\circ$ $r_{\text{Be-Be}} = 2,10 \text{ \AA}$	—	2,26	3,8

Мостиковые связи В...Н, Ве...С и Al...С длиннее, чем соответствующие концевые связи. Последние по длине совпадают с «обычными».

Экспериментальные значения расстояний металл—металл в этих соединениях близки к таковым для молекул Ме₂. Поэтому связывание в таких комплексах пытались объяснить образованием «протонированных двойных связей»². Затем были высказаны соображения в пользу образования многоцентровых орбит¹³ типа



По-видимому, малое расстояние Ме—Ме необходимо для образования локализованных трехцентровых орбит.

Расстояние С—С в комплексах обычно близко к ван-дер-ваальсовскому, и атомы С можно считать валентно несвязанными.

Характерной особенностью является и то, что угол Ме—С—Ме меньше 90°. Это говорит о том, что орбиты атомов металла образуют связи с одной орбитой атома С, а также о взаимодействии атомов металла друг с другом. По-видимому, образование таких связей затрудняется с увеличением размеров атома металла.

Электронно-дефицитные связи могут быть различными по степени полярности. В диборане, например, связи В...Н близки к ковалентным, а в димере фениллития они, по-видимому, сильно полярны. Это можно предполагать исходя из характеристик атомов, образующих связь. В табл. 2 приводятся некоторые данные об атомах, связи между которыми обсуждаются ниже.

Хотя электрострицательность является очень грубой характеристикой степени ионности связей, тем не менее она, например, позволяет сказать, что связи С—Li должны быть более полярны, чем В—Н и т. д.; поэтому в случае литийорганических комплексов надо учитывать и вклад ионного состояния.

ТАБЛИЦА 2

Свойства	Атомы				
	Li	Be	B	Al	C
Положение атомных уровней (занятые и свободные) ¹⁴	-3,6...— -5,4...— $E, \text{ eV}$	—	—	—	—
Электроотрицательность ¹⁵	0,95	1,5	2,0	1,5	2,5
Ковалентные радиусы ^{11,12}	1,34	0,96	0,84	1,26	0,77

Спектральные данные об атомных уровнях также несколько проясняют вопрос об использовании свободных орбит. Действительно, наиболее выгодно использовать те орбиты, энергия промотирования на которые меньше, а также меньше и энергия самой орбиты. Если размеры атомов близки, то прочность связи в комплексе будет большей для того атома, свободные уровни которого ближе к занятым, ниже по энергии. Так, например, размеры атомов Al и Li близки, и поэтому надо ожидать, что связи C—Li будут прочнее, чем связи C—Al. Имеющиеся данные об энергии связи C...Li подтверждают это предположение^{16,17}.

Теоретически образование электронно-дефицитных соединений с преимущественно ковалентными связями можно рассматривать как обычную для квантовой химии задачу о нескольких электронах в поле нескольких центров, причем число атомных орбит, из которых строятся молекулярные орбиты, больше числа электронов, участвующих в связях^{1,5-7}.

В качестве наиболее простого примера рассмотрим молекулярный ион [A—B—C]⁺, связывание в котором обеспечивается парой электронов. Будем считать, что атомы A, B и C расположены на одной линии, обмена между A и C нет и перекрыванием во всех случаях можно пренебречь.

Тогда в рамках простейшего метода ЛКАО МО¹⁸, выбрав молекулярную орбиту в виде $\psi = a_1\psi_A + a_2\psi_B + a_3\psi_C$, получим секулярное уравнение для определения энергии:

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta_1 & 0 \\ \beta_1 & \alpha_B - E & \beta_2 \\ 0 & \beta_2 & \alpha_C - E \end{vmatrix} = 0.$$

Если атомы A и C сильно отличаются друг от друга и взаимодействие атома B с одним из них (например с A) значительно больше, чем с другим, т. е. $\beta_1 \gg \beta_2$, то это равносильно тому, что мы имеем дело с системой [A—B]⁺ + ион C⁺.

Энергия электрона на молекулярной орбите в этом случае (считаем, что $\alpha_A - \alpha_B \ll \beta$) будет:

$$E = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} + \beta.$$

Если же атомы A и C одинаковы и при этом ион C⁺ подошел на близкое расстояние, так что A—B равно по длине A—C, то секулярное уравнение будет иметь вид:

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_B - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_A - E \end{vmatrix} = 0$$

и энергии молекулярных орбит

$$E_1 = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} + \sqrt{2}\beta,$$

$$E_2 = \alpha_A,$$

$$E_3 = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} - \sqrt{2}\beta.$$

Выигрыш энергии, который получается при образовании электронно-дефицитного соединения $(A-B-A^1)^+$, вычисляется как разность энергии иона $(A-B-A^1)^+$, когда используется свободная орбита, и энергии системы, состоящей из изолированной молекулы AB и иона A^+ , когда орбита A не используется:

$$\Delta E = 2 \left(\frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} + \sqrt{2}\beta \right) - 2 \left(\frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} + \beta \right) = 0.82\beta,$$

где ΔE — энергия делокализации электрона.

Отметим, что этот результат получен в следующих предположениях: 1) атомы A и A^1 близки по свойствам или одинаковы, 2) перекрывание $A-B$ и $B-A^1$ одинаково (т. е. одинаковы длины связей $A-B$ и $B-A^1$), 3) энергия промотирования электронов в валентное состояние равна нулю. Как отмечалось, этим требованиям удовлетворяют некоторые из рассматривавшихся выше соединений.

Можно предполагать, что используемые атомом B орбиты должны быть одинаковыми в направлении A и A^1 , т. е. в структуре комплекса должна быть известная локальная симметрия. Если атом B предоставляет одну орбиту, то ее перекрывание с атомами A и A^1 должно быть одинаковым.

Многоцентровые орбиты должны образовываться в случае сопряжения и в электронно-дефицитных молекулах. Действительно, если для образования «обычных» двухцентровых связей используется n орбит, то из них получается $\frac{n}{2}$ связывающих и $\frac{n}{2}$ разрыхляющих орбит. На связывающих орбитах размещается n электронов, а разрыхляющие орбиты остаются свободными. Если бы электронов было больше, чем n , то они должны были бы занять некоторые из разрыхляющих орбит. В том случае, когда n орбит используется для образования трехцентровых связей, они дадут $n/3$ связывающих орбит. Остальные будут несвязывающие, или разрыхляющие. На связывающих орбитах будут размещены $2n/3$ электронов, а остальные электроны будут занимать разрыхляющие орбиты. Очевидно, в случае электронно-дефицитных соединений как раз и не хватает тех электронов, которые должны были бы занимать разрыхляющие орбиты.

Помимо связывания в комплекс с образованием многоцентровых орбит со связями, близкими к ковалентным, как рассмотрено выше, существует возможность образования комплексов за счет полярных связей.

Для любой двухатомной молекулы $A-B$ молекулярную орбиту можно представить в виде $\psi = a_1\psi_A + a_2\psi_B$ и энергия занятой орбиты

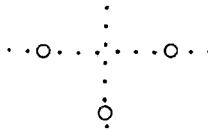
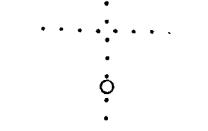
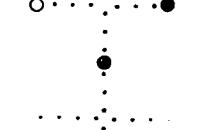
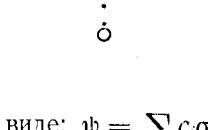
$$E = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} + \beta,$$

где

$$\alpha_i = \int \psi_i^* \mathbf{H} \psi_i d\tau; \quad \beta = \int \psi_1^* \mathbf{H} \psi_2 d\tau.$$

Если связь А—В сильно полярна, то может образоваться комплекс $(A-B)_2$. Для простоты будем считать его симметричным, причем длины связей близкими к таковым для мономерной молекулы АВ.

Для описания комплекса $(A-B)_2$ в качестве исходных атомных орбит можно выбрать симметризованные орбиты, вид и символическое представление которых приведены в табл. 3.

Орбита	Символическое представление	ЦА 3
$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{A_1} + \Psi_{A_2}) = \sigma_1$		a_{1g}
$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{B_1} + \Psi_{B_2}) = \sigma_2$		a_{1g}
$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{A_1} - \Psi_{A_2}) = \sigma_3$		b_{1g}
$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{B_1} - \Psi_{B_2}) = \sigma_4$		b_{1g}

Молекулярные орбиты выбираются в виде: $\psi = \sum_i c_i \sigma_i$, при этом наиболее низкая энергия определяется из уравнения:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

где:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \sigma_1 \mathbf{H} \sigma_1 d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{A_1} + \Psi_{A_2}) \mathbf{H} \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{A_1} + \Psi_{A_2}) d\tau = \\ &= \frac{1}{2} \left[\int \Psi_{A_1} \mathbf{H} \Psi_{A_1} d\tau + 2 \int \Psi_{A_1} \mathbf{H} \Psi_{A_2} d\tau + \int \Psi_{A_2} \mathbf{H} \Psi_{A_2} d\tau \right] = \\ &= \int \Psi_{A_1} \mathbf{H} \Psi_{A_1} d\tau + \int \Psi_{A_1} \mathbf{H} \Psi_{A_2} d\tau = \alpha_1 + \beta' = (1 + k_1) \alpha_1 \quad k_1 \geq 0 \\ H_{22} &= \int \sigma_2 \mathbf{H} \sigma_2 d\tau = (1 + k_2) \alpha_2 \quad k \geq 0 \\ H_{12} &= \int \sigma_1 \mathbf{H} \sigma_2 d\tau = 2\beta \end{aligned}$$

Так как все длины связей в диаметре одинаковы, решением будет:

$$E_1 = \frac{(1 + k_1) \alpha_1 + (1 + k_2) \alpha_2}{2} + 2\beta$$

$$E_2 = \frac{(1 + k_1) \alpha_1 + (1 + k_2) \alpha_2}{2} - 2\beta.$$

Другие решения находим из уравнений:

$$\mathbf{H}\psi_3 = E_3\psi_3 \quad \psi_3 = \sigma_3$$

$$\mathbf{H}\psi_4 = E_4\psi_4 \quad \psi_4 = \sigma_4$$

$$E_3 = \int \sigma_3 \mathbf{H} \sigma_3 d\tau = (1 - k_1) \alpha_1 \quad k_1 \geq 0$$

$$E_4 = \int \sigma_4 \mathbf{H} \sigma_4 d\tau = (1 - k_2) \alpha_2 \quad k_2 \geq 0$$

Считаем, что $|(1 - k_1) \alpha_1| > |(1 - k_2) \alpha_2|$.

Занятые орбиты имеют энергию:

$$E_1 = \frac{(1 + k_1) \alpha_1 + (1 + k_2) \alpha_2}{2} + 2\beta$$

$$E_3 = (1 - k_1) \alpha_1.$$

Разность энергии димера и двух мономерных молекул А—В:

$$\Delta E = (1 - k_1) \alpha_1 - (1 - k_2) \alpha_2.$$

Откуда, в случае $k_1 = k_2 = 0$:

$$\Delta E = \alpha_1 - \alpha_2.$$

Таким образом, проведенный анализ указывает на возможность образования комплексов без использования свободных орбит за счет полярного взаимодействия. Отметим, что при этом комплекс из полярных молекул приобретает свойства ковалентного соединения: дипольный момент комплекса равен нулю, есть молекулярная орбита, охватывающая все ядра и т. д.

В этом случае роль перекрывания мала не из-за того, что мало перекрывание атомных связевых орбит, а из-за малой плотности электронов на этих орбитах, и увеличение перекрывания за счет использования более направленных свободных орбит ничего не меняет (перекрывание «пустыми» орбитами не дает связи). Подобная ситуация имеет место в некоторых металлоорганических соединениях, а также в случае образования внутримолекулярных водородных связей^{2, 19}. Точные расчеты^{20, 21}, проведенные для H_3^+ и B_2H_6 , подтверждают правильность высказанных суждений для случая образования неполярных мостиковых связей.

Исходя из изложенного можно утверждать, что связывание в электронно-дефицитных соединениях обусловлено: 1) делокализацией электронов при образовании многоцентровых орбит с использованием свободных орбит атома металла, или 2) сильным полярным взаимодействием при образовании структур с чередующимися зарядами разной полярности; многоцентровые орбиты могут образовываться в этом случае без использования свободных орбит атома металла.

II. ЧТО ПОНИМАЮТ ПОД ВЫРАЖЕНИЯМИ «ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВЫГОДНАЯ ОРБИТА» И «ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВОБОДНЫХ ОРБИТ»

Говоря об «энергетически выгодной свободной орбите» следует иметь в виду, что энергия промотирования электрона в валентное состояние невелика и может быть возвращена при образовании химических связей данного атома с другими. Использование этой определенной орбиты («свободной орбиты») означает, что на ней есть какая-то электронная

плотность, т. е. наиболее выгодные многоцентровые молекулярные орбиты получаются в том случае, когда в их образовании принимает участие именно эта свободная орбита. На языке МО ЛКАО это означает, что если молекулярную орбиту ψ_m можно записать в виде $\psi_m = \sum_k a_k \psi_k$, то коэффициент при «выгодной» орбите отличен от нуля.

Часто в литературе не оговаривают, что понимают под этими выражениями^{6, 7, 22}. Например, Гофман²³ считает, что при использовании свободной 3p-орбиты Al в соединениях типа $[Al(C_2H_5)_3]_2$ мостиковая группа CH_2 должна быть в более слабых полях, чем концевая, так как в этом случае электроны атома C распределяются на две орбиты Al. Это утверждение означает, что с мостиковой группы CH_2 какой-то заряд переходит на «выгодные» орбиты атомов Al. Однако это было бы правильно, если бы было доказано, что при использовании свободных орбит атома Al имеет место «натекание» заряда на его свободные орбиты с других атомов или атомных групп, а использование этих свободных орбит электронами атома Al с целью создания более направленных орбит невыгодно. Такой анализ не проводился. Обратный эффект имеет место в бороводородах. В случае диборана²⁴ мостиковые протоны находятся в более сильных полях, чем концевые, т. е. на мостиковые протоны переходит заряд с бора, однако считается, что при образовании многоцентровых молекулярных орбит используются свободные p-орбиты атома бора. В этом случае, свободные орбиты атома используются «своими» электронами.

Одним из основных вопросов при изучении связей в электронно-дефицитных соединениях является вопрос об участии свободных орбит атома металла в образовании многоцентровых молекулярных орбит.

Ниже при обсуждении данных ЯМР будет обращено внимание на эксперименты, подтверждающие использование свободных p-орбит атомов B, Al и Li.

III. СПЕКТРЫ ЯМР БОРОВОДОРОДОВ

Исследованиям структуры и свойств бороводородов посвящено много обстоятельных статей^{1, 25}, поэтому здесь мы ограничимся лишь рассмотрением данных ЯМР, полученных для этих соединений.

Изучение бороводородов методом ЯМР началось уже после того, как были выяснены их наиболее важные особенности. Однако применение метода ЯМР дало больше, чем подтверждение ранее полученных результатов.

1. Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР)

Спектры ПМР бороводородов очень сложны из-за расщеплений, связанных со взаимодействием протонов с ядрами B^{11} и B^{10} . Для примера на рис. 1 приведены спектры ПМР диборана, пентаборана и декаборана. Асимметричный вид спектра ПМР в случае диборана исключает возможность осуществления «этаноподобной» структуры.

Упрощение вида спектра получается при использовании метода двойного ядерного резонанса²⁶. Суть его заключается в том, что помимо высокочастотного поля, вызывающего переходы ядра H^1 , накладывается сильное поле, соответствующее частоте переходов ядер B^{11} . Это приводит к насыщению сигналов B^{11} . При насыщении ядро B^{11} как бы перестает взаимодействовать с протонами, и расщепления, обусловленные взаимодействием B^{11} — H^1 , исчезают. На рис. 2 приведены спектры ПМР тех

же соединений, что и на рис. 1, полученные с помощью метода двойного резонанса.

Спектр дигорана указывает на наличие двух типов протонов. Из отношения интенсивностей сигналов следует, что одна группа состоит из двух атомов водорода, а другая — из четырех. Это подтверждает «мостиковую» структуру дигорана.

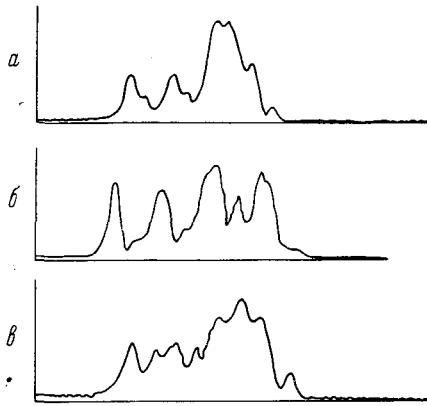


Рис. 1. Спектры ПМР бороводородов²⁴ ($f_{рез}=30$ мггц); *а* — дигоран, *б* — пентаборан-9, *в* — декаборан

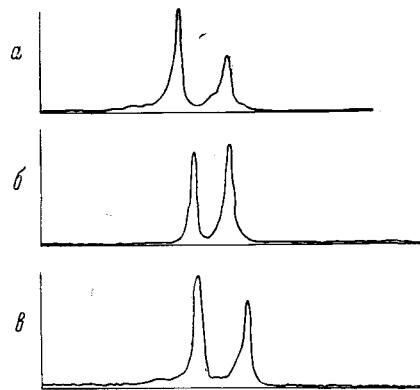


Рис. 2. Спектры ПМР бороводородов ($f_{рез}=30$ мггц), полученные при насыщении B^{11} на частоте 9,65257 мггц; *а* — дигоран, *б* — пентаборан, *в* — декаборан

Молекула пентаборана B_5H_9 имеет тетрагональную пирамидальную структуру²⁷. Атом B, расположенный в вершине пирамиды, связан с одним протоном, а каждый атом B, лежащий в основании пирамиды, связан с одним концевым атомом водорода и двумя мостиковыми. Спектр ЯМР должен в принципе дать 3 группы линий с соотношением интенсивностей 1:4:4. Экспериментально наблюдаемый спектр ПМР (рис. 1, *б*) состоит из четырех интенсивных линий (сигнал концевых протонов, связанных с атомами B в основании пирамиды, расщеплен из-за взаимодействия с B^{11}), четырех слабых линий, несколько сдвинутых в область сильных полей (линия от протона, находящегося в вершине пирамиды, расщеплена из-за взаимодействия с B^{11}) и, наконец, группы линий от мостиковых протонов, которая накладывается на спектр концевых протонов. Применяя метод двойного резонанса, при насыщении ядер B^{11} , лежащих в основании, наблюдают спектр, состоящий из двух линий, равных по интенсивности. Это означает, что число концевых и мостиковых протонов, связанных с атомами B в основании пирамиды, одинаково. При насыщении «вершинного» ядра B^{11} наблюдается сигнал от связанного с ним протона; сигнал расположен между сигналами от концевых и мостиковых протонов, лежащих в основании пирамиды.

Спектры ПМР пентаборана-11, декаборана и др. подробно описаны²⁸⁻³³. Анализ спектров подтвердил установленные ранее особенности строения этих соединений.

Спектры ПМР были получены для чистых соединений, а не для растворов; внешние стандарты не применялись, а в подавляющем большинстве случаев спектры не калибровались. Для дигорана измерено значение внутреннего химического сдвига: линии ЯМР мостиковых протонов сдвинуты в область сильных полей на $4,3 \cdot 10^{-6}$ относительно концевых.

Это говорит о том, что величина отрицательного заряда на мостиковых протонах больше, чем на концевых, и если концевые связи $B-H$ принято считать близкими к ковалентным, то в мостиковых связях имеется значительный процент ионности. Действительно, пользуясь волновыми функциями диборана, полученными Ямадзаки²¹, легко показать, что избыток отрицательного заряда на мостиковом протоне по сравнению с концевым составляет $\sim 0,25 e$. На каждом из атомов B имеется положительный заряд $\sim +0,24 e$. Очевидно, такое распределение зарядов отвергает модель Питцера и Гутовского², объясняющую связь образованием «протонированной двойной связи» $B-B$, так как в этом случае надо было бы ожидать появления сигнала от мостиковых протонов в слабых полях.

Керн и Липскомб³⁴ провели приближенный расчет постоянных магнитного экранирования для мостиковых и концевых протонов в диборане и получили качественное согласие с экспериментальными результатами. Они показали, что мостиковые протоны находятся в сильных полях, и внутренний химический сдвиг найден равным $3,2 \cdot 10^{-6}$.

2. Спектры ЯМР B^{11}

Спектры ЯМР бороводородов показали наличие неэквивалентных ядер B^{11} и пр斯顿ов и дали дополнительные подтверждения правильности структур, установленных с помощью других методов.

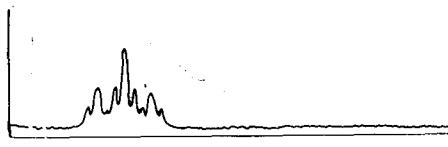


Рис. 3. Спектр ЯМР B^{11} диборана²⁴
($f_{\text{рез}} = 12,3$ мегц)

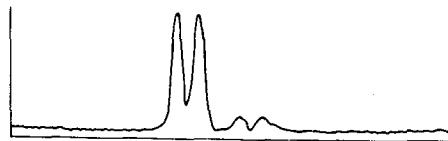


Рис. 4. Спектр ЯМР B^{11} пентаборана²⁴
($f_{\text{рез}} = 12,3$ мегц)

Спектр ЯМР B^{11} диборана состоит из 9 линий²⁴ (рис. 3). Из-за сильного взаимодействия с концевыми протонами линия B^{11} дает тройной спектр ($J_{B^{11}-H_k} = 137$ гц), а взаимодействие с мостиковыми протонами вызывает дополнительное тройное расщепление каждой из трех линий ($J_{B^{11}-H_m} = 48$ гц). Анализ спектра подтверждает неэквивалентность двух групп протонов и показывает эквивалентность ядер B .

Спектр пентаборана-9 состоит из 2 линий с соотношением интенсивностей $\sim 4:1$ (рис. 4). Взаимодействие атомов B , лежащих в основании пирамиды, с мостиковыми протонами четко не проявляется, но линии значительно шире, чем в диборане. Возможно, что одной из причин уширения линий ЯМР B^{11} является взаимодействие ядра B^{11} с мостиковым протоном.

Спектры ЯМР B^{11} других бороводородов подробно описаны^{30-33, 35, 36}, и поскольку интерпретация спектров давалась в большинстве случаев для подтверждения их строения, то мы ограничимся рассмотрением диборана и пентаборана-9.

Изучение ЯМР B^{11} проводилось более тщательно, чем ЯМР пр斯顿ов. В настоящее время имеется много данных о химических сдвигах B^{11} и о спин-спиновых взаимодействиях $B^{11}-H^1$. В табл. 4 приводятся данные по химическим сдвигам и спин-спиновым взаимодействиям для некоторых борсодержащих соединений³⁶.

Как видно из табл. 4, сдвиг B^{11} в диборане относительно $B(OCH_3)_3$ очень мал. По-видимому, можно считать, что атом B в соединениях, подобных $B(OCH_3)_3$, «оголен».

Однако такое предположение не будет справедливым для других боросодержащих соединений (например, для диборана), так как замечено, что при изменении гибридизации атома B (при переходе от sp^2 к sp^3) уменьшается парамагнитный вклад в константы экранирования^{35, 36}.

ТАБЛИЦА 4

Соединение	$\delta = \frac{H_{\text{обр}} - H_{\text{эт}}}{H_{\text{эт}}} \cdot 10^4$	$J_{B^{11}-H^1}$, гц
(1) $B(OCH_3)_3$	0	
(2) $B(OC_2H_5)_3$	+0,6	
(3) $\begin{array}{c} H-CH_3 \\ \\ B-N \\ \\ H_3C-N \\ \\ B-N \\ \\ H \quad CH_3 \end{array}$	-14,3	134
(4) $NaBH_4$	+61,0	81
(5) B_2H_6	+0,5	137(H_K) 48(H_M)
(6) B_4H_9	+25,0 +59,9 +30,8	132 156
	основание	вершина
(7) B_5H_9	+30,8	168
(8) $B_{10}H_{14}$	+6,9 +19,5	124 128
(9) B_5H_{11}	-16,2 +0,7	134 162
	основа- ние	вершина

Без оценки изменений парамагнитного вклада нельзя делать заключений об электронной плотности на ядре B^{11} .

Константы спин-спинового взаимодействия $B^{11} - H^1$ в случае бороводородов могут быть качественно объяснены на основе предположения Гутовского и других³⁷ о том, что спин-спиновые взаимодействия между H^1 и другими ядрами будут зависеть от доли s -характера в гибридной орбите связанного с водородом атома. Таким образом, константа взаимодействия между H^1 и sp^2 -гибридизованным атомом B должна быть больше, чем между H^1 и sp^3 -гибридизованным. Данные табл. 4 подтверждают это предположение. Так например, для соединения (3), у которого гибридные орбиты B в близи sp^2 , величина $J_{B^{11}-H^1}$ равна 134 гц, а для $NaBH_4$, где гибридизация атома B близка к sp^4 , $J_{B^{11}-H^1} = 81$ гц.

Если константа спин-спинового взаимодействия $J_{B^{11}-H^1}$ отражает влияние s -характера гибридной орбиты атома B , то гибридные орбиты атома B в гидридах представляют собой промежуточные орбиты между sp^2 и sp^3 . В случае диборана отчетливо проявляется различие в гибридизации орбит бора, связанных с концевыми и мостиковыми протонами (137 и 48 гц). В последнем случае вклад p -характера больше.

Данные по спин-спиновому взаимодействию показывают, что связи $B-H$ (даже мостиковые) преимущественно ковалентны. Если бы они были сильно полярны, то, по-видимому, величина спин-спинового взаимодействия $J_{B^{11}-H^1}$ была бы близка к нулю, что и имеет место для $B(OCH_3)_3$.

3. О насыщении сигналов ЯМР B^{11}

Известно, что ядро B^{11} имеет ядерный квадрупольный момент, а взаимодействие ядерного квадруполя с «решеткой» и с другими ядрами укорачивает²⁶ как время спин-решеточной релаксации T_1 , так и время спин-спиновой релаксации T_2 . Оптимальными условиями для регистрации спектров являются короткое T_1 (так как интенсивность сигнала $\sim \sqrt{T_2/T_1}$) и длинное T_2 (так как разрешение $\sim 1/T_2$). Отличия в ширинах линий или в их интенсивностях могут дать некоторые сведения об электронном окружении ядра B^{11} .

Действительно, во многих спектрах ЯМР B^{11} бороводородов площади сигналов ЯМР ядер B^{11} в неэквивалентных положениях дают только приближенно количество ядер, находящихся в соответствующих положениях. Это объясняется тем, что ядра B^{11} находятся в электронном окружении с неодинаковой симметрией и взаимодействие квадрупольного момента B^{11} с электрическим полем по-разному изменяет время спин-решеточной релаксации для ядер, находящихся в разных положениях. Например, сигнал ЯМР B^{11} иона BH^- , легко насыщается (T_1 — большое) и это является результатом симметрии электронного окружения ядра B^{11} , которое уменьшает взаимодействие квадрупольного момента B^{11} с решеткой. Подобное положение имеет место и в случае обмена.

Изучение «относительной легкости насыщения» в случае бороводородов дало следующее: BH_2 — группы в тетраборане-10 насыщаются легче, чем BH -группы³⁸; вершинный атом В в пентаборане-9 насыщается легче, чем атомы В, лежащие в основании пирамиды и т. д.^{33, 39}. В обоих случаях у этих ядер получается более легкое насыщение из-за высокой симметрии электронного окружения.

Для гексаборана-10 найдено, что ядра B^{11} , лежащие в основании, насыщаются заметно легче, чем вершинные, и это трудно объяснить наличием симметричного электронного окружения, обусловленного самой структурой соединения. По-видимому, это вызвано обменом «мостиковых» атомов водорода, так как при подобных внутримолекулярных перегруппировках повышается симметрия электронного окружения. Обмен приводит к тому, что отсутствует спин-спиновое взаимодействие $J_{B^{11}-H_M}$, отмечавшееся ранее для пентаборана-9 и для других соединений³⁹.

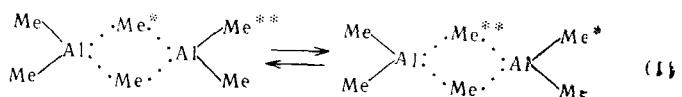
IV. ЯМР АЛЮМИНИИОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Некоторые алюминийорганические соединения принадлежат к типу электронно-дефицитных. Это, например, димеры trimетилалюминия, триэтилалюминия, полимеры $Al(O-i-C_3H_7)_3$ и др.^{2, 40}.

Отличие алюминийорганических соединений от соединений бора состоит в том, что в них при образовании мостиковых связей большую роль может играть полярность связей. Действительно, в соответствии с правилами электроотрицательности¹⁵, полярность связей C—Al составляет $\sim 30\%$. Кроме того, при образовании многоцентровых орбит с участием свободной $3p$ -орбиты энергии мостиковых связей $Al...C$ должны быть значительно меньше, чем для $B—H$, так как энергия промотирования в валентное состояние для атома Al больше, чем для B (см. табл. 2). И, наконец, при образовании димеров в случае алюминий-алкилов могут возникать стерические препятствия для образования комплексов².

1. Спектры ПМР

Ранее было установлено, что триметилалюминий существует в твердом состоянии в виде димера (структура его приведена в табл. 1). В растворах бензола² и в газообразном состоянии⁴¹ триметилалюминий существует также в виде димера, однако в первых работах по ПМР спектр $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ состоял из одной линии^{26, 42}. Это можно было объяснить или эквивалентностью всех групп в димере, или быстрым обменом:



Мюллер и Причард⁴³ показали, что при обычных температурах существует обмен между мостиковыми и концевыми группами CH_3 . При охлаждении раствора триметилалюминия в циклопентане до -75° получен спектр, состоящий из двух линий с соотношением интенсивностей 2:1. Вид спектра приведен на рис. 5. Сдвиги мостиковых и концевых

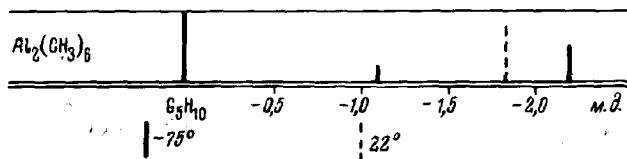
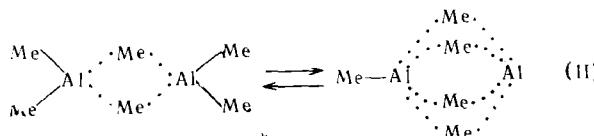


Рис. 5. Спектр ПМР димера триметилалюминия⁴⁴

метильных групп относительно сигнала циклопентана равны соответственно 1,04 и $2,17 \cdot 10^{-6}$. При повышении температуры сигнал от мостиковых групп расширялся и сливался с сигналом от концевых групп.

Энергия активации указанного перехода, вычисленная из температурной зависимости вида спектра, имела величину в пределах 6–14 ккал/моль. Теплота диссоциации димера равна⁵ 20,2 ккал/моль, и, по-видимому, триметилалюминий не диссоциирует на мономеры при переходе (I). Предполагают⁴³, что образование переходного состояния может включать разрыв одной связи $\text{Al}—\text{C}$, или образование новых связей $\text{Al}... \text{C}$ для переходных структур, т. е.

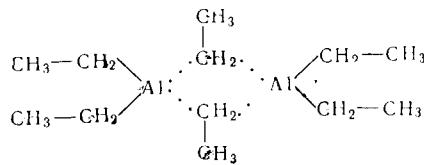


Сверхтонкое расщепление, обусловленное взаимодействием $\text{Al}^{27}—\text{H}^1$, не наблюдалось. Линии ПМР имеют большую ширину (~ 6 гц).

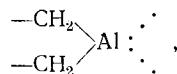
В случае метилхлорида алюминия $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2$ линии ПМР имеют ширину ~ 1 гц ($f_{\text{рез}} = 40$ мгц), однако и в этом случае в интервале температур $85—0^\circ$ спин-спиновое взаимодействие $\text{Al}^{27}—\text{H}^1$ не было обнаружено⁴⁴.

Отсутствие сверхтонкого расщепления легко объяснить большой полярностью связей $\text{C}—\text{Al}$, или тем, что в гибридной орбите Al «примесь» $3s$ -состояния мала.

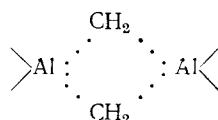
ПМР — спектр $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ свидетельствует о том, что все группы CH_2 эквивалентны^{23, 45}. Можно было бы ожидать неэквивалентность групп CH_2 , предполагая «обычную» ассоциацию²³:



Спектр ПМР приведен на рис. 6. Сигнал метиленовой группы появляется при «среднем» значении поля: между положениями, ожидающимися при более сильном поле для



и положением для мостиковых групп CH_2 в конфигурации:



Сигнал ЯМР мостиковой структуры, по мнению Гофмана²³, нужно ожидать в более слабом поле, так как в этом случае электроны связи $\text{C}-\text{Al}$ распределяются на две орбиты алюминия.

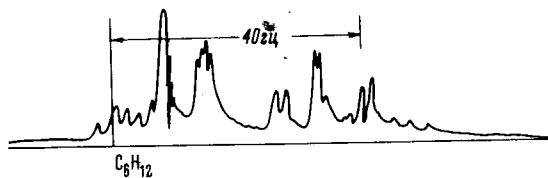
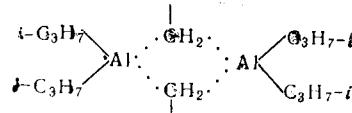


Рис. 6. Спектр ПМР димера триэтилалюминия⁴⁴
($f_{\text{рез}}=40$ мггц)

О гипотетических положениях сигналов внешних этильных групп (или мостиковых) можно судить из спектров соединений с группами $-\text{Al}-\text{CH}_2-$, которые не ассоциированы, как например⁴⁶, $\text{Al}-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, или содержат этильную группу только в мостиковой связи, как, например, в случае



Для групп CH_2 в этих случаях²³ получается разность частот в 17,6 гц (при $f_{\text{рез}}=40$ мггц), причем мостиковая метиленовая группа дает сигнал в более слабых полях, чем концевая. Но в силу того, что для триэтилалюминия наблюдается одна линия, предполагается²³, что в этом случае имеет место алкильный обмен. Полагая, что сдвиг между концевыми и мостиковыми группами $-\text{CH}_2-$ должен быть порядка 17 гц,

можно сделать вывод, что мостиковая связь Al...C нестабильна и имеет продолжительность жизни $\tau \ll 10^{-2}$ сек.

Однако нестабильность связей Al...C нельзя считать окончательно установленной, так как не исследовались спектры ЯМР при низких температурах (как в случае триметилалюминия⁴³), а также не изучалась

приложимость «статической» модели, предложенной ранее Гутовским и Питцером² (предполагается связывание в комплекс из-за образования связей Al...H, как показано на рис. 7). Эта модель разумна с точки зрения «геометрии» и для объяснения одинаковых положений сигналов метиленовых групп не надо постулировать существование обмена.

Данные о спектрах ПМР других соединений (диэтилалюминий гидрида и др.^{23, 44, 45}) отрывочны и здесь не рассматриваются.

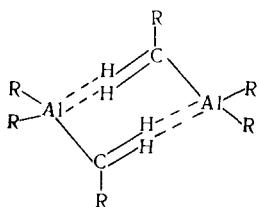


Рис. 7. Структура димера триэтилалюминия по Питцеру и Гутовскому²

2. ЯМР Al²⁷

Ядро Al²⁷ имеет сравнительно большой квадрупольный момент ($Q=0,149 \cdot 10^{-24} e \cdot cm^2$), и если его электронное окружение не имеет достаточной симметрии, то из-за взаимодействия квадрупольного момента с электрическим полем T_2 уменьшается и линия Al уширяется. Линии ЯМР Al²⁷, как правило, имеют большую ширину, но так как диапазон сдвигов для Al²⁷ велик, то удается провести измерения не только ширин линий, но и химических сдвигов с точностью $\pm 10 \cdot 10^{-6}$. Некоторые данные⁴⁷ ЯМР соединений алюминия приводятся в табл. 5.

Спектры приведенных в табл. 5 соединений снимались на частоте $f_{рез} = 7,2$ мггц.

Узкие линии ЯМР Al²⁷ дают соединения, имеющие около ядра Al²⁷ симметрию электрического поля, близкую к тетраэдрической Al(CH₃)₃, AlCl₃ и раствор полимера Al(O—i-C₄H₉)₃.

Чистый триметилалюминий дает более широкую линию ЯМР Al²⁷, чем AlCl₃, и это можно объяснить тем, что димер [Al(CH₃)₃]₂ образуется из-за возникновения связей⁴⁷ Al...H, т. е. в межмолекулярной связи принимает участие атом водорода метильной группы, а не атом С. Это противоречит рентгеновским данным, но хорошо согласуется с данными по комбинационному рассеянию и инфракрасным спектрам², где найдено, что симметрия [AlCl₃]₂ выше, чем симметрия [Al(CH₃)₃]₂.

Димер триэтилалюминия дает относительно «узкую» линию, по-видимому, из-за того, что градиент электрического поля на ядре Al²⁷ уменьшается при образовании связей Al...H. Если бы существовал обмен, то надо было бы ожидать линию ЯМР, почти совпадающую по ширине с линией триметилалюминия. В случае молекул-мономеров, например Al(i-C₄H₉)₃, симметрия электронного окружения ядра Al²⁷ ниже и линии становятся значительно более широкими.

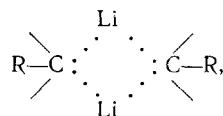
Химические сдвиги рассматриваемых соединений не были интерпретированы.

ТАБЛИЦА 5

Соединение	$\delta = \frac{H_{\text{обр}} - H_{\text{эт}}}{H_{\text{эт}}} \cdot 10^6$	Ширина линии, гс
Al(N ₂ O) ₆ ⁺	0	0,05
[Al(CH ₃) ₃] ₂	-156	0,4
[Al(C ₂ H ₅) ₃] ₂	-171	1,5
Al(i-C ₄ H ₉) ₃	-220	5,4
Al(O—i-C ₄ H ₉) ₃ (раствор в гептане)	-7	0,09
[AlCl ₃] ₂	-91	0,3
H—Al(i-C ₄ H ₉) ₂	-162	8,9

V. ЯМР ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В работе⁴ было установлено, что литийорганические соединения сильно ассоциированы, причем в случае этиллития даже в парах молекулы существуют преимущественно в виде тетрамеров и гексамеров⁴⁸. Сильно разветвленные молекулы трет.-C₄H₉Li дают комплексы-тетрамеры в растворе бензола⁴⁹. Простейший ассоциат-димер был найден в эфирном растворе фениллития⁵⁰. Однако ни в одной из известных нам работ не было обнаружено мономерных молекул литийорганических соединений. Высказывались соображения^{2, 50}, что межмолекулярные связи в комплексах возникают из-за сильной полярности связей C—Li. Исходя из данных по ИК спектрам⁵¹ и по химическому поведению веществ (растворимость в неполярных растворителях, электропроводность и др.), было высказано предположение, что в комплексах литийорганических соединений образуются многоцентровые молекулярные орбиты и мостиковые связи C... Li:



причем в образовании многоцентровых орбит принимают участие 2p-орбиты атома Li. Связи C... Li предполагались существенно ковалентными.

Отличие атома Li от атомов B и Al состоит в том, что в нормальном состоянии не используются 2p-орбиты атома Li (и поэтому для решения поставленной задачи необходимы сведения об участии любой из 2p-орбит в связях). Кроме этого надо учитывать, что полярность связей может играть важную роль в образовании комплексов.

1. Спектры ПМР

Данные по спектрам ПМР некоторых литийорганических соединений приведены в табл. 6.

На рис. 8—10 приведены спектры ПМР метил-, этил- и фениллития.

ТАБЛИЦА 6*

Вещество	Растворитель	Концентр., N	Фактор ассоц.	$\delta = \frac{H_{O, p} - H_{C_6H_5}}{C_6H_6} \cdot 10^6$
CH ₃ Li C ₂ H ₅ Li 4,52	(C ₂ H ₅) ₂ O	0,6—0,8	6	9,05±0,05
	C ₆ H ₆			8,11±0,05
	C ₆ H ₁₂	0,5—0,8		8,11±0,08
	(C ₂ H ₅) ₂ O	0,85—2,40		8,10
	C ₆ H ₁₄	0,6—1,18		8,10
	C ₆ H ₆	0,6		8,10
n-C ₄ H ₉ Li ⁵² C ₁₂ H ₂₅ Li ⁵²	C ₆ H ₁₂	0,6	2	8,10
	(C ₂ H ₅) ₂ O			
C ₆ H ₅ Li ^{50,53}	(C ₂ H ₅) ₂ O		2	Сдвиг наиболее интенсивной линии относительно бензола составляет—0,2
tmpem-C ₄ H ₉ Li ⁴⁹			4	6,16 (δ_{CH_3})

* $J_{H^1Li^7} \approx 0$.

Данные по химическим сдвигам ПМР для группы CH_2 не могут быть объяснены в терминах электроотрицательности по установленным ранее правилам для металл-алкилов⁵⁴. Большой сдвиг линии CH_2 в область сильных полей может быть объяснен, если предположить, что связь



Рис. 8. Спектр ПМР метиллития в диэтиловом эфире;
а — линии группы CH_2 эфира, б — линии CH_3 эфира,
в — линия CH_3 метиллития (ширина $\sim 1,4$ Гц, $f_{\text{рез}} = 22,68$ мгц)

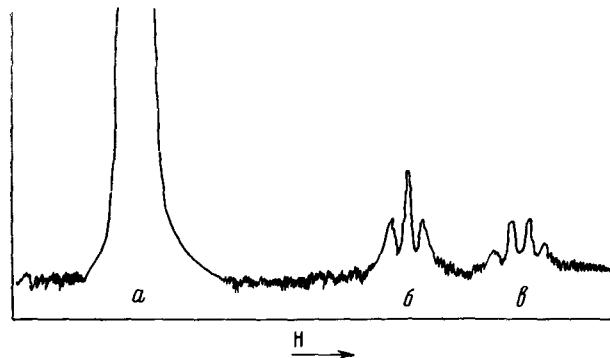


Рис. 9. Спектр ПМР этиллития в бензоле ($f_{\text{рез}} = 25$ мгц); а — линия бензола, б — группы CH_3 этиллития, в — группа CH_2 этиллития

$\text{C}-\text{Li}$ сильно полярна. Действительно, сдвиг группы CH_2 в комплексах $(\text{R}-\text{Li})_n$ относительно групп CH_2 в нормальных углеводородах составляет²⁶ $\sim 2,6 \cdot 10^{-6}$. Для получения такого сдвига надо увеличить заряд на 1 s -оболочке атома водорода примерно на 0,2 е. Если предположить, что с атома Li заряд переходит на группу CH_2 и там распределяется в соответствии с электроотрицательностью атомов, то на группе CH_2 должен быть заряд $\sim 0,7$ е.

Данные ПМР алкильных соединений нормального строения показывают, что вне зависимости от сложности комплекса группа CH_2 , непосредственно связанная с атомом Li, находится всегда в одинаковом электронном окружении, хотя для разных комплексов можно было бы ожидать некоторых отличий. Так, например, для тетрамера и гексамера этиллития предполагались структуры в виде «этажерки»⁵⁵ из димеров,

соединенных связями $C \dots Li$, а также структуры⁴, представленные на рис. 11. Однако в случае «этажерки» для гексамера должны быть отличия в сдвигах групп CH_2 для разных «слоев» этажерки. Вероятно для структур, предложенных Брауном и другими⁴, в случае тетрамера и гексамера должны быть различные электронные окружения групп CH_2 .

Если не учитывать алкильный обмен, то предложенные выше структуры не объясняют данных ПМР, кроме того эти структуры сильно напряжены из-за взаимного отталкивания валентно-несвязанных атомов⁵², что отмечалось ранее на примере комплексов триэтилалюминия². По-видимому, как и в случае² $[Al(C_2H_5)_3]_2$ комплексы C_2H_5Li в растворах могут существовать благодаря возникновению связей⁵² $Li \dots H$ (рис. 12). Подобная структура осуществляется и для гексамера.

Величина химического сдвига группы CH_2 , как и в случае других структур, легко объясняется большой полярностью связей $C \dots Li$. Очевидна также и эквивалентность метиленовых групп, так как связи $Li \dots H$ одинаковы. Связи $Li \dots H$ являются преимущественно полярными связями, в которых, по-видимому, есть некоторое перекрывание $1s$ -орбит атома H с $2s$ -орбитой атома Li . Особенностью этих связей является то, что свободная $2s$ -орбита атома H совпадает по энергии¹⁴ со свободной $2p$ -орбитой атома Li и при переходе $2s$ -электрона атома Li на

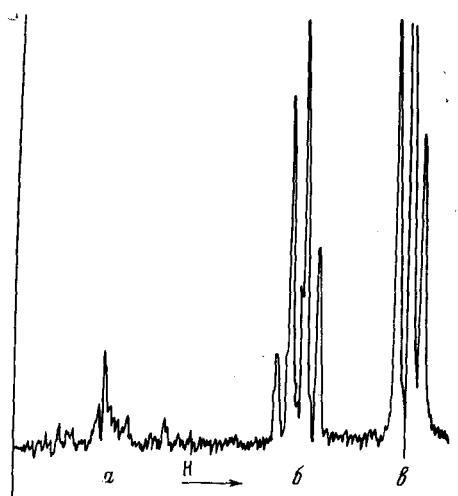


Рис. 10. Спектр ПМР фениллития в диэтиловом эфире⁵³ ($f_{рез}=25$ мгц); a — линии фениллития, b — группа CH_2 эфира, c — группа CH_3 эфира

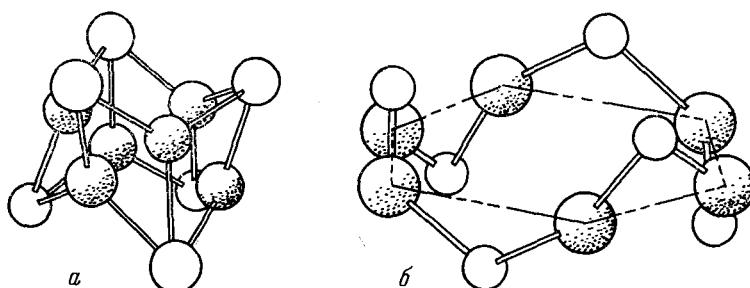


Рис. 11. Структура гексамера этиллития по⁴ (выделены атомы лития). Алкильный обмен между структурами (а), постулированный для объяснения ширины линии Li^7 , предполагается возможным из-за образования промежуточных структур (б)

уровень $2p$, электрон без затраты энергии может использовать $2s$ -орбиты соседних атомов водорода⁵².

Химические сдвиги линий ПМР для *трет.*- C_4H_9Li и C_6H_5Li не интерпретировались.

Все авторы отмечают отсутствие спин-спинового взаимодействия

Li^7-H^1 . Это связано или с алкильным обменом, или с большой полярностью связи $\text{C}-\text{Li}$ (последнее более вероятно).

Рентгеновский анализ⁵⁵ кристаллического $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ показал, что молекулы этиллития в кристаллах образуют тетрамеры. По-видимому, растворение этиллития в неполярных растворителях обусловлено сравнительно малым взаимодействием тетрамеров друг с другом. Сохранение формы тетрамера в растворе должно было бы дать разные сдвиги линии ЯМР протонов метиленовой группы. Поэтому можно предположить, что при растворении комплекс несколько изменяет свою конфигурацию.

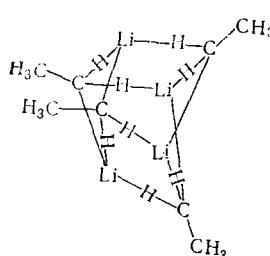


Рис. 12. Предполагаемая структура тетрамера этиллития⁵²

Ядро Li^7 имеет квадрупольный момент ($Q = 4,2 \cdot 10^{-26} \text{ e} \cdot \text{cm}^2$) и поэтому ширина линии Li^7 может быть значительной из-за взаимодействия квадрупольного момента с «решеткой». Однако линии ЯМР Li^7 растворов ряда соединений дают узкие линии. Некоторые данные ЯМР приведены в табл. 7.

В работе⁴ узкие линии ЯМР Li^7 объясняли обменом радикалов, как и в случае триметилалюминия⁴³. Однако при замораживании до -75° (а растворов в эфире до -100°) ширина линии не изменилась, поэтому можно было предположить что узкая линия Li^7 обусловлена не обменом, а симметрией электронного окружения. Действительно, если предположить, что устойчивой является структура, приведенная на рис. 12, то отсутствие градиентов электрического поля на ядре Li^7 — результат компенсирующего действия соседних атомов H, C и Li.

Отметим, что сильно полярные связи $\text{C}-\text{Li}$ и $\text{Li} \dots \text{H}$ будут давать узкую линию ЯМР Li^7 практически при любой конфигурации комплекса. Алкильный обмен, постулированный для объяснения малой ширины линии⁴ Li^7 , по-видимому, не имеет места, так как даже при низких температурах наблюдается узкая линия. Особенно трудно допустить возможность обмена для таких соединений, как додециллитий.

По-видимому, в этих соединениях ядро Li^7 находится практически в окружении 1s-электронов, т. е. связи $\text{C}-\text{Li}$ и $\text{Li} \dots \text{H}$ сильно полярны.

Это предположение подкрепляется сравнением с данными ЯМР⁴⁷ Al^{27} . Если считать, что для соединений типа $(\text{R}-\text{Li})_n$ в растворах времена корреляции, вязкость и др. такие же как и для $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ (что, вероятно, не так, поскольку имеются изменения в сторону уширения линии Li^7), то отношение ширин линий должно определяться отношениями квадратов квадрупольных моментов⁵⁶ и линия ЯМР Li^7 должна была бы иметь ширину более $2 \cdot 10^{-1} \text{ Гц}$. Сравнение с экспериментально наблюдаемыми ширинами линий позволяет сделать вывод о том, что ядро Li^7 имеет электронное окружение высокой симметрии. По-видимому, использование свободных орбит очень мало, а Li находится в этих

ТАБЛИЦА 7

Вещество	Растворит.	$\Delta H_{\text{Li}^7, \text{eq}}$ ($t=27^\circ$)	$\Delta H_{\text{Li}^7, \text{eq}}$ ($t=-75^\circ$)
$\text{C}_2\text{N}_5\text{Li}^{54}$	C_6H_6	$\sim 10^{-3}$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}^{55}$	C_6H_6	$< 6 \cdot 10^{-3}$	
	C_6H_2	$< 6 \cdot 10^{-3}$	
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}^{52}$	C_6H_{14}	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Li}^{52}$	C_6H_6	$< 6 \cdot 10^{-3}$	
	C_6H_{12}	$< 6 \cdot 10^{-3}$	
$\text{C}_{18}\text{H}_5\text{Li}^{53}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$

оединениях в виде, близком к Li^+ . Это предположение объясняет данные по ПМР, ширинам линий и отсутствие спин-спинового взаимодействия.

Химические сдвиги по Li^7 наблюдались только в работе⁴, однако определенных выводов не было сделано, так как в качестве эталона брали раствор LiBr в воде. Сдвиг $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ линии Li (этиллития) в сторону слабых полей относительно LiBr не проясняет сути дела, так как возможен переход электронов с молекул воды на свободные орбиты Li^+ (при образовании гидратированного иона).

* * *

Рассмотренные примеры показывают, что связи в комплексах литий-алюминий- и борсодержащих органических соединений сильно отличаются по характеру: от близких к ковалентным до сильно полярных. Поэтому формулировать принципы электронно-дефицитного связывания нужно учитывая как полярные взаимодействия, так и возможности использования свободных орбит. Принцип, сформулированный Рандлом^{6, 7}, не учитывает полярные взаимодействия.

Интересно отметить, что на первый взгляд учет полярных взаимодействий может объяснить многие экспериментальные данные. Например, Питцер и Готовский² высказали предположение: если связи в димерах алюминий-алкилов преимущественно полярные, то все алкилы металлов, атомы металлов в которых имеют меньшую электроотрицательность, ассоциированы, а в случае большей электроотрицательности — мономерны. Это предположение равносильно тому, что связи $\text{Me}-\text{C}$ у металлов с малой электроотрицательностью сильно полярны. Такие соединения будут давать комплексы с образованием полярных связей, спин-спиновое взаимодействие в этих комплексах будет отсутствовать и химический сдвиг Me относительно иона Me^+ будет мал. У металлов с боль-

ТАБЛИЦА 8

Соединение	Электроотрицательность атома ¹⁵ Me	Фактор ассоц.	$J_{\text{Me}-\text{CH}_2}$, гц	$J_{\text{Me}-\text{CH}_3}$, гц
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}^7$	0,95	6	0	0
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}^{27}$	1,5	2 ²	0	0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}^{27}$	1,5	2 ²	0	0
$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$	1,6	неустойчивый димер ⁵⁷	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{In}$	1,7	1 ⁶	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{Cd}^{111}$	1,7	1	—	$50,2 \pm 0,4^{58}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}^{111}$	1,7	1	$49,4 \pm 0,8$	$59,8 \pm 0,8$
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^{199}$	1,8	1	$51,2 \pm 0,8$	$57,2 \pm 0,8$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}^{199}$	1,8	1	—	102^{59}
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}^{207}$	1,8	1	120	91^{59}
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}^{119}$	1,9	1	115,2	$87,6^{60}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}^{119}$	1,9	1	125,0	$41,0^{60}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}^{119}$	1,9	1	—	$54,2 \pm 0,3^{58}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}^{119}$	1,9	1	—	$51,9 \pm 0,3$
$(\text{CH}_3)_2\text{Te}^{125}$	2,1	—	$51,4 \pm 0,8$	$69,8 \pm 0,8$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}^{125}$	2,1	—	$49,1 \pm 0,8$	$66,8 \pm 0,8$
$(\text{CH}_3)_2\text{Se}^{77}$	2,4	—	20,7 ⁶¹	имеется, но спектр сложный и не расшифрован ⁶¹
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}^{77}$	2,4	—	<15	$11,2 \pm 0,3^{58}$
				15

шей электроотрицательностью связи С—Ме будут преимущественно ковалентными, будет спин-спиновое взаимодействие и т. д. Данные криоскопии и ЯМР подтверждают это соображение. В табл. 8 приведены некоторые данные криоскопии и ЯМР для разных групп металлоорганических соединений.

Для металл-алкилов подтверждается точка зрения Питцера и Гутовского.

Что касается бороводородов, то экспериментально подтвердить использование всех $2p$ -орбит в образовании связей почти невозможно, однако квантовохимические расчеты показывают справедливость этого предположения.

ЛИТЕРАТУРА *

1. У. Липском, У. Эберхардт, Б. Крофорд, Усп. химии, **25**, 1249 (1956).
2. K. S. Pitzer, H. S. Gutowsky, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2204 (1946).
3. T. L. Brown, J. Chem. Phys., **18**, 1125 (1950).
4. T. L. Brown, D. W. Dickerhoof, D. A. Bafus, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1371 (1962).
5. Я. К. Сыркин, Усп. химии, **28**, 903 (1959).
6. R. E. Rundle, J. Phys. Chem., **61**, 45 (1957).
7. R. E. Rundle, J. Chem. Phys., **17**, 671 (1949).
8. K. Hedberg, V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1482 (1951).
9. P. H. Lewis, J. Chem. Phys., **21**, 986 (1953).
10. O. Koppely, Acta Cryst., **4**, 348 (1951).
11. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955.
12. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, 1954.
13. H. C. J. Longuet-Higgins, Chem. Phys., **46**, 268 (1949).
14. C. E. Moore, Atomic Energy Levels, vol. 1. Washington, 1949.
15. С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд. СО АН СССР, 1962.
16. Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, А. М. Чайкин, ДАН, **145**, 1288 (1962).
17. P. A. Fowell, C. Mortimer, J. Chem. Soc., **1961**, 3793.
18. П. Гомбаш, Проблема многих частиц в квантовой механике, ИЛ, 1952.
19. A. L. Porte, H. S. Gutowsky, I. N. Hunsberger, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5057 (1960).
20. J. O. Hirschfelder, H. Eyring, N. Rosen, J. Chem. Phys., **4**, 127, 130 (1936).
21. M. Jamadzaki, Там же, **27**, 1401 (1957).
22. Д. Н. Шигорин, А. Н. Родионов, Т. В. Талалаева, К. А. Коцешков, ДАН, **133**, 178 (1960).
23. E. G. Hoffmann, Ztschr. Electrochem., **64**, 144 (1960).
24. J. N. Shoolery, Discuss. Faraday Soc., **19**, 215 (1954).
25. Бор, его соединения и сплавы, сб. ред. Г. В. Самсонова, Изд. АН УССР, 1960.
26. Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстайн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, 1962.
27. W. Dulmagedge, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3539 (1951).
28. R. A. Ogg, J. Chem. Phys., **22**, 1933 (1954).
29. J. Kelley, J. Ray, R. A. Ogg, Phys. Rev., **94**, 767 (1954).
30. R. Schaeffer, J. N. Shoolery, R. Jones, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4606 (1957).
31. R. E. Williams, L. Shapiro, J. Chem. Phys., **29**, 677 (1958).
32. R. E. Williams, S. G. Gibbins, L. Shapiro, Там же, **30**, 320 (1959).
33. R. E. Williams, S. G. Gibbins, L. Shapiro, Там же, **30**, 333 (1959).
34. C. W. Kern, W. N. Lipscomb, Там же, **37**, 275 (1962).
35. T. N. Onak, N. Landesman, J. Phys. Chem., **63**, 1533 (1959).
36. W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4496 (1959).
37. H. S. Gutowsky, D. W. McColl, C. P. Slichter, J. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
38. R. E. Williams, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6164 (1959).
39. R. E. Williams, J. Inorg. a. Nucl. Chem., **20**, 198 (1961).

* После сдачи рукописи обзора в редакцию опубликованы работы, приведенные в дополнительной литературе ⁶²⁻⁷⁰.

3. K. Ziegler, *Organometallic Chemistry*, N. Y., 1960, стр. 194.
 41. A. W. Laubengayer, W. F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 477 (1941).
 42. S. Brownstein, B. C. Smith, G. Erlich, A. W. Laubengayer, *Там же*, **82**, 1000 (1960).
 43. N. Miller, D. E. Pritchard, *Там же*, **82**, 248 (1960).
 44. M. P. Groeneweg, J. Schmidt, H. de Vries, *Там же*, **82**, 4425 (1960).
 45. E. G. Hoffmann, *Ztschr. analyt. Chem.*, **170** (1959).
 46. K. Ziegler, M. Soell, *Lieb. Ann.*, **629**, 121 (1960).
 47. O. Reily, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1007 (1960).
 48. J. Berkowitz, D. A. Bafus, T. L. Brown, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1380 (1961).
 49. M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.*, **1**, 654 (1962).
 50. G. Wittig, F. Meuer, G. Lange, *Lieb. Ann.*, **571**, 167 (1951).
 51. А. Н. Родионов, Д. М. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, *ДАН*, **151**, 1131 (1963).
 52. И. Б. Голованов, А. К. Пискунов, *ЖФХ*, **38**, 2268 (1964).
 53. V. R. Sandel, H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2328 (1963).
 54. P. T. Narasimhan, M. T. Rogers, *Там же*, **82**, 5938 (1960).
 55. H. Dietrich, *Acta Cryst.*, **16**, 681 (1963).
 56. R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **79**, 685 (1950).
 57. L. M. Dennis, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 182 (1932).
 58. G. Close, *Ann. Phys.*, **8**, 220 (1961).
 59. R. E. Dussy, T. L. Flatt, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1422 (1959).
 60. P. T. Narasimhan, M. T. Rogers, *Там же*, **34**, 1049 (1961).
 61. G. Klose, *Naturforsch.*, **16a**, 528 (1961).

Дополнительная литература

62. D. F. Gaines, R. Schaeffer, F. Tebbe, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1937 (1963).
 63. O. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1463 (1963).
 64. O. Yamamoto, *Там же*, **37**, 1125 (1964).
 65. Y. Sakurada, M. L. Huggins, W. R. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1934 (1964).
 66. G. Traenkel, D. G. Adams, J. W. Williams, *Tetrahedron Letters*, **1963**, № 12, 767.
 67. T. L. Brown, J. Ladd, *J. Organometal Chem.*, **2**, 373 (1964).
 68. R. Waack, M. A. Dorgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2861 (1963).
 69. R. Waack, M. A. Dorgan, *Там же*, **85**, 4042 (1963).
 70. И. Б. Голованов, А. К. Пискунов, *Ж. структ. химии*, **5**, 933 (1964).

Научно-исследовательский
химический ин-т им. Л. Я. Карпова