

УДК 538.114

ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС В ИССЛЕДОВАНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю. К. Максютин, Е. Н. Гурьянова и Г. К. Семин

В обзоре рассмотрен и систематизирован материал по применению метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) для исследования комплексов донорно-акцепторного типа. Особое внимание уделено рассмотрению факторов, ответственных за изменение основных параметров спектров ЯКР.

Библиография — 87 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	727
2. Метод ядерного квадрупольного резонанса	728
3. Частотный сдвиг и мультиплетность спектров ЯКР комплексов с переносом заряда	731
4. Комплексы π -акцепторов	735
5. Комплексы σ -акцепторов	738
6. Водородная связь	741
7. Комплексы ν -акцепторов	743

1. Введение

Образование донорно-акцепторной связи между двумя валентно-насыщенными молекулами, можно рассматривать как результат переноса заряда от молекулы донора к молекуле акцептора¹.

Переход электрона с более высокой в энергетическом отношении занятой молекулярной орбитали (МО) донора на более низкую вакантную МО акцептора сопровождается изменением электронной плотности и соответствующим изменением градиента электрического поля на том или ином атоме комплекса. В связи с этим метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) оказывается весьма эффективным в исследовании молекулярных соединений. Применение этого метода интересно еще и тем, что наряду с зарядовым распределением в молекуле существенное влияние на градиент поля оказывают различные пространственные факторы. Начиная с 1953 г., когда впервые были опубликованы два спектра ЯКР комплексов донорно-акцепторного типа², количество ежегодных публикаций по изучению комплексов с переносом заряда постоянно увеличивается. Однако очень часто данные по квадрупольному резонансу носят отрывочный характер, а их интерпретация весьма разноречива.

Поскольку в подавляющем большинстве работ исследовалось влияние комплексообразования на квадрупольный спектр акцептора, то тип акцептора послужил основой для разбивки материала по разделам. Тип акцептора определяется типом орбитали, на которую происходит перенос электрона: для π -акцепторов это π -электронная система ароматических и ненасыщенных соединений, для σ -акцепторов (I_2 , ICl , RX и др.) это σ -МО (обычно разрыхляющая), для ν -акцепторов (галогениды металлов, металлоорганические соединения) — вакантная атомная орбиталь цент-

рального атома. При обсуждении экспериментальных данных большое внимание уделено анализу тех, которые в оригинальных работах по каким-либо причинам недостаточно освещены с точки зрения химического строения.

В обзоре не рассматриваются вопросы самоассоциации и внутримолекулярной координации, так как в этом случае одна и та же молекула выступает одновременно в роли и донора, и акцептора. Не включены также данные по квадрупольному расщеплению спектров ЯМР дейтерия в водородных связях. Такой обзор недавно опубликован³.

2. Метод ядерного квадрупольного резонанса

Для ядер со спином $I \geq 1$ характерно несферическое распределение положительного заряда ядра. Мерой отклонения от сферичности является ядерный квадрупольный момент Q . Квадрупольный момент положителен, если зарядовый эллипсоид вытянут вдоль направления спина, и отрицателен, — если эллипсоид сжат в этом направлении. При взаимодействии квадрупольного ядра с неоднородным электрическим полем окружающих его электронов возникают энергетические уровни, связанные с определенными ориентациями ядра по отношению к главным осям тензора градиента напряженности электрического поля. Таким образом, расстояние между уровнями и, следовательно, частота перехода зависят от квадрупольного момента ядра и градиента электрического поля q . Частоты переходов между уровнями, отвечающими различным ориентациям ядерного спина, находятся в радиочастотной области.

Частоты этих переходов являются источником информации об электронном строении молекул. При соответствующем выборе системы координат тензор градиента поля q определяется тремя компонентами

$$q_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \quad q_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}, \quad q_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}.$$

Принято, что q_{zz} является наибольшей по величине компонентой, а q_{xx} — наименьшей. Все три компоненты связаны между собой уравнением Лапласа

$$q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0 \quad (1)$$

Для аксиально-симметричного поля ($q_{xx} = q_{yy}$) энергетические уровни определяются простым выражением

$$E_m = \frac{eQq_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad (2)$$

где $m = I, I-1, \dots, -I+1, -I$ — магнитное квантовое число ядра, характеризующее ориентацию спина во внешнем поле. Поскольку m входит в уравнение в квадрате, энергетические уровни (за исключением $m=0$ для целых спинов) дважды вырождены. Правило отбора для переходов между уровнями имеет вид $\Delta m = \pm 1$, а выражение для частоты перехода:

$$\nu_{m+1,m} = \frac{3eQq_{zz}}{4I(2I-1)} \frac{2|m|+1}{h} \quad (3)$$

Величина $\frac{eQq_{zz}}{h}$ (или eQq_{zz} в единицах частоты, обычно мГц) называется константой квадрупольного взаимодействия.

Если же аксиальная симметрия отсутствует, т. е. $q_{xx} \neq q_{yy}$, выражения для энергии принимают более сложный вид и включают параметр асимметрии $\eta = \frac{|q_{xx} - q_{yy}|}{q_{zz}}$. Например, для ядер с $I = 3/2$

$$E_{\pm 1/2} = \frac{eQq_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$E_{\pm 3/2} = - \frac{eQq_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Частота соответствующего перехода

$$\nu = \frac{eQq_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (6)$$

зависит одновременно от двух параметров: eQq_{zz} и η . Для таких ядер, если η не определено с помощью Зееман-анализа, появляется некоторая неопределенность в интерпретации данных по квадрупольному резонансу. Для атомов галоидов $\eta < 0,2$, что дает незначительные изменения по частоте. Поэтому для галоидов обычно полагают η либо равным нулю, либо какому-то определенному значению, принятому на основе данных о структуре. Для большинства других квадрупольных ядер в спектрах наблюдается не менее двух частот, по которым можно рассчитать одновременно eQq_{zz} и η .

Очевидно, что между этими двумя параметрами и электронным строением молекул должна существовать вполне определенная связь.

Заряд e , находящийся на расстоянии r от ядра, создает на нем градиент поля

$$q_{zz} = e \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (7)$$

θ — угол между направлением радиуса-вектора \vec{r} и осью z . Для электрона в атоме градиент поля зависит от симметрии его орбитали ψ :

$$q_{zz} = e \int \psi^2 \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} dv \quad (8)$$

где dv — элемент объема.

Так как s -орбиталь сферически симметрична, ее электроны не дают вклада в градиент поля на ядре. По той же причине равен нулю градиент от заполненных электронных оболочек. Вклады в градиент от d - и f -электронов незначительны для непреходных элементов, и ими в большинстве случаев пренебрегают. Основной вклад в градиент поля дают p -электроны валентных оболочек. Если градиент от одного p_z -электрона обозначить q_0 (или $q_{ат}$), то, согласно уравнению (1), для аксиально-симметричного поля

$$q_{xx} = q_{yy} = - \frac{1}{2} q_{ат} \quad (9)$$

то-есть вклад в градиент поля от p_x и p_y электронов вдвое меньше вклада от p_z .

Весьма удобно при рассмотрении изменений градиента поля атома в химической связи оценивать градиент через заселенность p -состояний N (ось z совпадает с направлением σ -связи):

$$q_{zz} = \left(\frac{N_x + N_y}{2} - N_z \right) q_{ат} = U_p q_{ат} \quad (10)$$

Величина U_p обозначает «число несбалансированных p -электронов». Величина $q_{ат}$ обычно определяется из атомных спектров или методом атомных пучков. Переходя от градиентов к константам квадрупольного взаимодействия, уравнение (10) можно записать в виде:

$$eQq_{zz} = U_p (eQq)_{ат} \quad (11)$$

Если в качестве примера рассмотреть свободный атом хлора, то его две неподеленные пары p -электронов дают значения $N_x = N_y = 2$, а валентный электрон $N_z = 1$. Тогда, согласно (10) и (11) $eQq_{zz} = eQq_{ат}$. Атом хлора в химических соединениях, обычно как более электроотрицательный, оттягивает на себя дополнительный заряд. Тогда $N_z = (1 + i)$ (i — ионность связи), и $eQq_{zz} = (1 - i)eQq_{ат}$. При sp -гибридизации вклад в градиент поля от электрона на p_z -орбитали уменьшится на $(1 + i)s$ за счет его частичного s -характера. Однако $3s^2$ -электроны приобретают некоторую долю p_z -характера и дают величину вклада в градиент равную $2s$. В результате градиент поля уменьшится и

$$eQq_{zz} = (1 - i)(1 - s)eQq_{ат} \quad (12)$$

В ароматических или ненасыщенных соединениях участие одной из p -неподеленных пар в системе сопряжения сопровождается уменьшением p_x - или p_y -электронной плотности на атоме хлора и соответствующим уменьшением константы квадрупольного взаимодействия:

$$eQq_{zz} = [(1 - i)(1 - s) - \pi]eQq_{ат} \quad (13)$$

Как видно из уравнения (13), градиент поля в молекуле зависит от трех параметров i , s , π . Это создает некоторую неопределенность в интерпретации данных ЯКР. В ряде случаев существенную помощь может оказать знание параметра асимметрии. Согласно определению

$$\eta = \frac{|q_{xx} - q_{yy}|}{q_{zz}}$$

является прямой мерой разности заселенностей p_x - и p_y -

орбиталей. Поэтому параметр асимметрии может дать сведения о характере двоевязности. Довольно часто имеется возможность на основе структурных соображений или же из результатов других методов оценить некоторые из этих трех параметров. Однако в большинстве случаев, как впрочем и во многих других методах, соответствующая информация извлекается путем сопоставления данных в пределах определенного ряда или рядов соединений.

Измерения квадрупольных спектров возможны только для веществ в твердом состоянии, так как в газе или жидкости вращение молекул усредняет градиент поля, и расщепления квадрупольных уровней не происходит. Поэтому интерпретация данных может быть несколько осложнена влиянием кристаллической решетки. Однако подобные затруднения обычно встречаются и в исследованиях другими методами (эффект растворителя и т. п.). В работе⁴ показано, что влияние кристаллической решетки, как правило, не превышает 2% от измеряемой частоты, тогда как для серии сходных по строению соединений стандартное отклонение составляет ~0,3%.

Характеризуя метод в целом следует особо подчеркнуть его высокую чувствительность к изменению структурных параметров молекул. Более подробное изложение сущности метода и его приложений можно найти в ряде монографий и обзоров⁵⁻⁹.

3. Частотный сдвиг и мультиплетность спектров ЯКР комплексов с переносом заряда

Как уже отмечалось выше, образование комплекса донорно-акцепторного типа обусловлено частичным переносом заряда от молекулы донора к молекуле акцептора. Перенесенный заряд с соответствующим ему распределением и сопутствующими ему изменениями в электронной структуре взаимодействующих молекул вызывает более или менее существенные изменения градиента поля на каждом атоме комплекса.

Кроме того, при комплексообразовании могут возникать новые и меняться характер прежних пространственных взаимодействий, что, естественно, сопровождается дополнительными изменениями градиента поля. Разумеется, сохраняется также неопределенность, вносимая полем кристалла. Все эти обстоятельства в совокупности могут дать в ЯКР весьма сложную картину спектральных проявлений комплексообразования. Поэтому представляется целесообразным предварительно проанализировать влияние отдельных факторов и выяснить, при каких условиях и какую роль играет каждый из них.

Рассмотрим роль переноса заряда или электронный фактор. Волновая функция основного состояния комплекса $D \cdot A$ может быть представлена в виде ^{1, 10}

$$\psi_N = a\psi_0(D \cdot A) + b_1\psi_1(D^+A^-) \quad (14)$$

Используя это приближение, в работе ¹¹ были получены соотношения связывающие изменения градиента поля Δq_{zz} со степенью переноса заряда v^2 и его плотностью c^2 на рассматриваемом атоме

$$\Delta q_A = \frac{b^2}{1+S^2} \sum_t c_{At}^2 q_t \text{ для акцептора} \quad (15)$$

$$\Delta q_D = - \left(1 - a^2 + \frac{b^2 S^2}{1+S^2} \right) \sum_r c_{Dr}^2 q_r \text{ для донора} \quad (16)$$

где S — интеграл перекрывания взаимодействующих МО: t — атомная орбиталь исследуемого атома, участвующая в образовании донорно-акцепторной связи. Напомним, что $q_s = 0$, $q_{pz} = q_{at}$, $q_{px} = q_{py} = -\frac{q_{at}}{2}$, величинами q_d

и q_f можно пренебречь. Рассмотрим применение соотношения (15) на примере акцепторов различного типа (σ , π , v). Для простоты ограничимся пока галогидсодержащими молекулами. Прежде всего соотношение (15) показывает, что изменение градиента в результате переноса заряда прямо пропорционально степени переноса заряда b^2 . Направление сдвига можно предсказать заранее и без расчета электронного распределения. Для σ -акцепторов (I_2 , ICl , CCl_4 , $CHCl_3$ и т. д.) увеличение σ -электронной плотности молекулы сопровождается увеличением заселенности p_z -орбитали галоида и, следовательно, уменьшением градиента поля. В простейшем случае двухатомного σ -акцептора (I_2 , ICl , IBr и т. д.) уравнение (15) приводит к простому выражению относительного изменения градиента поля или, полагая в (6) $\eta = 0$, относительного сдвига частот:

$$\frac{\Delta q_{zz}}{q_{zz}} = \frac{\Delta \nu}{\nu} = - \frac{b^2}{2(1+S^2)} \quad (17)$$

Для π -акцепторов (хлоранил, пикрилхлорид и т. д.) перенос заряда на π -орбиталь дает увеличение заселенности p_x -орбитали атома галоида, что приводит к увеличению его градиента поля.

Поскольку $q_{p_x} = -\frac{q_{at}}{2}$, после подстановки (15) в (13) получаем, что градиент поля на атоме галоида молекулы акцептора в результате переноса заряда возрастает на величину

$$\Delta q_{zz} = \frac{b^2}{2} c_A^2 q_{at} \quad (18)$$

Индекс t можно опустить, так как p_x -орбиталь является негибризованной.

Как уже говорилось, π -электронная плотность непосредственно связана с параметром асимметрии η . Тогда в достаточно хорошем приближении степень переноса заряда можно связать с изменением параметра асимметрии $\Delta\eta$ соотношением¹²:

$$\Delta\eta = -b^2 c_A^2 \quad (19)$$

Выражения (18) и (19) дают непосредственную связь изменений характеристик спектров ЯКР со степенью переноса заряда для π -акцепторов. Соответствующие соотношения для σ - и π -доноров приведены в работе¹².

Анализ сдвигов более сложен в случае ν -акцепторов. Комплексообразование ν -акцепторов происходит в подавляющем большинстве случаев с полной перестройкой всей электронной системы молекулы и образованием одной или нескольких дополнительных вакантных орбиталей. Естественно, что при перестройке геометрии молекулы происходят изменения параметров связей М—Х (ионность, двоевязность и т. д.). Поэтому за исключением некоторых случаев подробный анализ изменения градиента поля возможен только на основе детального расчета каждого конкретного комплекса. Приблизительно весь процесс можно представить в виде двух этапов: непосредственно перестройка молекулы акцептора MX_n и перенос заряда на образующиеся вакантные орбитали с соответствующим распределением этого заряда. С определенной достоверностью можно полагать, что в пределах какого-то ограниченного ряда комплексов одного и того же акцептора с различными донорами изменение электронного распределения только за счет перестройки электронной системы для всех комплексов будет примерно одинаковым. Тогда изменения в пределах этого ряда при переходе от одного комплекса к другому можно полностью отнести за счет различий в степени переноса заряда. Увеличение степени переноса будет способствовать увеличению электронной плотности в σ -системе акцептора и, следовательно, уменьшению градиента поля на атомах Х. Такова качественная сторона вопроса. Количественную же связь квадрупольного сдвига с переносом заряда, как уже говорилось, могут выявить только детальные расчеты. Можно предполагать, однако, что эта связь имеет довольно сложный характер. Иногда для анализа спектров ЯКР, близких по составу и строению комплексов, можно использовать метод валентных связей, особенно, когда имеется возможность наблюдать частоты ЯКР не только от Х, но и от центрального атома.

В молекуле n -донора координация за счет неподеленной пары электронов вызывает смещение электронной плотности к атому, участвующему

щему в образовании дативной связи. Если в составе радикала R имеется атом галоида X, такое смещение сопровождается уменьшением ионности связи C—X, что, в свою очередь, приводит к высокочастотному сдвигу спектра ЯКР галоида.

Таким образом, в общем случае направление частотного сдвига ЯКР за счет электронного фактора как для доноров, так и для акцепторов определяется тем, какая орбиталь участвует в комплексообразовании. Величина же сдвига зависит от степени переноса заряда и характера его распределения.

Рассмотрим, как может проявляться влияние пространственных факторов в спектрах ЯКР. При образовании комплекса координирующие центры взаимодействующих молекул могут сближаться на расстояния от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (слабые комплексы) до суммы ковалентных (прочные комплексы). Большую роль в спектральных проявлениях комплексообразования будут играть как строение самих взаимодействующих молекул, так и их взаимное расположение в комплексе^{12, 13}. Влияние стерических факторов в конечном итоге можно разделить на три типа. Во-первых, стерические факторы могут препятствовать сближению молекул донора и акцептора, ограничивая возможность переноса заряда. В этом случае даже при достаточно высоких дативных свойствах донора степень переноса заряда может быть незначительной. То-есть, здесь стерические факторы влияют на электронные, связь которых с градиентом поля уже рассмотрена. Во-вторых, пространственные взаимодействия могут приводить к искажению геометрического строения молекул: изменения длин связей, деформации валентных углов и т. д. Соответственно будут меняться и градиенты поля этих атомов. В-третьих, пространственные влияния могут привести к деформации электронных оболочек исследуемых атомов за счет поляризации. Два последних фактора не связаны со степенью переноса заряда и имеют самостоятельное значение. Все три фактора в совокупности могут весьма существенно меняться при переходе от одного комплекса к другому даже в пределах одного и того же ряда. Поэтому их влияние на градиент поля специфично для каждого конкретного случая.

Таким образом, изменение градиента поля в результате комплексообразования определяется двумя основными факторами: электронными эффектами и стерическими взаимодействиями. Оба фактора, с одной стороны, влияют друг на друга, а с другой, — конкурируют друг с другом по своей значимости. Можно полагать, что в зависимости от силы донорно-акцепторного взаимодействия в спектральных проявлениях ЯКР прочных комплексов будет доминировать электронный фактор, слабых — геометрический. Влияние обоих факторов в совокупности приводит к весьма сложной картине спектральных сдвигов, что соответствующим образом должно учитываться при анализе данных ЯКР.

Кроме частотного сдвига важной характеристикой спектров ЯКР является их мультиплетность. Если в молекуле имеется несколько идентичных атомов с квадрупольным ядром, то можно ожидать, что их частоты будут различными. Такое расщепление спектра может быть обусловлено различиями электронного строения атомов (химическая неэквивалентность), стерическими эффектами и влиянием поля кристалла. Расщепления за счет эффекта поля кристалла, как правило, лежат в пределах обычного двухпроцентного интервала, тогда как расщепления за счет химической неэквивалентности могут быть весьма значительными в зависимости от характера электронного распределения в молекуле.

Это дает возможность, с одной стороны, на основании электронного распределения в комплексе предсказать характер расщепления его спектра, а, с другой, — на основании характера расщепления сделать выводы о его геометрическом и электронном строении. Приближенный анализ такого типа был проведен в работах^{12, 14}, для *цис*- и *транс*-октаэдрических комплексов $\text{MX}_4 \cdot 2\text{D}$ (где X=галонд) (рис. 1). Используя молекулярные орбитали симметрии O_h авторы показали, что в комплексах

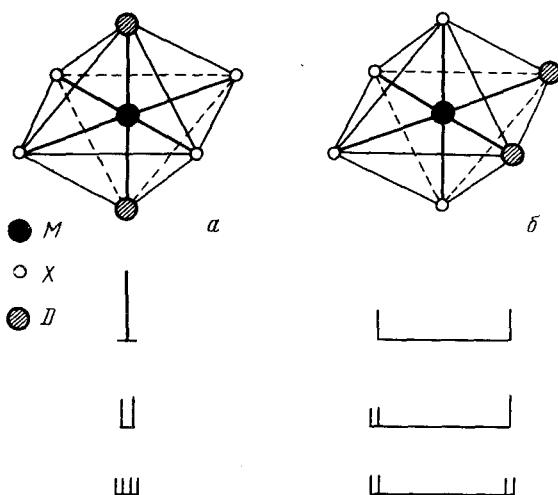


Рис. 1. Схема расщеплений спектров ЯКР октаэдрических комплексов $\text{MX}_4 \cdot 2\text{D}$: а — *транс*- и б — *цис*-строения

транс-строения все четыре атома галонда имеют одинаковую σ -электронную плотность и являются химически эквивалентными. Поэтому расщепления в спектрах ЯКР *транс*-октаэдрических комплексов возможны только за счет эффектов кристаллического поля. На рис. 1, а показан предполагаемый вид спектра такого комплекса. Аналогичный расчет для *цис*-комплекса дает, что σ -электронная плотность для двух положений атома галонда — экваториального и аксиального — различна. Поэтому в спектрах ЯКР таких комплексов должны наблюдаться значитель-

ные расщепления, обусловленные химической неэквивалентностью этих двух положений (рис. 1, б). Следует отметить еще одно интересное обстоятельство, вытекающее из этого расчета. Это то, что при одной и той же степени переноса заряда величина среднего сдвига спектра ЯКР галондов для *цис*- и *транс*-комплексов различна. Этот факт следует учитывать при сравнении свойств доноров как оснований в комплексах различного строения. В простейшем случае характер расщепления спектров за счет химической неэквивалентности можно определить с помощью свойств симметрии комплекса. При операциях симметрии молекулярные орбитали комплекса преобразуются по неприводимым представлениям его точечной группы. Поэтому при операциях симметрии химически эквивалентные атомы будут переходить друг в друга. Отсюда нетрудно определить число неэквивалентных положений галонда.

При анализе расщеплений спектров особое внимание должно быть уделено проявлениям стерических факторов. Роль деформаций углов и связей в спектральных расщеплениях может быть настолько велика, что по своему значению в отдельных случаях может приближаться или даже превосходить влияние химической неэквивалентности. Однако так же как для сдвигов частот характер влияния стерических факторов на расщепления весьма специфичен для каждого конкретного случая.

4. Комплексы π -акцепторов

Из ряда π -акцепторов методом ЯКР были исследованы комплексы полигалоидзамещенных бензолов^{13, 15}, хлоранила^{15, 16} и пикрилхлорида^{12, 17, 18}. Исследования проводились только по частотам ^{35}Cl .

Перенос заряда в комплексах этого типа увеличивает электронную плотность в π -системе акцептора, и, следовательно, сдвиг спектра должен быть высокочастотным. Степень переноса заряда в π -комплексах невелика и лежит обычно в пределах 1—

6%¹⁹. Поэтому даже при условии полной локализации перенесенного заряда на атоме галоида сдвиг квадрупольной частоты не будет превышать 5%. Отсюда нетрудно видеть, что в комплексах этих акцепторов доминирующее влияние на спектры ЯКР будут оказывать пространственные взаимодействия.

На примере комплексов галоидзамещенных бензолов было впервые показано¹³ влияние геометрического строения молекул (или геометрического фактора) на сдвиг квадрупольных спектров при комплексообразовании. Расчет по Хюккелю²⁰ показал,

что галоидзамещенные бензолы обладают почти одинаковыми и очень слабыми акцепторными свойствами. Согласно данным рентгеноструктурного анализа²¹, расстояние между компонентами комплекса не уменьшено по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовских радиусов компонент комплекса. Оба эти факта указывают, что в данном случае преимущественно имеют место обычные межмолекулярные взаимодействия.

Эта точка зрения подтверждается и рядом физико-химических экспериментов^{22, 23}.

В пяти комплексах пентафторхлорбензола с различными основаниями¹³ величины сдвигов частот ^{35}Cl , как видно из табл. 1, не зависят от дативных свойств доноров, мерой которых могут служить потенциалы ионизации, а определяются в основном геометрическим строением молекул.

Так, потенциалы ионизации мезитилена и бензола 8,39 эв²⁴ и 9,25 эв²⁵ существенно различны, но по типу симметрии обе молекулы близки друг к другу, и частотный сдвиг ^{35}Cl в обоих случаях практически одинаков. Во всех остальных комплексах строение молекул доноров весьма различно, и частотные сдвиги существенно меняются. Это предполагает, во-первых, что в комплексах пентафторхлорбензола степень переноса заряда мала и, во-вторых, что в спектральных проявлениях геометрия молекул играет доминирующую роль.

Природа небольшого низкочастотного сдвига пока не ясна. Можно лишь отметить, что чрезвычайно короткие времена спин-решеточной релаксации для этих комплексов указывают на наличие в них вращения бензольных колец (правда, с частотами меньшими, чем частота наблюдения ЯКР). Такое вращение может приводить к усреднениям градиента поля и тем самым к снижению частот

Более прочными являются комплексы хлоранила с мезитиленом и гексаметилбензолом. Расстояние между компонентами комплекса несколько меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов²⁶, а степень переноса

ТАБЛИЦА 1
Спектры ЯКР ^{35}Cl комплексов $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl} \cdot \text{D}$

Донор	$\nu_{^{35}\text{Cl}}$, мГц
—	39,410
Бензол	38,717
Мезитилен	38,68
Хлорбензол	39,36
Анилин	38,64
Триэтиламин	39,284
Толуол	39,16

заряда приблизительно равна 3%¹⁹. Наблюдаемые сдвиги квадрупольных спектров этих комплексов, как и следовало ожидать, высокочастотны, но незначительны по величине (0,075¹⁵ и 0,107 мГц¹⁶ соответственно). Однако экспериментальных данных слишком мало, чтобы делать какие-либо определенные выводы.

Более систематическое исследование влияния электронного и геометрического факторов на сдвиг квадрупольных частот проведено в работах^{12, 18} на примере комплексов пикрилхлорида с ароматическими донорами (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Спектры ЯКР ³⁵Cl комплексов пикрилхлорида с ароматическими донорами

№ п/п	Донор	$\nu_{\text{мГц}}$	$\Delta\nu_{\text{мГц}}$	Примечание
1	—	39,385	+0,193	
2	Бензол	39,578	+0,193	
3	Фторбензол	39,683	0,298	
4	Хлорбензол	39,956	0,571	
5	Бромбензол	39,988	0,613	
6	Толуол	40,075	0,690	Анти-изомер
		39,662	0,277	Син-изомер
7	Иодбензол	40,250	0,865	
8	Фенол	40,544	1,159	
9	Нитробензол	39,466	0,081	
10	<i>p</i> -Ксилол	39,425	0,040	
11	<i>p</i> -Иодтолуол	39,431	0,046	
12	<i>p</i> -Крезол	39,501	0,166	
13	<i>p</i> -Бромтолуол	39,606	0,221	
14	<i>p</i> -Хлортолуол	40,152	0,767	Анти-изомер
		39,907	0,522	Син-изомер
15	<i>p</i> -Фтортолуол	40,040	0,655	
16	Мезитилен	40,383	1,002	
17	Дурол	39,970	0,585	
18	Пентаметилбензол	40,264	0,879	
19	Нафталин	39,935	0,550	
20	Антрацен	39,802	0,417	
21	Фенантрен	39,914	0,529	

Пикрилхлорид представляет собой очень удобный объект для исследования методом ЯКР. Две нитрогруппы, находящиеся в ортоположении к атому хлора, выведены из плоскости кольца и составляют с ним угол 80—90°²⁷. Атом хлора оказывается в известной мере защищенным от непосредственного пространственного влияния молекулы донора. С учетом соответствующей симметрии доноров это позволило получить ряд интересных выводов о влиянии различных факторов на сдвиг спектров ЯКР.

В комплексах с монозамещенными бензола симметрия молекул доноров одинакова, поэтому можно считать, что пространственные взаимодействия также примерно одинаковы. Для этих комплексов авторами было показано, что сдвиг квадрупольной частоты ³⁵Cl акцептора линейно зависит от потенциала ионизации донора (рис. 2). Так как степень переноса заряда в ряду комплексов одного и того же акцептора линейно связана с потенциалами ионизации доноров²⁸, характер этой корреляции подтверждает линейность соотношения (15), то есть линейность зависимости между сдвигом квадрупольной частоты и степенью переноса заряда.

В комплексах с пара-замещенными толуола симметрию доноров также можно считать одинаковой. Однако наличие пара-заместителя приводит к усилению влияния пространственных взаимодействий.

Имеется два наиболее вероятных положения молекулы донора в комплексе в зависимости от ориентации группы CH_3 по отношению к объемной группировке пикрилхлорида (син- или анти-).

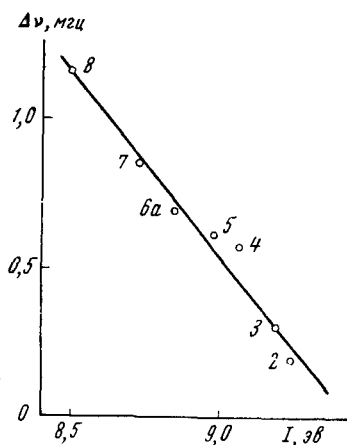


Рис. 2. Зависимость частотного сдвига ЯКР ^{35}Cl пикрилхлорида в комплексах с монозамещенными бензолами от потенциалов ионизации доноров. (Обозначения точек согласно табл. 2)

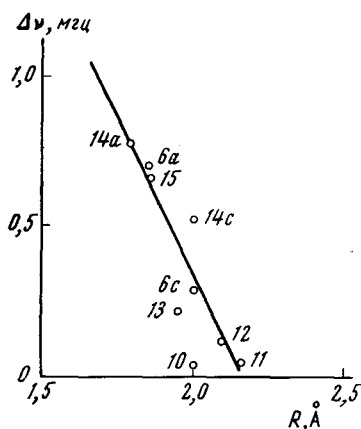
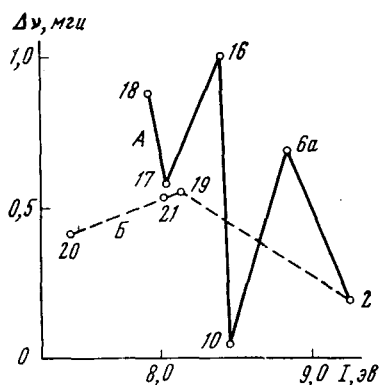


Рис. 3. Зависимость частотного сдвига ЯКР ^{35}Cl пикрилхлорида от ван-дер-ваальсовского радиуса пара-заместителя в комплексах с пара-производными толуола. (Обозначения точек согласно табл. 2, *a* — анти-, *c* — син-конформации)

Рис. 4. Зависимость частотного сдвига ЯКР ^{35}Cl пикрилхлорида от потенциала ионизации доноров в комплексах с А — полиметилзамещенными бензолами и Б — конденсированными ароматическими системами. (Обозначения точек согласно табл. 2)



Как видно из табл. 2, в большинстве комплексов реализуется только одна, по мнению авторов¹⁸, анти-конформация. Дублетность спектра в ряде случаев указывает на существование обеих конформаций. Далее, при увеличении объема пара-заместителя увеличивается расстояние между компонентами комплекса, что приводит к уменьшению степени переноса заряда. Поэтому при увеличении объема пара заместителя в молекуле донора квадрупольный сдвиг должен уменьшаться. На рис. 3 представлена зависимость сдвига квадрупольной частоты от ван-дер-ва-

альсовского радиуса пара-заместителя. Как видно из рис. 3, такая зависимость достаточно хорошо аппроксимируется прямой линией.

Влияние строения молекулы донора на сдвиг хорошо иллюстрируют спектры комплексов пикрилхлорида с полиметилзамещенными бензола и конденсированными ароматическими системами (рис. 4). При увеличении числа метильных групп в молекуле донора потенциал ионизации донора уменьшается, однако влияние симметрии молекулы донора настолько существенно, что при переходе от одного комплекса к другому величина сдвига не подчиняется какой-либо определенной закономерности, хотя общее направление сдвига сохраняется. Такая же тенденция наблюдается и в спектрах комплексов пикрилхлорида с полициклическими ароматическими системами.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что 1) при исключении влияния геометрического фактора подтверждается линейная зависимость между сдвигом квадрупольной частоты и степенью переноса заряда; 2) при совместном действии электронного и геометрического факторов роль последнего может быть весьма существенной.

5. Комплексы σ -акцепторов

Как уже сказано ранее, перенос заряда на разрыхляющую σ -орбиталь акцептора приводит к сдвигу квадрупольного спектра галоида в низкочастотную область. Величина этого сдвига определяется характером распределения перенесенного заряда. Поскольку в большинстве комплексов такого типа степень переноса заряда невелика, частотные сдвиги должны в существенной мере зависеть от геометрического фактора.

Наиболее полно из комплексов σ -акцепторов исследованы комплексы Br_2 с различными n - и π -донорами²⁹⁻³². Как видно из табл. 3, за исключением комплексов брома с бензолом и диэтиловым эфиром, наблюдаемые низкочастотные сдвиги обычно невелики и лежат в пределах 0,01—4%. В спектрах комплексов $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{Br}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ обнаружены незначительные высокочастотные сдвиги. При сопоставлении данных видно, что значения сдвигов не определяются дативными свойствами доноров. Здесь так же, как и в случае комплексов π -акцепто-

ТАБЛИЦА 3
Спектры ЯКР ^{81}Br комплексов $\text{Br}_2 \cdot \text{D}$

Донор	$\nu_{81}\text{Br}$, мГц	$\Delta\nu$, мГц
—	319,509	—
Бензол	319,616	+0,107
Фторбензол	319,469	—0,040
Хлорбензол	319,483	—0,026
Бромбензол	317,803	—1,704
	215,92*	—8,69
Диоксан	314,77	—4,74
Ацетон	318,336	—1,173
Диэтиловый эфир	320,499	+0,990

* ^{81}Br в связанном $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

ров, в спектральных проявлениях доминирующую роль играют стерические взаимодействия. Авторы³² попытались сопоставить дативные свойства доноров с константами квадрупольного взаимодействия атомов брома, рассчитанными по формуле (6) из экспериментальных частот при различных произвольно заданных параметрах асимметрии. Однако такая попытка не увенчалась успехом из-за специфичности стерических факторов.

Для комплекса $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ наблюдалась также частота ЯКР ^{81}Br атома брома ароматической системы. Низкочастотное направление сдвига соответствует ожидаемому, а величина сдвига составляет 4%. В данном случае комплексообразование идет не через π -систему кольца, а через неподелен-

ную пару электронов атома брома³³. Величина сдвига непосредственно определяет уменьшение электронной плотности на p_x -орбитали атома брома в результате переноса заряда. Авторы³² по относительному изменению градиента поля $\Delta q_{zz}/q_{zz}$ (набл.) оценили степень переноса заряда в 8%. Однако, согласно (18), для этой оценки более правомерно вместо q_{zz} (набл.) использовать $q_{ат}$, так как на заселенность $3p_x$ -орбитали не влияют ни на степень s -гибридизации, ни на ионность связи C—Br, от которых зависит q_{zz} . Вообще говоря, эта неточность, второстепенная при грубой оценке, может иметь существенное значение при более точных расчетах. Использование $q_{ат}$ дает оценку степени переноса заряда приблизительно в 5%. С другой стороны, степень переноса заряда, определенная по сдвигу спектра акцептора Br₂ равна 2%. Расхождения в доле перенесенного заряда для донора и акцептора могут быть объяснены участием в комплексообразовании вакантных d -орбиталей атома брома молекулы Br₂. Такое предположение сделано также для комплекса четырехбромистого углерода с p -ксиллом^{34, 35}. Участие d -орбиталей способствует уменьшению p_x -электронной плотности и, следовательно, высокочастотному сдвигу квадрупольного спектра атома брома.

Отмечается также³² одна любопытная особенность спектров, характерная для всех комплексов брома; частоты обоих атомов брома молекулы акцептора полностью совпадают без каких-либо признаков уширения полосы. Подобное явление означает, что их химическое и кристаллографическое окружение полностью эквивалентно. Рентгенографическими исследованиями показано^{36–39}, что комплексы брома с бензолом, ацетоном и диоксаном имеют цепочечное строение. Можно предполагать, что цепочечная структура имеет место и во всех остальных случаях, иначе должны наблюдаться хотя бы признаки кристаллографического расщепления.

Комплексы I₂, ICl и IBr с различными донорами широко известны и достаточно полно исследованы другими методами. Рентгеноструктурным анализом показано⁴⁰, что длина связи I—X в комплексах значительно больше, чем в исходных соединениях, а расстояния I...D меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов координирующих атомов. Для большого ряда комплексов с аминами степень переноса заряда различными методами^{41, 42} оценена в 20–50%. Согласно этим данным, следовало ожидать уменьшения частот в их спектрах ЯКР на ~10–25%. Однако, в противоположность ожиданиям, эксперимент^{43, 44} показывает, что eQq_{zz} ¹²⁷ в комплексах такого типа увеличивается.

Мнение авторов^{43, 44} о незначительной степени переноса заряда противоречит вышеизложенным результатам других методов. Трудно также согласиться с тем, что при таком увеличении eQq_{zz} (с 2156 мГц для I₂ до 3000–3100 мГц для I₂·D, где D — пиридин) перенос заряда в 20–50% играет незначительную роль. Более реально предположить, что в этих комплексах перенос заряда сопровождается sp^3d -гибридизацией атома иода⁴². Рассмотрим влияние sp^3d -гибридизации и переноса заряда на eQq_{zz} более подробно. Для простоты ограничимся только комплексом I₂·D, где ионностью связи I—X можно пренебречь. Пять sp^3d -гибридных волновых функций атома иода имеют вид⁴⁵:

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - d_{z^2} + 2p_x)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - d_{z^2} - p_x + \sqrt{3} p_y) \quad (20)$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (s - d_{z^2} - p_x - \sqrt{3} p_y)$$

$$\sigma_4 = \frac{1}{2} (s + d_{z^2} + \sqrt{2} p_z)$$

$$\sigma_5 = \frac{1}{2} (s + d_{z^2} - \sqrt{2} p_z)$$

Орбитали σ_1 , σ_2 и σ_3 заняты неподеленными парами электронов, σ_4 участвует в образовании ковалентной связи, σ_5 — является акцептирующей. После суммирования электронных плотностей на p_x -, p_y - и p_z -орбиталях нетрудно видеть (ур. 10), что градиент поля от sp^3d -гибридной валентной оболочки иода равен $3/2 q_{at}$, а перенос заряда приводит к его уменьшению. Отсюда степень переноса заряда для исследованных комплексов составляет ~ 40 — 50% , что довольно хорошо согласуется с предыдущими результатами по дипольным моментам и ИК-спектрам.

В комплексах CCl_4 и $CSBr_4$ с различными донорами акцептирование электрона осуществляется на разрыхляющую σ -орбиталь молекулы акцептора. Как уже говорилось ранее, это должно сопровождаться низкочастотным сдвигом спектров галоидов. Данные для комплексов $CCl_4 \cdot D^{15, 29, 46, 47}$ отрывочны и противоречивы, и поэтому обсуждаться не будут. Спектры комплексов $CSBr_4$ с рядом π -доноров^{29, 48} состоят из двух-трех линий, лежащих в большинстве случаев в том же частотном диапазоне, что и спектры исходных соединений. Используя рентгеноструктурные данные, авторы⁴⁹ относят низкочастотные линии в спектрах комплексов к атомам брома, находящимся в непосредственной близости к ароматическим системам. Попытка сопоставить их частоты с потенциалами ионизации доноров не увенчалась успехом. Возможной причиной этого авторы считают межмолекулярные переориентации донора в комплексе и различие расстояний $Ag \cdots Br$.

В комплексах $AsI_3 \cdot 3S_8$, $SbI_3 \cdot 3S_8$, $SnI_4 \cdot 2S_8$, $SnI_4 \cdot 4S_8$ ^{50–53} координация также осуществляется не по центральному атому металла, а через атомы иода^{54–56}. Они также могут быть отнесены к комплексам с акцепторами σ -типа.

Большие изменения констант квадрупольного взаимодействия^{127I}, ^{121Sb}, ^{123Sb} и частот^{75As} в комплексах $AsI_3 \cdot 3S_8$ и $SbI_3 \cdot 3S_8$ обязаны своим происхождением не переносу заряда, а перестройке кристаллической решетки при переходе от индивидуального соединения к комплексу. Так, кристалл чистого AsI_3 имеет слоистую структуру с шестью соседними атомами I вокруг одного атома^{75As}. В комплексе же молекула AsI_3 имеет пирамидальную структуру. Естественно, что при такой перестройке изменения градиента будут значительными. Изменения констант квадрупольного взаимодействия^{127I} в остальных комплексах весьма незначительны, и их интерпретация представляется затруднительной.

Таким образом, на основании проведенных исследований по поводу ЯКР-спектральных проявлений комплексообразования σ -акцепторов, можно сказать следующее: 1) поскольку степень переноса заряда в этих комплексах невелика, основную роль в спектральных проявлениях играет геометрический фактор; 2) в общих чертах наблюдается тенденция к низкочастотному сдвигу за счет переноса заряда.

6. Водородная связь

Водородная связь также является связью донорно-акцепторного типа¹.

Протонная кислота в водородных связях выступает обычно в роли донора протонов. Поэтому ее можно рассматривать как σ -акцептор электронов. Исходя из общепринятых представлений о природе водородной связи, это позволяет сохранить общность подхода к анализу квадрупольных сдвигов. Из систем с водородными связями методом ЯКР исследованы комплексы некоторых галоидсодержащих кислот (CCl_3COOH , HNCI_3 , HCl , HBr) с различными донорами^{15, 17, 46, 47, 58}.

Передача влияния комплексообразования на атомы галоида акцептора, обычно удаленные от координирующего центра, осуществляется посредством индуктивного механизма, приводя к увеличению ионности связи $\text{R}-\text{X}$. Поэтому квадрупольные спектры галоидов кислот должны сдвигаться в низкочастотную область.

Для исследования водородных связей в разбавленных растворах очень часто используют кислоты, способные к самоассоциации. В твердом состоянии такие кислоты образуют полимерные структуры, где одна и та же молекула является одновременно и донором, и акцептором. При добавлении к такой кислоте основания (для исследования методом ЯКР обычно смешивают чистые компоненты) в жидкости устанавливается подвижное равновесие самоассоциат-комплекс. При кристаллизации обе формы ассоциатов сохраняются, и в спектре ЯКР одновременно наблюдаются частоты как самоассоциата, так и комплекса, измененные за счет стерических эффектов и эффектов поля кристалла. Детально разобраться и сделать отнесение частот в таких спектрах очень сложно. Поэтому для анализа данных удобнее воспользоваться средним частотным сдвигом. Величина среднего сдвига будет тем больше, чем основнее будет донор. Несмотря на то, что такой подход является весьма грубым, соответствующие результаты могут представлять определенный интерес.

В работе⁵⁹ исследовано большое количество молекулярных соединений трихлоруксусной кислоты с кислородсодержащими молекулами. Мультиплетность спектра ЯКР трихлоруксусной кислоты в этих соединениях по сравнению со спектром исходной кислоты возросла, а границы частотного диапазона значительно расширились. Эти изменения авторы⁵⁹ отнесли полностью за счет кристаллических эффектов, игнорируя возможность переноса заряда. Однако трихлоруксусная кислота довольно сильный акцептор, поэтому роль водородных связей может быть существенной. Как правило, второй компонент, добавляемый к трихлоруксусной кислоте, был либо также кислотой, либо основанием. Так как в смесях возможно образование ассоциатов самого различного состава, в свете изложенного интересно рассмотреть распределение средних частот по частотной шкале для смесей обоих типов. На рис. 5 представлено такое распределение как функция $N(\nu_{\text{ср}})$. Как и следовало ожидать, средние частоты комплексов с основаниями сдвинуты в низкочастотную область, тогда как с кислотами — остались в той же самой, что и средняя частота исходной трихлоруксусной кислоты (40,010 мГц).

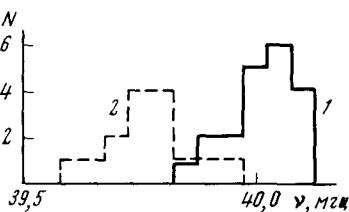


Рис. 5. Распределение частот ^{35}Cl трихлоруксусной кислоты в молекулярных соединениях с 1—кислотами, 2—основаниями

Подобная картина возможна и для слабых кислот, не способных к самоассоциации (например, для хлороформа). В этом случае слабая кислотность способствует большей степени диссоциации комплексов, и поэтому наряду с частотами комплекса в спектре могут наблюдаться частоты исходной кислоты. Однако, по мере увеличения основности донора, низкочастотный сдвиг средней частоты должен увеличиваться. Такая тенденция наблюдается в спектрах комплексов хлороформа с различными донорами^{15, 46, 47, 58}. Сдвиги ^{35}Cl связанного хлороформа во всех исследованных комплексах низкочастотные и лежат обычно в пределах 1—2,5%. Более подробный анализ затруднен, так как симметрия исследованных доноров различна, и трудно оценить, какую роль играет геометрический фактор. Можно только отметить, что при переходе от ароматических доноров к кислородсодержащим, и от них к аминам, среднее значение низкочастотного сдвига возрастает.

Интересные результаты получены по спектрам ЯКР комплексов HCl с хлорсодержащими аминами⁶⁰⁻⁶⁴. Хлористый водород в этих комплексах близок к ионному состоянию, поэтому частоты его хлора должны быть близки к нулю, где возможности их наблюдения ограничены. В спектрах наблюдались частоты хлора, входящего в состав доноров. В комплексах HCl с алифатическими аминами соответственно уменьшению ионности связи $\text{C}-\text{X}$ направление сдвигов высокочастотное, а значения сдвигов достигают ~10%.

В комплексах HCl с парагалоиданилинами передача влияния комплексообразования на галоиды осуществляется двумя путями. Посредством индуктивного механизма ионность связи $\text{C}-\text{X}$ уменьшается, и сдвиг должен быть высокочастотным. Однако при комплексообразовании происходит разрыв сопряжения между p -электронами кольца и неподеленной парой атома азота, которая теперь уже участвует в

комплексообразовании. Вследствие этого сопряжение галоида с кольцом увеличивается. На увеличение характера двоевязности указывает увеличение параметра асимметрии атома иода до 7% в гидрохлориде p -иоданилина по сравнению с чистым p -иоданилином $\eta=3\%$ ⁶⁴.

Увеличение сопряжения галоида с кольцом уменьшает p_x -электронную плотность на галоиде, что должно способствовать низкочастотному сдвигу спектра.

Как показывают результаты⁶²⁻⁶⁴ (табл. 4) влияние индуктивного эффекта является преобладающим, а значения относительного высокочастотного сдвига возрастают в последовательности $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Сравнение частот хлора p -хлоранилина в комплексах с HCl и HBr позволяет отметить, что связи $\text{H}-\text{Cl}$ и $\text{H}-\text{Br}$ сохраняют в них до некоторой степени ковалентный характер.

Таким образом, приведенные данные показывают, что для водородных связей действительны все те факторы, которые имеют место в случае комплексов σ -акцепторов. Явления самоассоциации и диссоциации, с одной стороны, затрудняют интерпретацию данных ЯКР, с другой стороны, — служат дополнительным источником информации о роли водородных связей в твердых телах.

ТАБЛИЦА 4

Спектры ЯКР гидрохлоридов p -галоиданилинов ($p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NH}_3$) $^+\text{Cl}^-$

Соединение	ν_{H} , мсц	$\Delta\nu/\nu$, %
$p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	261,14 521,15	
$(p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)^+\text{Cl}^-$	288,28 572,15	+10,1
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	221,862	
$(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)^+\text{Cl}^-$	232,043	+4,6
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	34,146	
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3\text{NH}_3)^+\text{Cl}^-$	35,448	+3,8
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)^+\text{Br}^-$	34,572	+1,8

7. Комплексы σ -акцепторов

Наиболее полно методом ЯКР исследованы комплексы галогенидов металлов. В подавляющем большинстве исследованы частоты галогенов, связанных с центральным атомом. Как правило, их сдвиги направлены в низкочастотную область и интерпретируются как увеличение ионности связи $M-X$. В тех случаях, когда и центральный атом обладает квад-

ТАБЛИЦА 5

Спектры ЯКР ^{35}Cl и ^{81}Br комплексов $\text{HgX}_2 \cdot \text{D}$

№ п/п	Комплекс	ν_X , мсц
1	HgCl_2	22,522
		22,874
2	Диметилформамид $\cdot \text{HgCl}_2$	20,208
		20,456
3	Диметоксиэтан $\cdot \text{HgCl}_2$	21,326
		19,878
4	Диметилсульфоксид $\cdot \text{HgCl}_2$	19,494
		21,496
5	Диоксан $\cdot \text{HgCl}_2$	20,584
		19,272
6	Тетрагидрофуран $\cdot \text{HgCl}_2$	122,90
		130,93
7	HgBr_2	128,08
		134,78
8	Диметилсульфоксид $\cdot \text{HgBr}_2 (2:1)$	141,45
		141,84
9	Диметоксиэтан $\cdot \text{HgBr}_2$	141,23
		140,40
10	Диметилформамид $\cdot \text{HgBr}_2$	122,87
		134,60
		136,00

рупольным ядром, имеется возможность более полного изучения изменений электронной структуры молекулы акцептора в результате комплексообразования. Предварительное рассмотрение характера сдвигов и расщеплений в комплексах σ -акцепторов дано в третьем разделе, поэтому можно перейти непосредственно к обсуждению экспериментальных данных. Обсуждаемый материал удобно расположить в порядке увеличения номера группы центрального атома в периодической системе элементов Менделеева.

Из галогенидов элементов второй группы методом ЯКР исследованы комплексы хлористой и бромистой ртути с различными p -донорами состава 1:1^{65, 66} (см. табл. 5). Относительные низкочастотные сдвиги ^{35}Cl HgCl_2 в комплексах довольно значительны и составляют 7—15%. Комплексы $\text{HgCl}_2 \cdot \text{D}$ в твердом состоянии представляют собой полимерные структуры из сочлененных ребрами тригональных бипирамид, где атом Hg находится в центре, а молекула донора в экваториальной плоскости⁶⁷. Один и тот же атом хлора по отношению к одной бипирамиде является экваториальным, к другой — аксиальным. Поэтому расщепления в спектрах ЯКР комплексов такого рода могут быть обусловлены только эффектами поля кристалла. Если считать, что изменение параметров связи $\text{Hg}-X$ при изменении гибридизации атома ртути для всех комплексов одинаково, то сдвиг квадрупольной частоты должен быть пропорционален степени переноса заряда. Действительно, из табл. 5

но, что при уменьшении потенциалов ионизации доноров средний сдвиг квадрупольной частоты ^{35}Cl HgCl_2 увеличивается. Строгой прямолинейной зависимости здесь ожидать трудно, так как геометрический фактор

ТАБЛИЦА 6

Спектры ЯКР ^{81}Br комплексов $\text{AlBr}_3 \cdot \text{D}$

Донор	$\nu_{\text{ср.}}$ мГц
—	92,00
Диэтиловый эфир	83,49
Фенетол	85,73
Дифенилоксид	86,33
Диметилсульфид	81,62
Пиридин	82,22

играет весьма существенную роль, однако общая тенденция сохраняется.

Для комплексов $\text{HgBr}_2 \cdot \text{D}$ наблюдаются как низкочастотные, так и высокочастотные сдвиги. Трудно ожидать, чтобы за высокочастотный сдвиг в 8% в комплексе $\text{HgBr}_2 \cdot$ диметоксиэтан был ответствен только геометрический фактор. Можно предполагать, что весьма важную роль здесь может сыграть изменение характера двоевязности $\text{Hg}-\text{Br}$.

Из элементов III группы исследованы спектры ЯКР комплексов хлористого и бромистого алюминия, а также хлористого галлия с n -донорами^{2, 12, 68, 70, 71}. Единственный известный спектр комплекса AlCl_3 с диэтиловым эфиром² не позволяет сделать какой-либо определенный вывод о его строении, так как до сих пор не получен спектр ЯКР ^{35}Cl чистого хлористого алюминия. Во всех исследованных спектрах бромистого

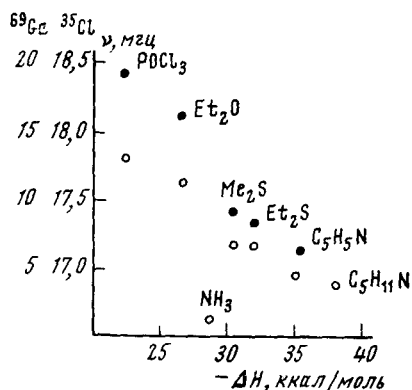


Рис. 6. Зависимость средней частоты ЯКР ^{35}Cl (○) и частоты ^{69}Ga (•) от энергии донорно-акцепторной связи в комплексах $\text{GaCl}_3 \cdot \text{D}$ (рис. приведен из работы⁷⁰)

алюминия⁶⁸ наблюдаются значительные низкочастотные сдвиги квадрупольных частот атомов брома (табл. 6). Из сравнения спектров видно, что комплексу $\text{AlBr}_3 \cdot \text{пиридин}$, более прочному по сравнению с комплексами $\text{AlBr}_3 \cdot \text{OR}'\text{R}''$, а, следовательно и отвечающему большей степени переноса заряда⁶⁰, соответствует больший низкочастотный сдвиг спектра. Комплексы бромистого алюминия с эфирами представляют интерес и с другой стороны. Расщепления спектров ЯКР AlBr_3 в комплексах с эфирами различного строения указывают на существенные пространственные взаимодействия углеводородных радикалов эфира с атомами брома молекулы AlBr_3 . Характер этого взаимодействия таков, что при увеличении объема радикала квадрупольная частота близко распо-

ложенного атома брома увеличивается по сравнению с частотой брома, находящегося рядом с радикалом меньшего объема. Наиболее подробно из комплексов галогенидов третьей группы исследованы комплексы хлористого галлия с рядом n -доноров^{70, 71}. В спектрах ЯКР этих комплексов наблюдались как частоты атомов галоида ^{35}Cl , так и частоты центрального атома ^{69}Ga . Изменения частот ЯКР в пределах исследованного ряда комплексов весьма значительны: 16—18,5 мГц для ^{35}Cl и 0—25 мГц для ^{69}Ga . К сожалению, в основной работе⁷⁰ отсутствуют конкретные данные проведенных измерений, а все результаты изложены в виде графических зависимостей: $\nu_{\text{Cl}}(-\Delta H)$, $\nu_{\text{Ga}}(-\Delta H)$, где $-\Delta H$ — энергия комплексообразования в газовой фазе.

В работе также отсутствует обсуждение полученных зависимостей с точки зрения химического строения. Хотя отсутствие конкретных данных и ограничивает возможности интерпретации полученных спектров ЯКР, имеющиеся корреляции позволяют сделать ряд интересных выводов. Полученные автором зависимости $\nu_{\text{Cl}}(\Delta H)$ и $\nu_{\text{Ga}}(\Delta H)$ (рис. 6) указывают на то, что при увеличении прочности донорно-акцепторной связи, т. е. при увеличении степени переноса заряда как частоты галоидов, так и частота центрального атома сдвигаются в низкочастотную область. Кроме того, наличие этих зависимостей непосредственно подтверждает ранее сделанные выводы о преобладающем влиянии переноса заряда на сдвиг спектров ЯКР по сравнению со стерическими факторами в комплексах ν -акцепторов.

Большой интерес представляет корреляция между частотами ^{35}Cl и ^{69}Ga , представленная автором графически и в виде уравнения

$$\nu_{\text{Cl}} = 16,326 + 0.826 \nu_{\text{Ga}}$$

Это уравнение позволяет оценить характер распределения перенесенного заряда в молекуле акцептора GaCl_3 . Предполагая, что sp^3 -гибридизация атома галлия сохраняется неизменной, уравнение может быть переписано следующим образом:

$$\Delta e_{3\text{Cl}} = 2,5 \Delta e_{\text{Ga}}$$

где $\Delta e_{3\text{Cl}}$ — суммарное изменение электронной плотности на всех трех атомах хлора в результате переноса заряда, Δe_{Ga} — аналогичное изме-

ТАБЛИЦА 7

Спектры ЯКР ^{35}Cl комплексов $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{D}$

Комплекс	ν , мГц	Строение
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	19,438 19,473	транс-
$\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	19,620	транс-
$\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$	19,428 20,160	транс-
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$	19,035 19,807 21,146	цис-
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	17,498 17,750 20,120	цис-
$\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	20,568 20,832 20,952 23,152 23,208 23,336	цис-

нение на атоме галлия. Последнее уравнение характеризует распределение перенесенного заряда в молекуле акцептора GaCl_3 , т. е. $2/7$ части этого заряда локализуется на центральном атоме Ga, тогда как $5/7$ — распределяются между тремя атомами хлора. Эти результаты примеча-

тельны тем, что они принадлежат к одним из первых экспериментальных оценок распределения перенесенного заряда.

Выше (раздел II) теоретически показано, что мультиплетность спектров комплексов может быть использована для исследования их геометрического строения. В работе⁴, наряду с теоретическим рассмотрением этого вопроса, проведено и экспериментальное исследование на примере ряда шестикоординационных комплексов четыреххлористого олова. Сопоставлением экспериментального расщепления спектров ^{35}Cl с теоретически предполагаемой схемой для комплексов $\text{MX}_4 \cdot 2\text{D}$ различного геометрического строения была установлена структура ряда октаэдрических комплексов $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{D}$. Некоторые из этих комплексов были исследованы также и другими авторами^{2, 46, 65, 72}.

Комплексы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ и $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ отнесены к *цис*-изомерам (табл. 7). По величине среднего низкочастотного сдвига дативные свойства доноров изменяются в ряду: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{POCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Комплексы $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ и $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ имеют *транс*-конфигурацию, причем два последних комплекса имеют в твердом состоянии полимерное цепочечное строение (рис. 7). Так как комплексы $\text{SnCl}_4 \cdot \text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{OR}$ в растворе имеют *цис*-строение, сделан вывод об изомеризации *цис*-формы в *транс*- при кристаллизации этих комплексов из растворов.

Литературные данные⁷³⁻⁷⁵ о строении некоторых комплексов подтверждают полученные результаты. Для комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ найдены высокочастотные сдвиги частоты ^{35}Cl POCl_3 . В среднем они составляют 4%. Эти сдвиги указывают на то, что при комплексообразовании со SnCl_4 ионность связи $\text{P}-\text{Cl}$ уменьшается на 2,1%.

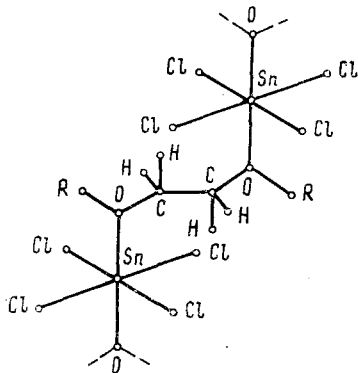


Рис. 7. Строение комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot \text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{OR}$

К октаэдрическим комплексам четыреххлористого олова очень близки по своему строению октаэдрические комплексы пятихлористой сурьмы типа $\text{SbCl}_5 \cdot \text{D}$. Их симметрия относится к точечной группе C_{4v} . Следовательно из пяти атомов хлора четыре должны быть эквивалентными (экваториальные атомы). Неэквивалентный им атом (аксиальный), находится в *транс*-положении по отношению к молекуле донора. В соответствии с этим, без учета стерических факторов и эффектов кристаллического поля спектр ЯКР ^{35}Cl комплексов

$\text{SbCl}_5 \cdot \text{D}$ должен состоять из двух линий с соотношением интенсивностей 4:1.

В работах^{72, 76} получены спектры двух комплексов пятихлористой сурьмы: $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ и $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$. Как и следовало ожидать, спектр ЯКР ^{35}Cl молекулы SbCl_5 в комплексе с ацетонитрилом состоит из двух линий с соотношением интенсивностей 4:1 и расщеплением в 1,5 мГц. Отнесение частот в данном случае не вызывает сомнений. Что касается комплекса $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, то пространственные влияния молекулы донора на квадрупольные частоты экваториальных атомов хлора в SbCl_5 здесь настолько велики, что вызываемые ими расщепления по своим значениям превышают разность частот, обусловленных химической неэквивалентностью. Поэтому для отнесения частот авторы⁷⁶ вынуждены были исследовать температурную зависимость частот.

Частотные сдвиги ^{35}Cl вместе с константами квадрупольного взаимодействия ^{121}Sb и ^{123}Sb (спины $5/2$ и $7/2$ соответственно) позволяют оценить степень переноса заряда и характер его распределения в молекуле акцептора. Для простоты предположим, что при изменении sp^3d -гибридизации атома сурьмы на sp^3d^2 ионность связи Sb—Cl не меняется. Тогда увеличение электронной плотности на атомах хлора может быть полностью отнесено за счет переноса заряда. В сумме это составляет $\sim 35\%$. Используя гибридные орбитали, можно подсчитать, что увеличение заряда на атоме сурьмы в результате комплексообразования для $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ и $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ равно примерно 5 и 10% соответственно. Таким образом, полная степень переноса заряда для обоих комплексов составляет $\sim 40\text{—}45\%$. Интересно отметить, что перенесенный заряд преимущественно локализован на атомах хлора. Это, по-видимому, связано с большей электроотрицательностью атома хлора.

Как и в случае комплексов пятихлористой сурьмы, наличие двух изотопов ^{121}Sb и ^{123}Sb дает возможность определить eQq_{zz} и η для треххлористой и трехбромистой сурьмы в комплексах с различными ароматическими основаниями^{47, 65, 76—85}.

На основании большого экспериментального материала были отмечены следующие тенденции в изменении квадрупольных спектров при образовании комплексов $\text{SbX}_3 \cdot \text{D}$ и $2 \text{SbX}_3 \cdot \text{D}$: 1) изменение $eQq_{zz}\text{Sb}$ в большинстве случаев высокочастотное; 2) для комплексов состава 2:1 eQq_{zz} обычно выше, чем для комплексов состава 1:1; 3) для комплексов состава 1:1 наблюдается некоторая симбатность увеличения eQq_{zz} с ростом потенциалов ионизации доноров; 4) средние частоты ^{35}Cl SbCl_3 в комплексах слегка сдвинуты в низкочастотную область относительно частоты исходной SbCl_3 . В комплексах трехбромистой сурьмы таких сдвигов практически не наблюдаются; 5) в комплексах $2 \text{SbX}_3 \cdot \text{D}$ в большинстве случаев наблюдается неэквивалентность обеих молекул акцептора.

Интерпретация изменений eQq_{zz} в этих комплексах является весьма сложной, так как при комплексообразовании частично sp^3 -гибридные атомные орбитали сурьмы приобретают дополнительно некоторую долю d -характера. Пренебрегая d -гибридизацией, авторы^{79—84} интерпретируют уменьшение eQq_{zz} акцептированием электрона на p_x - или p_y -атомные орбитали сурьмы, а увеличение — акцептированием на p_z . Однако такая интерпретация не является единственно возможной. Прежде всего, непосредственное акцептирование электронов на p_x -, p_y - или p_z -орбитали невозможно, так как три из sp^3 -гибридных орбиталей участвуют в образовании связей Sb=Cl , а четвертая занята неподеленной парой электронов. Далее, sp^3d -гибридизация приводит к изменению распределения электронной плотности между s , p , d -орбиталями. При достаточно большой степени d -гибридизации вклад в eQq_{zz} за счет такого перераспределения может быть весьма значительным. Поэтому игнорирование d -гибридизации может привести к неправильной интерпретации экспериментальных данных.

Общее изменение eQq_{zz} при комплексообразовании, видимо, можно рассматривать как результат действия двух основных эффектов (исключая стерические и кристаллографические влияния): sp^3d -гибридизация с соответствующим изменением заселенностей p -орбиталей и перенос заряда на вакантную орбиталь.

Как показано методом ИК-спектроскопии⁸⁶, комплекс $2 \text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ имеет симметрию C_{2v} . С этой точки зрения, а также с учетом максимального отталкивания между «лигандами» и неподеленной парой атома сурьмы наиболее приемлема sp^3d_{xy} -гибридизация⁴⁵. При этом увеличение степени d -гибридизации почти не меняет p_z -характера неподеленной пары и существенно

уменьшает заселенности p_x - и p_y -орбиталей. Следовательно, изменение гибридизации приводит к увеличению eQq_{zz} (см. уравнение (10), учитывая, что знак q_{at} для сурьмы противоположен знаку q_{at} для галоидов). Перенос заряда на вакантную гибридную орбиталь соответствует увеличению p_x и p_y электронной плотности и приводит к уменьшению eQq_{zz} . Эта точка зрения представляется более последовательной в объяснении имеющихся экспериментальных данных. Можно считать, что для всех комплексов одного и того же акцептора, например $SbCl_3$, степень d -гибридизации примерно одинакова и приводит к одному и тому же увеличению значения eQq_{zz} . Тогда при увеличении степени переноса заряда eQq_{zz} в ряду этих комплексов будет уменьшаться. Такая тенденция весьма отчетливо наблюдается в комплексах $SbCl_3 \cdot D$; при уменьшении потенциала ионизации донора степень переноса заряда увеличивается и eQq_{zz} уменьшается. В комплексе $2SbX_3 \cdot D$ степень переноса заряда на одну молекулу акцептора будет, естественно, меньше, чем в комплексе $SbX_3 \cdot D$, поэтому $eQq_{zz} \cdot D$ будет больше. Увеличение градиента поля Sb в большинстве комплексов и незначительные низкочастотные сдвиги квадрупольных спектров галогенов говорят о небольшой степени переноса заряда в этих комплексах. Разумеется, при этом весьма существенной будет роль стерических факторов. Несмотря на большое количество экспериментальных данных более подробный анализ влияния электронных и стерических факторов для этих комплексов пока представляется затруднительным.

В работе⁸⁶ была предпринята попытка установить пространственное строение комплекса $2SbCl_3 \cdot C_6H_6$ с помощью зееман-анализа квадрупольных спектров. Авторы показали, что геометрия обеих молекул $SbCl_3$ искажена незначительно. Детально же взаимное расположение всех трех молекул в комплексе, по-видимому, можно выяснить методом рентгеноструктурного анализа.

Подобно комплексам треххлористой сурьмы также обнаружены незначительные сдвиги частот ^{35}Cl в комплексах $AsCl_3 \cdot Ar$ ^{65, 85}. По аналогии характера расщепления частот ^{35}Cl с расщеплениями в спектрах комплексов треххлористой сурьмы, авторы установили, что строение исследованных комплексов $2AsCl_3 \cdot D$ аналогично соответствующим комплексам $2SbCl_3 \cdot D$.

Если в вышеупомянутых исследованиях сопоставлялись в основном спектральные сдвиги акцепторов при различных дативных свойствах доноров, то в работе⁷² предпринята попытка по сдвигам частот донора сопоставить акцепторные свойства некоторых галогенидов металлов. По величине сдвига ^{35}Cl $POCl_3$ в комплексах $MX_n \cdot POCl_3$ акцепторные свойства хлоридов металлов изменяются в ряду: $SbCl_5 > FeCl_3 > SnCl_4 > TiCl_4$. Этот метод при соответствующей его разработке, по-видимому, может быть использован для определения электронного сродства акцепторов.

Таким образом, для ν -акцепторов влияние комплексообразования на спектры ЯКР проявляется в следующем:

1. Изменение градиента поля на центральном атоме определяется в основном двумя факторами — изменением гибридизации его валентной оболочки и степенью переноса заряда. Влияние электронных факторов в большинстве случаев значительно, а стерические эффекты играют второстепенную роль.

2. Частоты квадрупольных спектров галоидов сдвигаются в низкочастотную область за счет увеличения ионности связи $M-X$. Этот сдвиг, тем больше, чем больше степень переноса заряда. Для слабых комплексов характерно значительное влияние стерических факторов.

3. Характер расщепления спектров в основном определяется симметрией образующегося комплекса. Это расщепление обусловлено хими-

ческой неэквивалентностью атомов галоида в комплексе. Величина и характер расщепления могут служить дополнительным источником информации об электронных и стерических эффектах в исследуемых комплексах.

* * *

Результаты проведенных исследований показывают прежде всего, что сдвиг частот ЯКР в комплексах тесно связан со степенью переноса заряда. Хотя прямых экспериментальных доказательств характера этой связи пока еще нет, однако, и теоретические исследования, и ряд косвенных экспериментальных данных свидетельствуют в пользу того, что эта зависимость должна носить характер прямой пропорциональности. Характер расщепления спектра обусловлен распределением электронной плотности в молекуле и симметрией комплекса. Стерические эффекты, с одной стороны, могут вуалировать проявление электронных факторов, с другой стороны,—служить дополнительным источником сведений о пространственном строении комплексов в кристалле.

Суммируя результаты проведенных исследований, следует отметить, что несмотря на небольшое количество работ, ЯКР зарекомендовал себя как весьма эффективный метод в исследовании молекулярных соединений. Эта эффективность обусловлена тем, что ЯКР непосредственно связан с распределением электронной плотности по связям в молекуле. Даже незначительные в энергетическом отношении изменения в электронном распределении находят отклик в спектральных параметрах ЯКР. С этой точки зрения, метод ЯКР является перспективным как метод химического структурного анализа.

Большой интерес для изучения комплексов с переносом заряда представляют температурные зависимости частот и параметров асимметрии. Как показали недавние исследования, эти зависимости могут дать информацию о внутри- и межмолекулярных движениях в кристаллах.

В обзоре совершенно не затронут вопрос о влиянии комплексообразования на времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации.

Работ такого направления пока мало. Эта область ЯКР-спектроскопии применительно к исследованию молекулярных соединений практически не разработана.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Mulliken, J. Chim. Phys., **61**, 20 (1964).
2. H. G. Dehmelt, J. Chem. Phys., **21**, 380 (1953).
3. R. Blink, D. Hadzi, Nature, **212**, 1307 (1967).
4. Т. А. Бабушкина, В. И. Робас, Г. К. Семин, Радиоспектроскопия твердого тела, Атомиздат, 1967, стр. 221.
5. T. P. Das, E. L. Hahn, Solid State Physics, Sp. I, Acad. Press, 1958.
6. Ч. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1953.
7. E. Scrocco, Adv. Chem. Phys., **5**, 319 (1962).
8. C. T. O'Konski, Determination of Organic Structures by Physical Methods, N.-Y., 1962, T. 2, стр. 319.
9. Г. К. Семин, Э. И. Федин, Ж. структ. химии, **1**, 252 (1960).
10. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
11. Ю. К. Максютин, Е. Н. Гурьянова, Г. К. Семин, Ж. структ. химии, **9**, 701 (1968).
12. Ю. К. Максютин «Спектры ядерного квадрупольного резонанса комплексов с переносом заряда» Кандид. диссерт., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1969.
13. Г. К. Семин, В. И. Робас, Г. Г. Якобсон, В. Д. Штейнгарц, Ж. структ. химии, **6**, 160 (1965).

14. Э. А. Кравченко, Ю. К. Максютин, Е. Н. Гурьянова, Г. К. Семин, Изв. АН СССР сер. хим., **1968**, 1271.
15. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Ж. структ. химии, **7**, 119 (1966).
16. D. C. Douglas, J. Chem. Phys., **32**, 1882 (1960).
17. А. И. Китайгородский, Э. И. Федин, Ж. структ. химии, **2**, 216 (1961).
18. Yu. K. Maksyutin, T. A. Babushkina, Ye. N. Guryanova, G. K. Semin, Theoret. Chim. Acta, **14**, 48 (1969).
19. G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer, Berlin, 1961.
20. Н. Е. Айнбиндер, А. И. Осипенко, Труды ЕНИ при Перм. гос. ун-те, **11**, вып. 3, 101 (1966).
21. А. И. Китайгородский, А. А. Фролова, Изв. сект. физ.-хим. анализа, **19**, 307 (1949).
22. М. Г. Воронков, Теор. и экспер. хим., **1**, 633 (1965).
23. S. N. Bhattacharayya, A. V. Anantaraman, S. R. Palit, Physica, **28**, 633 (1962).
24. K. Watanabe, J. Chem. Phys., **26**, 542 (1957).
25. G. Briegleb, J. Czekalla, Ztschr. Electrochim., **63**, 6 (1959).
26. R. E. Marsh, Acta Crystallogr., **15**, 809 (1962).
27. Г. А. Гольдер, Г. С. Жданов, М. М. Уманский, ДАН, **92**, 311 (1953).
28. И. Г. Арзаманова, Е. Н. Гурьянова, ЖОХ **36**, 1157 (1966).
29. H. O. Hooper, J. Chem. Phys., **41**, 599 (1964).
30. M. Read, R. Cahay, P. Cornil, J. Duchesne, C. r., **257**, 1778 (1963).
31. P. Cornil, J. Duchesne, M. Read, R. Cahay, Bull. soc. belge. Phys., **2**, 89 (1964).
32. P. Cornil, M. Read, J. Duchesne, R. Cahay, Acad. r. Belge, Bull. Cl. sci., **50**, 239 (1964).
33. R. M. Keefer, L. J. Andrews, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4677 (1950).
34. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 435.
35. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Там же, **1950**, 233.
36. O. Hassel, K. Strømme, Acta chem. scand., **8**, 873 (1954).
37. O. Hassel, K. Strømme, Там же, **12**, 1146 (1958).
38. O. Hassel, J. Hvoslef, Там же, **13**, 275 (1959).
39. O. Hassel, K. Strømme, Там же, **13**, 1781 (1959).
40. O. Hassel, C. Rømming, Там же, **10**, 696 (1956).
41. W. B. Person, R. E. Humphrey, W. A. Diskin, A. I. Попов, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2049 (1958).
42. И. Г. Арзаманова, Физико-химическое исследование комплексов с перекисом азота $m\delta$, кандид. диссерт., Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1965.
43. H. Thieme, Dissertation, München, 1965.
44. L. T. Jones, Dissert. Abstr., **27B**, 130 (1966).
45. М. Г. Ширмазан, Исследование в области направленных валентностей, кандид. диссерт., Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1950.
46. Т. А. Бабушкина, С. П. Колесников, О. М. Нефедов, В. И. Свергун, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1276.
47. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Тр. ЕНИ при Перм. гос. ун-те, **12**, вып. 4, 15 (1966).
48. D. E. R. Gilson, C. T. O'Konski, J. Chem. Phys., **48**, 2767 (1968).
49. F. G. Strieter, D. H. Templeton, Там же, **39**, 1225 (1963).
50. S. Kojima, K. Tsukada, S. Ogawa, A. Shimaushi, J. Abe, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 805 (1954).
51. R. G. Barnes, P. J. Gordy, J. Chem. Phys. **23**, 1177 (1955).
52. S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 618 (1958).
53. H. Robinson, H. G. Dehmelt, P. J. Gordy, J. Chem. Phys. **22**, 511 (1954).
54. T. Bjorvatten, O. Hassel, C. Rømming, Nature, **189**, 137 (1961).
55. L. L. Hawes, Nature **196**, 766 (1962).
56. T. Bjorvatten, O. Hassel, A. Lindheim, Acta chem. scand., **17**, 689 (1963).
57. A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, N.—Y., 1950.
58. R. A. Bennet, H. O. Hooper, J. Chem. Phys., **47**, 4855 (1967).
59. A. Weiss, D. Biedenkarр, Ber. Bunz. Ges., **70**, 788 (1966).
60. H. O. Hooper, T. J. Bray, J. Chem. Phys., **33**, 334 (1960).
61. G. W. Ludwig, Там же, **25**, 159 (1956).
62. S. L. Segel, R. J. Barnes, Там же, **25**, 1286 (1956).
63. M. J. S. Dewar, E. A. Lucken, J. Chem. Soc., **1959**, 426.
64. P. J. Bray, J. Chem. Phys., **22**, 950 (1954).
65. D. Biedenkarр, A. Weiss, Naturforsch., **19a**, 1518 (1964).
66. Е. В. Брюхова, Доклад на симпозиуме по ЯМР и ЯКР, Таллин, 1967.
67. S. Kupke, Ztschr. Chem., **5**, 306 (1965).
68. Ю. К. Максютин, Е. В. Брюхова, Е. Н. Гурьянова, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2658.

69. И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова, ЖОХ, **38**, 1927 (1968).
70. D. A. Tong, Chem. Com., **1969**, 790.
71. T. S. Srivastava, Current Sci., **37**, 253 (1968).
72. M. Rogers, J. A. Ryan, J. Phys. Chem., **72**, 1340 (1968).
73. C. I. Brönden, Acta chem. scand., **17**, 759 (1963).
74. I. R. Beattie, L. Rule, J. Chem. Soc., **1964**, 3267.
75. I. R. Beattie, Quart. Rev., **17**, 382 (1963).
76. R. F. Schneider, J. V. DiLorenzo, J. Chem. Phys., **47**, 2343 (1967).
77. H. Negita, T. Okuda, M. Kashima, Там же, **45**, 1076 (1966).
78. H. Negita, T. Okuda, M. Kashima, Там же, **46**, 2450 (1967).
79. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Ж. структ. химии, **4**, 269 (1963).
80. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Оптика и спектроскопия, **15**, 832 (1963).
81. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Ж. структ. химии, **5**, 53 (1964).
82. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Тр. ЕНИ при Пермск. гос. ун-те, **11**, вып. 2, 119 (1964).
83. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Оптика и спектроскопия, **16**, 161 (1964).
84. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Труды ЕНИ при Пермск. гос. ун-те, **11**, вып. 4, 9 (1966).
85. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Г. Б. Сойфер, Заводск. лаб., **16**, 1310 (1962).
86. T. Okuda, A. Nakaо, M. Shiroyama, H. Negita, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 61 (1968).
87. D. Biedenkaпп, A. Weiss, Naturforsch., **23b**, 174 (1968).

Институт элементоорганических соединений

АН СССР, Москва

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова,
Москва

.....
