

УДК 535.34.083.2 : 538.56

## МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Х. Й. Келлер и К. Э. Шварцханс\*

Ширина линий сигналов ЭПР и ЯМР парамагнитных комплексов переходных металлов определяется прежде всего временем спин-решеточной релаксации для электронного спина  $\tau_e$ : при  $\tau_e > 10^9$  сек. достигается хорошее разрешение в ЭПР-спектре, при  $\tau_e < 10^{-11}$  сек. наблюдаются узкие линии в спектре ЯМР. Практически для всех комплексов переходных металлов с несколькими неспаренными электронами, а также для комплексов с орбитально-вырожденным основным состоянием наблюдаются быстрые релаксационные явления, поэтому может быть широко использован метод ЯМР. Из спектров ЯМР можно с большой чувствительностью определять константу спин-спинового взаимодействия электрона с ядром и ее знак, в то время как спектры ЭПР дают только сведения о величине этого взаимодействия. На основании сдвигов линий в спектре ЯМР можно очень точно определять распределение спиновой плотности, что способствует применению этого метода в кинетических исследованиях.

Библиография — 67 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	131
II. Теоретические основы	131
III. Время электронной спин-решеточной релаксации	135
IV. Число и положение линий в ЭПР- и ЯМР-спектрах	139
V. ЯМР-измерения	140

## I. ВВЕДЕНИЕ

Ряд проблем химии парамагнитных комплексов переходных металлов можно решить методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Хотя каждый из них, включая случай переходных металлов, неоднократно рассматривался в обзорах<sup>1-8</sup>, но сводка возможностей совместного применения этих методов для исследования парамагнитных комплексов нигде еще не публиковалась. Химиков прежде всего может интересовать, насколько практически осмыслены ЭПР и ЯМР измерения.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

## 1. Условия резонанса

Начнем с простейшей системы — атома водорода. Сначала рассмотрим резонансные условия для изолированного атома водорода (т. е. когда атомы не влияют на своих соседей).

Как известно, атом водорода состоит из протона и электрона. Обе элементарные частицы имеют спин, который, согласно квантовой теории, может принимать только определенные значения. Угловой момент  $J$ , свойственный каждой частице, может поэтому, образно говоря, занимать только определенное положение в пространстве. Для протона и электро-

\* H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, Angew. Chem., 82, 227 (1970); перев. с нем. Л. С. Бреслер.

на ( $J = 1/2$ ) существуют лишь два возможных спиновых состояния ( $\pm$ ). С вращением заряженных частиц связан магнитный момент

$$\beta = e_0 \hbar / 2mc \quad (1)$$

где  $e_0$  — заряд элементарной частицы,  $m$  — ее масса,  $c$  — скорость света и  $\hbar$  — постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ . Рассчитанные так моменты, которые называются магнетоном Бора ( $\mu_B$ ) или ядерным магнетоном ( $\mu_N$ ), при резонансном опыте не совпадают с наблюдаемым магнитным моментом протона и электрона. Экспериментальные значения получаются умножением величины магнетона на эмпирический поправочный коэффициент,  $g$ -фактор.

$$\mu = g \cdot \beta \quad (2)$$

Как вращательный момент, так и магнитный момент протона и электрона может быть ориентирован только в двух направлениях. Оба эти положения, изображаемые антипараллельными стрелками, обладают одинаковой энергией в отсутствие внешнего магнитного поля, т. е. энергетические уровни противоположно направленных магнитных векторов вырождены (рис. 1, a). Сильное внешнее магнитное поле  $H_0$  снимает это вы-

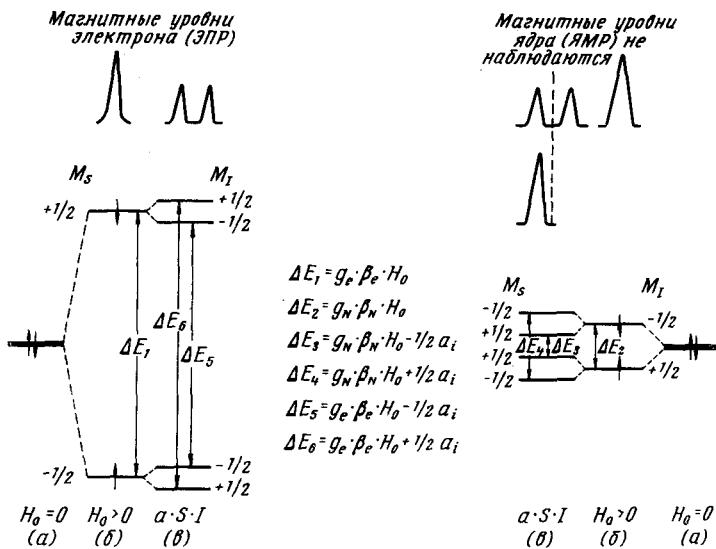


Рис. 1. Зеемановские уровни атома водорода в сильном внешнем поле

рождение, так как уровень состояния, в котором магнитный момент параллелен внешнему полю, понижается, а уровень состояния, в котором магнитный момент антипараллелен внешнему полю, на ту же величину повышается (эффект Зеемана). Расщепление ( $\Delta E_1$  или  $\Delta E_2$ ) пропорционально магнитному моменту и напряженности внешнего поля (рис. 1, в):

$$\Delta E \sim \mu H_0 \quad (3)$$

Поскольку, согласно уравнению (1), магнитный момент у электрона  $\approx \approx$  в  $10^3$  раз больше, чем у протона, то расщепление уровней по уравнению (3) для протона оказывается приблизительно в  $10^3$  раз меньше, чем для электрона (т. е. расщепление на рис. 1. не соответствует масштабу).

## 2. Резонансный спектр атома водорода

Теперь рассмотрим спектры поглощения или испускания для нашего примера. Если какой-либо генератор создает электромагнитное излучение с квантами, равными интервалу между энергетическими уровнями для электронов или ядер —  $\Delta E_1$  или  $\Delta E_2$ , то элементарные частицы с параллельным внешнему полю направлением спина могут переворачиваться в антипараллельное положение, переходя на более высокий энергетический уровень.

В соответствии с уравнением

$$\Delta E = \hbar v = g\beta H_0 \quad (4)$$

такой образец при варьировании частоты генератора будет поглощать две дискретных частоты. Поскольку для электрона  $\Delta E$  гораздо больше, чем для протона, то частоты поглощения для ЭПР лежат в микроволновой области ( $v \approx 10^9 - 10^{10}$  Гц при  $H_0 \approx 10^3$  Гс), а для ЯМР — даже при большей напряженности поля — в области радиочастот ( $v \approx 10 \cdot 10^6$  Гц при  $H_0 \approx 10^4$  Гс). Величина расщепления уровней, которая обусловливает методические различия ЭПР- и ЯМР-спектроскопии, определяется только магнитным моментом частицы [по уравнению (3)], но, несмотря на экспериментальные различия, эти два метода нельзя противопоставлять. Качественно для обоих методов применимы одни и те же правила. Химика интересуют только те параметры спектров, которые содержат существенную химическую информацию; в спектре ЯМР — это прежде всего сдвиги резонансных сигналов, которым в ЭПР-спектрах практически соответствуют величины  $g$ -фактора.

До сих пор мы принимали, что магнитные моменты электрона и протона не влияют друг на друга; однако это не соответствует действительности. В действительности, напротив, между этими магнитными диполями существует сильное «контактное взаимодействие», на которое впервые указал Ферми при интерпретации оптических спектров<sup>9</sup>. Это взаимодействие имеет конечное значение в том случае, если электрон занимает орбиту, для которой существует некоторое конечное значение вероятности нахождения электрона на месте ядра — например, как для неспаренного электрона на  $s$ -орбите. Вообще это взаимодействие зависит от операторов спина электрона  $\vec{S}$ , взаимодействующего ядра  $\vec{I}$  и от абсолютной величины вероятности нахождения электрона в месте ядра ( $|\psi(0)|^2$ )

$$\mathcal{H} = a \cdot \vec{I} \cdot \vec{S}; a = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N |\psi(0)|^2 \quad (5)$$

Контактное взаимодействие приводит к дополнительному расщеплению электронных и ядерных уровней. Например, электронные моменты подвергаются воздействию двух различных магнитных полей, т. е. магнитного поля  $H_0 \pm$  дополнительное поле, возникающее при параллельном или антипараллельном расположении ядерного момента по отношению к внешнему полю. Отсюда при учете взаимодействия электронного спина с ядерным получается схема, приведенная на рис. 1, в; при этом становятся возможными дополнительные переходы. Положение ядерного момента параллельно  $H_0$  соответствует  $M_I = +\frac{1}{2}$ , параллельное расположение электрона ввиду противоположного знака заряда  $M_S = -\frac{1}{2}$ . Таким образом, резонансный спектр большого числа невзаимодействующих атомов водорода должен состоять из четырех «разрешенных» линий (правила отбора:  $\Delta M_I = \pm 1$ ,  $\Delta M_S = 0$  для ядерных переходов:  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta M_I = 0$  для электронных переходов).

Линии поглощения при ядерных и электронных переходах расщепляются на одинаковую величину энергии. Должны наблюдаться 2 ЭПР-линии в СВЧ-диапазоне ( $\Delta E_5$  и  $\Delta E_6$ ) и 2 ЯМР-линии в диапазоне метровых волн ( $\Delta E_3$  и  $\Delta E_4$ ) (рис. 1, в).

### 3. Релаксация

Вышеприведенные рассуждения все еще недостаточно близки к действительности, так как атомы водорода подвергаются значительному переменному во времени воздействию поля своих соседей. Каждый атом участвует в более или менее интенсивном (в зависимости от температуры) тепловом движении. Поскольку атом водорода — носитель магнитного диполя, то такое движение создает переменное магнитное поле. Если переменное поле соответствует условию резонанса (4), это излучение вызывает резонансные переходы в соседних атомах. В рассматриваемой спектральной области равновероятны переходы с поглощением и испусканием, так что электромагнитное поле «помех» может вызвать и поглощение, и испускание.

Таким образом, тепловая энергия решетки может переходить в энергию спина, и наоборот. Этот процесс приводит к быстрым переходам между уровнями, потому что частицы, которые оказались на верхнем уровне за счет поглощения энергии, могут вернуться на нижний уровень без излучения за счет передачи энергии «решетке». Отдельные состояния вследствие этого имеют, согласно принципу неопределенности Гейзенберга,

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (6)$$

такое короткое время жизни, что их энергии и, следовательно, переходы становятся нечеткими. Ширина линии сигнала резонанса заметно возрастает. При очень коротком времени жизни это приводит к невозможности наблюдать сигнал резонанса. Вследствие особо большой величины магнитного момента электрона в парамагнитных системах — как в нашем примере с атомом водорода или даже в разбавленных растворах органических радикалов — наблюдается особенно сильное возмущающее электромагнитное поле, которое вызывает большое уширение линий ЯМР: обе ожидаемые линии поглощения в радиоволновой области нельзя заметить. Это привело к утверждению, что парамагнитные соединения вообще нельзя исследовать методом ЯМР. Но для неорганических комплексов это утверждение неверно<sup>1-8</sup>. Здесь, как правило, наблюдаются ЯМР-сигналы удовлетворительной ширины!

Возможность обнаружить резонансные сигналы таких соединений является следствием быстрых переходов между электронными уровнями. Например, если во время какого-либо термического смещения водородного атома происходит много переходов, т. е. электронный спин водородного атома многократно меняет ориентацию в течение этого смещения, то влияние возмущающего поля на ядерную релаксацию уменьшается. Действительно, во время перемещения или колебания в этом случае действует лишь положение, усредненное во времени по всем возможным направлениям спина.

Чтобы количественно описать эту наглядную модель, нужно ввести понятие времени релаксации, которое показывает, через сколько времени возбужденная спиновая система, не излучая, возвратится в основное состояние. Если спины очень сильно взаимодействуют с «решеткой», т. е. происходит быстрое превращение энергии спиновой системы в кинетическую, то время спин-решеточной релаксации мало. По уравнению (6) следует тогда ожидать очень широких резонансных полос (или резонанс

вообще не наблюдается), как уже отмечено для случая ЯМР-поглощения атомов водорода. Но, если, как для многих переходных металлов, неспаренные электроны имеют исключительно малое время электронной спин-решеточной релаксации, т. е. их спин меняется значительно быстрее времени корреляции частиц в растворе, то взаимодействие ядерных спинов с решеткой в значительной степени снимается, времена ядерной спин-решеточной релаксации удлиняются и соответственно уменьшается ширина линий сигнала ЯМР. В этих случаях, как показывает уравнение (6), нельзя наблюдать ЭПР-сигналы. Таким образом, в растворе парамагнитных веществ только время электронной спин-решеточной релаксации определяет возможность ЯМР- или ЭПР-исследований<sup>10-14</sup>; при относительно большом времени электронной спин-решеточной релаксации (приблизительно до  $10^{-9}$  сек.) можно наблюдать удовлетворительные ЭПР-спектры, но нельзя делать ЯМР-измерений, а при времени менее  $10^{-11}$  сек., т. е. при исключительно быстрой электронной спин-решеточной релаксации можно уже наблюдать только ЯМР-спектры (обычно с малой шириной линий). Итак, эти два метода прекрасно дополняют друг друга<sup>15</sup>.

Наряду с внутримолекулярными переходами усредняющее действие на переменные во времени внутренние поля оказывают также быстрые межмолекулярные процессы. Если неспаренные электроны молекулы движутся по далеко выступающим орбитам, то в концентрированном растворе это приводит к незначительному перекрыванию; быстрое обращение спина возможно из-за обменного взаимодействия. Такие предположения часто высказывались при изучении органических радикалов<sup>16-18</sup>, но заметно реже при изучении комплексов.

### III. ВРЕМЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

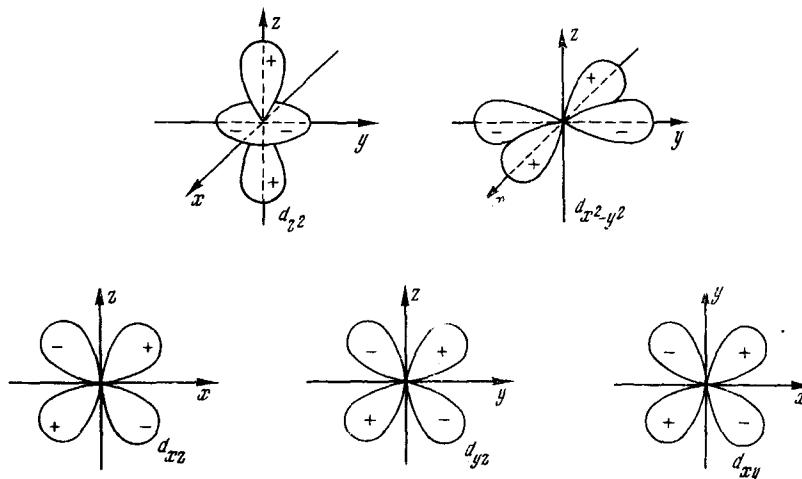
Возникает вопрос, от каких параметров зависит время электронной спин-решеточной релаксации — в конечном счете с этим связана возможность наблюдать ЯМР- и или ЭПР-спектры. Эта проблема недавно рассматривалась подробно<sup>19</sup>, так что здесь будут упомянуты лишь основные факты. Вследствие того, что закономерности для комплексов с несколькими неспаренными электронами очень сложны (расщепления в нулевом поле), целесообразно ограничиться обсуждением соединений с  $S=1/2$ , т. е. с одним неспаренным электроном. Комpleксы с несколькими неспаренными электронами, как правило, дают ЯМР-спектры с узкими линиями (исключением являются лишь ионы с основным  $S$ -состоянием — например,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др.). Следовательно, такие комплексы особенно удобны для ЯМР-исследований<sup>20-26</sup>.

Напротив, в случае комплексов с одним неспаренным электроном время электронной спин-решеточной релаксации зависит прежде всего от симметрии и силы поля лигандов. По эмпирическому соотношению<sup>27</sup>:

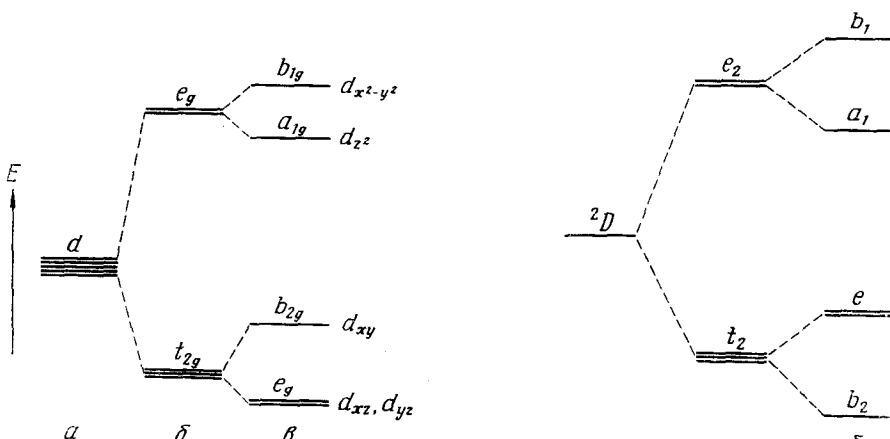
$$\tau_e = \frac{\Delta^6 \cdot 10^4}{\lambda^2 \cdot H^2 \cdot T^7} \quad (7)$$

время электронной спин-решеточной релаксации  $\tau_e$  практически полностью определяется температурой, а также разностью  $\Delta$  между самым высоким занятым и самым низким незанятым электронным энергетическим уровнем. На зависимость ширины линий от константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  в комплексах с переменным значением  $\lambda$  было указано ранее<sup>28</sup>; влияние  $\lambda$  на релаксацию подробнее здесь рассматриваться не будет. При одинаковой температуре и при сравнимых по силе магнитных полях  $\tau_e$  для различных комплексов изменяется фактически

только в зависимости от  $\Delta$ . В парамагнитных комплексах с орбитально-вырожденным основным состоянием высший занятый и низший незанятый уровень имеют одинаковую энергию, т. е.  $\Delta=0$ . Хотя тепловое движение и поля соседних молекул вызывают небольшое расщепление, тем не менее все комплексы металлов с орбитально-вырожденным основным состоянием, согласно уравнению (7), имеют очень малое время спин-решеточной релаксации. В таком случае ЭПР-спектры можно наблюдать лишь при гелиевых температурах, тогда как ЯМР-спектры наблюдаются особенно хорошо. Согласно простой (электростатической) схеме поля лигандов, пять  $d$ -состояний (рис. 2) в неискаженном или тетраго-

Рис. 2.  $d$ -орбитали (схема)

нально-искаженном октаэдрическом поле лигандов расщепляются так, как показано на рис. 3. Если более низкий уровень  $t_{2g}$  занят 1, 2, 4 или 5 электронами, а более высокий уровень  $e_g$  одним или 3 электронами, то в результате получается орбитально-вырожденное основное состояние с  $\Delta \approx 0$ .

Рис. 3. Расщепление пяти  $d$ -орбитальных функций в октаэдрическом поле лигандов (б) и при тетрагональном искажении (в), а — свободный ионРис. 4. Энергия орбитальных функций электрона четырехкратно координированного  $d^9$ -иона в правильном тетраэдрическом (а) и тетрагонально-искаженном (б) поле лигандов.

Например, это наблюдается для правильных октаэдрических комплексов  $Ti^{III}$ ,  $V^{IV}$  или  $Cr^{II}$ , а также для правильных тетраэдрических комплексов  $Cu^{II}$ ,  $Ti^{III}$  и  $V^{II}$ . Как только правильное расположение лигандов нарушается — например, из-за эффекта Яна — Теллера — вырожденные орбитальные функции расходятся, причем расстояние  $\Delta$  между ранее вырожденными орбитальными функциями возрастает с увеличением искажения. В соответствии с этим время электронной спин-решеточной релаксации есть функция  $\Delta$ . Таким образом, по ширине линий в спектре можно косвенно судить о расположении лигандов — так, например, при переходе от октаэдрического к планарному расположению в  $d^1$  или  $d^2$ -комплексах ЭПР-линии должны сужаться, а ЯМР-линии расширяться.

Эту зависимость можно подтвердить на примере ( $d^9$ )-комплексов  $Cu^{II}$  с различной степенью искажения. При правильной тетраэдрической координации ион  $Cu^{2+}$ , как и ион  $Ti^{3+}$  в октаэдрических комплексах присутствует в трехкратно орбитально-вырожденном  $^2T_2$ -состоянии<sup>29</sup> (рис. 4, *a*); от таких комплексов трудно получить ЭПР-спектры<sup>30-33</sup>. При искажении расположения лигандов в сторону планарного комплекса уровни расщепляются на одно  $E$ - и одно  $B_2$ -состояния (рис. 4, *б*); с возрастанием искажения ширина ЭПР-линий должна уменьшаться, ЯМР-линии — увеличиваться, так как с ростом  $\Delta \tau_c$  также возрастает (уравнение (7)). В бис-(2-алкилиминометилфенолято) соединениях  $Cu^{II}$  (рис. 5) можно раздви-

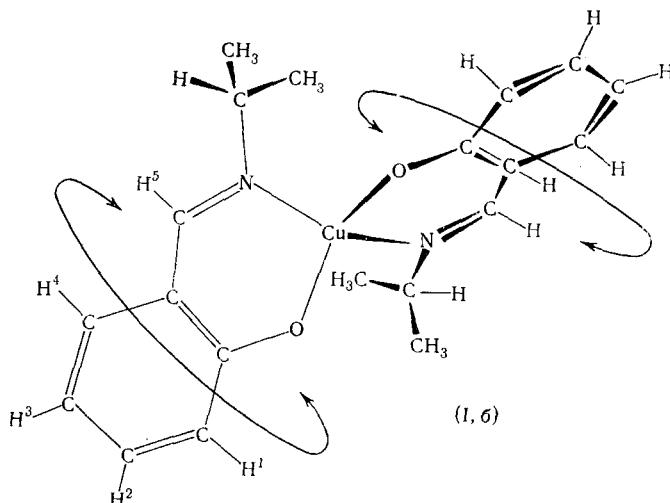


Рис. 5. Структура бис-(2-изопропилиминометилфенолято) меди(II)

гать лиганды с помощью различных заместителей при азоте<sup>34</sup>. При сравнении  $N$ -*тетр*-бутильного (*Ia*) и изопропильного производного (*Ib*, рис. 5) можно ожидать, что вследствие стерических перекрываний в первом из этих комплексов наблюдается больший угол поворота плоскостей двух практически планарных лигандов<sup>35</sup>, в этом случае вероятно возникновение более широких линий в ЭПР-спектре.

При одной и той же температуре ( $77^{\circ}K$ ) эти два комплекса дают спектр с сильно различающимися по ширине линиями: 1,5 или, соответственно, 40  $gs$  (рис. 6)! Вопреки ожидаемому, согласно ЭПР-спектрам в (*Ia*) наблюдается более колланарное расположение лигандов, несмотря на казалось бы более сильные стерические препятствия. Этот удивительный результат подтверждается рентгенографически: угол поворота в (*Ia*)<sup>36</sup> составляет  $45^{\circ}$ , а в (*Ib*)<sup>37</sup> —  $60^{\circ}$ . Таким образом, ширина ЭПР-линий дает существенную информацию о симметрии поля лигандов.

Большая ширина линий ЭПР-спектра соединения (I) при комнатной температуре позволяет ожидать удовлетворительных ЯМР-спектров. Действительно, ширина линий в спектре ЯМР этих соединений при 20° составляет около 100 гц (рис. 7, б).

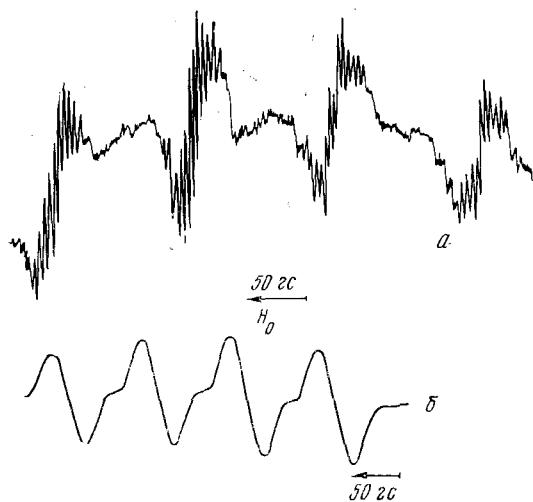


Рис. 6. ЭПР-спектры в направлении  $H_0 \parallel c$  при 77°К для *а* — бис-(2-третбутилиминометилфенолато)-(Ia) и *б* — бис-(2-изопропилиминометилфенолато) меди (II) (Ib) в виде изоморфных кристаллов с соответствующими комплексами  $Zn^{II}$

Такие результаты позволяют заключить, что в растворах парамагнитных комплексов (при данной концентрации) ширины линий ЭПР- и ЯМР-спектров обратно пропорциональны друг другу<sup>15</sup>. Это выполняется не только в экстремальных случаях, когда возможно применение лишь одного из методов, но и тогда, когда наблюдаются оба спектра<sup>38-41</sup>. Зависимость ширины линий от температуры можно было проследить уже по выше сказанному. Со

гласно уравнению (7) время электронной спин-решеточнорелаксации значительно уменьшается с повышением температуры. Комплексы (I) с почти тетраэдрическим полем лигандов при комнатной температуре имеют очень широкий ( $\approx 1000$  гаусс) бесструктурный сигнал ЭПР; напротив, ширина линий ЯМР составляет  $\sim 100$  гц и еще уменьшается с повышением температуры (рис. 7, а). При более высокой температуре можно получить хорошо разрешенные ЯМР-спектры, при более низкой — хорошо разрешенные ЭПР-спектры, поэтому бесструктурная при комнатной температуре линия ЭПР при 77°К имеет отчетливую сверхтонкую структуру. На таких комплексах, следовательно, можно, изменения температуру, изучать как

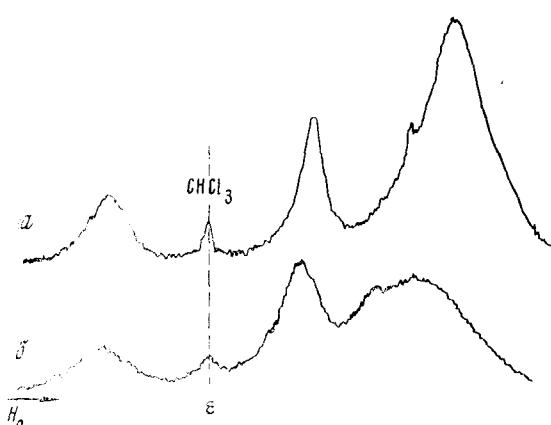


Рис. 7.  $^1H$ -спектры ЯМР бис-(2-изопропилиминометилфенолато) меди (II) (Ib) в  $CDCl_3$  при 70 (а) и 20° (б).

ЯМР-, так и ЭПР-спектры. Следует отметить, что для некоторых комплексов с сильным полем лигандов  $\tau_e$  велико; в этих соединениях связь металла с лигандом в основном ковалентная, что устраняет орбитальный момент, а с ним — причину эффективной релаксации. Так, парамагнитные металлоорганические комплексы в большинстве случаев имеют большое время электронной релаксации, и они ведут себя в резонансных экспериментах, как органические радикалы<sup>42, 43</sup>.

Если попытаться найти соотношение для ширины линий различных ядер в каком-нибудь определенном комплексе, то видно, что прежде все-

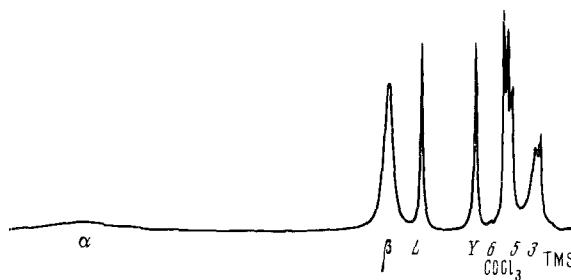


Рис. 8.  $^1\text{H}$ -спектр ЯМР *бис*-(салцилальдегидато)-*бис*-(пиридин) никеля (II).

го на ширину линий влияет величина спин-спинового взаимодействия ядра с электроном, т. е. взаимодействие, характеризуемое константой  $a_i$ . Как показали измерения на органических радикалах, ширина линий возрастает с увеличением  $a_i$ <sup>21, 13, 18, 44</sup>. Очевидно, что это должно выполняться и для парамагнитных комплексов переходных металлов. Вследствие прямого взаимодействия (см. разд. V) на тех протонах, которые ближе всего находятся к металлическому иону, спиновая плотность оказывается наибольшей, чему соответствует наибольшее значение  $a_i$ . На рис. 8 приведен ПМР-спектр для *бис*-(салцилальдегидато)-*бис*-(пиридин) никеля (II) (рис. 9). Сигналы протонов, близких к металлу и обладающих поэтому большей спиновой плотностью уширены сильнее, особенно пиридиновые  $\alpha$ -протоны. Эти ядра практически погружены в электронное облако  $\text{Ni}^{II}$ . Ширина линий может быть использована для отнесения протонов, если структура комплекса примерно известна<sup>45-47</sup>.

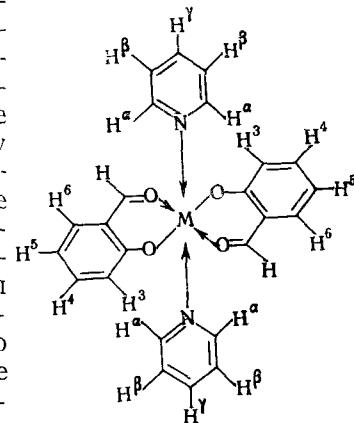


Рис. 9. Структура *бис*-(салцилальдегидато)-*бис*-(пиридин) никеля (II)

#### IV. ЧИСЛО И ПОЛОЖЕНИЕ ЛИНИЙ В ЭПР- И ЯМР-СПЕКТРАХ

Из обсуждения следует, что положение и время жизни отдельного ядерного уровня сильно зависит от магнитных электронных диполей. И наоборот,— ядерные диполи влияют на электронные уровни: однако их влияние на ширину линий и положение их в ЭПР-спектре есть величина второго порядка. Существенно, что исходная простая линия расщепляется: число линий возникающего при этом мультиплета зависит от числа и природы ядер, которые взаимодействуют с неспаренным электроном. Это проявляется в виде сверхтонкого расщепления (измеряемого, как  $a_i$ , в единицах  $g\text{c}$  или  $g\text{z}$ ) (см. рис. 6), причем расстояние между отдельными линиями тем больше, чем больше вероятность нахождения неспаренного электрона в том месте, где расположено ядро, с которым он взаимодействует<sup>1, 7, 8</sup>.

Как уже упоминалось, узкие линии ЯМР наблюдаются только при исключительно коротких временах электронной спин-решеточной релаксации, т. е. при крайне быстрых переходах между электронными уровнями. Ядро, которое расположено вблизи такого очень быстро релаксирующего электронного спина «видит» усредненное магнитное поле неспаренного электрона, если суммарное время электронной спиновой релаксации очень мало по сравнению с обратной величиной константы спин-спинового взаимодействия ядра с электроном ( $a_i$ )

$$\tau_e \ll 1/a_i \quad (8)$$

Тогда протон больше не «чувствует» различных положений электрона, и ЯМР-расщепление исчезает (рис. 1, в). Теперь наблюдается только один сигнал поглощения, который возникает в центре тяжести из двух первоначальных линий разной интенсивности<sup>48</sup>.

Согласно

$$N_-/N_+ = \exp(-g\beta H_0 M/kT_s) \quad (9)$$

при комнатной температуре и ниже нижний уровень более заселен, чем верхний. Таким образом, более богатому энергией переходу ( $\Delta E_4$ , рис. 1, в) соответствует большая интенсивность поглощения, чем переходу с меньшим интервалом энергий ( $\Delta E_3$ ), связывающему уровни с меньшим различием в заселенности. Центр тяжести спектра оказывается из-за этого не в положении среднего арифметического, а несколько сдвинут в сторону меньшей силы поля по сравнению с этим значением. Образно говоря, вблизи ядра оказывается больше электронов с ориентацией параллельно внешнему полю, чем с антипараллельной. Внешнее поле усиливается, и явление это соответствует снижению экранирования, что вызывает смещение в сторону слабого поля. Сдвиги увеличиваются со снижением температуры согласно уравнению (9) и с возрастанием числа неспаренных электронов на молекуле. Здесь наблюдается та же тенденция, что для магнитной восприимчивости парамагнитных соединений<sup>49</sup>.

$$\frac{\Delta H_i}{H} = -a_i \frac{\gamma_E g \beta S (S+1)}{\gamma_H^3 k T} \quad (10)$$

Чтобы сравнить эти величины с расщеплением в ЭПР-спектре, можно ввести понятие парамагнитного сдвига  $\delta_p$ , который при комнатной температуре составляет

$$\frac{\delta_p}{a_i} \text{ (комн. темп.)} = \frac{75 \text{ м. д.}}{\text{гаусс}} \quad (11)$$

Следовательно, с помощью ЯМР можно гораздо точнее измерить свободные спиновые плотности (точность измерения сдвига до 0,01 м. д.), чем по ЭПР-расщеплению, которое уже неопределено при значении менее 0,05 гс. К тому же направление сдвига указывает на знак константы  $a_i$  и, таким образом, на знак взаимодействия — следовательно, метод ЯМР для изучения парамагнитных комплексов имеет два существенных преимущества по сравнению с методом ЭПР.

## V. ЯМР-ИЗМЕРЕНИЯ

Первые успешные результаты были получены на парамагнитных *bis*-(цикlopентадиенильных) комплексах металлов<sup>49</sup>. Из всего объема изученных примеров<sup>2, 4, 50-56</sup> особо отмечены только некоторые типичные результаты для комплексов *bis*-(амино-2,4,6-циклогептатриениминато) никеля(II).  $\text{Ni}^{\text{II}}$  в тетраэдрическом поле лигандов имеет основное состоя-

ние  ${}^3T_2$  (рис. 4, a), при квадратно-планарном расположении лигандов — диамагнитное основное состояние  ${}^1A_{1g}$ . Ширина линий ЯМР составляет несколько герц<sup>26</sup>. Из температурной зависимости сдвигов можно определить энергию активации превращения парамагнитной конформации в диамагнитную и обратно<sup>2</sup>. Из парамагнитных сдвигов протонов можно рассчитать спиновую плотность в разных частях молекулы, что позволяет установить способ переноса свободной спиновой плотности\* на лиганды. При этом рассматриваются как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связи центрального атома с лигандом.

Для вышеупомянутого тетраэдрического комплекса  $\text{Ni}^{II}$  спиновые плотности распределяются по ароматическим лигандам с альтернирующим знаком, что указывает на перенос через  $\pi$ -орбитальные функции<sup>2</sup>; напротив, для комплексов  $\text{Ni}^{II}$  и  $\text{Co}^{II}$  с координационным числом 6 преимущественно постулируют  $\sigma$ -делокализацию<sup>25</sup>.

Следует, однако, отметить, что аргумент, на основании которого различают  $\sigma$ - и  $\pi$ -делокализацию, кажется сомнительным: помимо передачи спина по связи металл — лиганд возможны сильные прямые взаимодействия металл — водород! Путем перекрывания подходящей орбиты металла с орбиталями водорода соседних протонов лиганда спиновая плотность может «непосредственно» переноситься на эти протоны. Особенно наглядным является случай бис-( $\pi$ -цикlopентадиенильных) комплексов металлов<sup>57–59</sup>.

По обычным представлениям, основанным либо на МО-, либо на модели валентных связей, часть электронной плотности неспаренного электрона центрального иона должна перейти по связи металл — лиганд на молекулярные орбиты колец, образованные из  $p_z$ -орбиталей углерода, причем на соответствующей орбитали кольца возникает значительная «положительная» спиновая плотность; вследствие этого должно уменьшаться экранирование углеродных ядер, что вызовет сдвиги в сторону слабого поля при исследовании ЯМР  ${}^{13}\text{C}$ . Эти взаимодействия не затрагивают соседние протоны.

Однако, необходимо различать «положительную» и «отрицательную» спиновую плотность и при рассмотрении взаимодействия свободного электрона с кольцевыми протонами. Как показывают уже ЭПР-спектры органических радикалов<sup>1</sup>, моменты протонов расщепляют магнитные уровни электрона (на рис. 1, в это изображено для водородного атома). Согласно уравнению (5), такое расщепление возможно лишь тогда, когда орбитальная функция, описывающая неспаренный электрон, имеет отличное от нуля значение в месте, занимаемом протоном.

Задача решается математически как примесь электронновозбужденных состояний к основному (конфигурационное взаимодействие), результатом чего является практически переход свободной спиновой плотности на подходящую водородную орбиталь по  $\sigma$ -связи С—Н. Во всяком случае, положительная спиновая плотность на  $p_z$ -орбитали углерода при этом так сильно поляризуется электронной парой, образующей связь С—Н, что знак спиновой плотности на протоне меняется на обратный. Отрицательная спиновая плотность экранирует протон от поля, что вызывает сдвиг сигнала в сторону сильных полей. Неудивительность этой модели очевидна из данных по химическим сдвигам ПМР для бис-( $\pi$ -цикlopентадиенилов) металлов. Эти экспериментальные результаты не удается объяснить также с помощью представления о «псевдоконтактном» взаимодействии<sup>58</sup> или о поляризации электронов связи<sup>60</sup>.

\* Абсолютное значение вероятности нахождения неспаренного электрона в определенном месте обычно определяется как «свободная спиновая плотность».

Согласно упрощенной схеме энергетических уровней (рис. 10), для резонанса прежде всего важны электроны на вырожденных несвязывающих орбитах металла  $\sigma'_g$  и  $\delta_g$ , а также на разрыхляющих комбинированных орбиталях металла с лигандом  $\pi_g^*$ .

Рис. 10. Схема уровней энергии для  $M(C_5H_5)_2$ ;  $M=3d$ -металл

Рис. 11.  $^1H$ -спектры ЯМР бис-(салцилальдегидато)-бис-(пиридин) кобальта (II) (A) с избытком пиридина (py):  $a$  — (A) 0,07  $M$  в  $CDCl_3$  соотношение (A) : py 1 : 1,8 (b), 1 : 3,4 (b) и 1 : 17,8 (e)

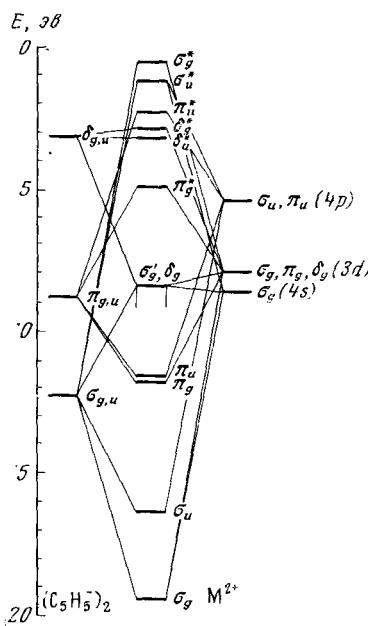


Рис. 10

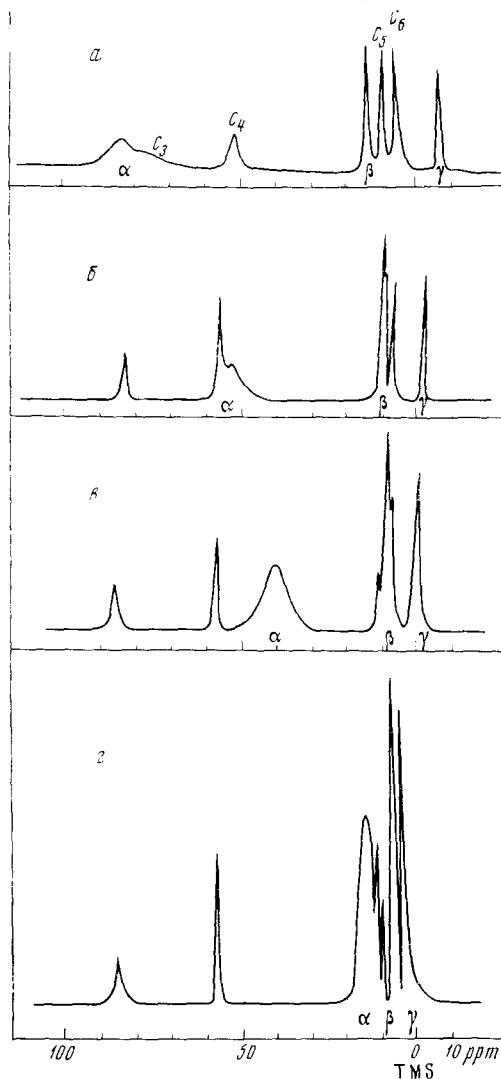


Рис. 11

В  $V(\pi-C_5H_5)_2$  три электрона распределены между тремя орбитальными функциями  $\sigma'_g$  и  $\delta_g$ ; эти далеко распространяющиеся и направленные между циклическими лигандами орбитали ванадия могут перекрываться со стерически подходящими орбиталями водорода. Комбинированная орбита металла — водород заполнена неспаренным электроном. В противоположность вышеописанному переходу через углеродный атом в данном случае «прямым путем» на водородный атом может переходить положительная спиновая плотность. Тогда происходит уменьшение экранирования протонов в лигандах, и сигналы резонанса сдвигаются в бо-

лее слабое поле. Это действительно наблюдается для всех комплексов с незаполненными орбиталями у металла. «Прямое» взаимодействие становится невозможным, когда нужные для взаимодействия орбиты металла полностью заняты электронами (ферроцен).

Согласно приведенной схеме энергетических уровней, в комплексах  $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_6)_2$  и  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  дальнейшие электроны попадают на разрывающие комбинированные орбиты металла и лиганда типа  $\pi_g^*$ . Спиновая плотность неспаренных электронов на этих орбиталах распределяется на молекулярных орбитах лигандов без обращения спина (Spin-Peierls), так что возникает положительная спиновая плотность на C-атомах кольца, как и в ранее описанной модели, которая затем переносится на H-атомы с обращением знака. При этом экранирование протонов растет, и наблюдается сдвиг сигналов в сторону сильных полей. Данные таблицы

Данные по ПМР для парамагнитных *бис*-(цикlopентадиенильных) комплексов металлов

Соединение	$\delta, \text{ м. д.}^*$			
	Кольцо	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$
$\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	—307,5	—	—	—
$\text{V}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$ **	—337	—	—	—120
$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	—314,1	—	—	—
$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	—364	—	—	—
	—310	—	—	—36
$\text{CO}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	53,8	—	—	—
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	72,3	—	—	—
	49	—	—	—10,4
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	254,8	—	—	—
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	253,8	—	—	—200,5
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$	—24,8	—	—	—
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{CH}_3)_2^+$	—30,0	—	—	11,3
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)^+$	—29,7	14,9	—	13,7
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	—29,6	15,1	—	11,1
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7)_2^+$	—28,2	18,5	7,1	0,0
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{COCH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	—16,0	—	—	9,0
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{COCH}_3)_2^+$	разлагается			—
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{COC}_3\text{H}_7)_2^+$	—18,1	—	8,0	0,5
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$	—28,3	16,3	5,4	0,6

\* При комнатной температуре; сдвиги даны относительно соответствующих протонов в 1,1-диметил-ферроцене с положительным знаком при сдвиге в сильное поле.

\*\* M. F. Rettig, R. S. Drago, *Chem. Commun.*, 1966, 891.

цы соответствуют ожидаемому. С этой моделью согласуются также сдвиги протонов замещенных цикlopентадиенильных лигандов и парамагнитных *бис*-( $\pi$ -бензольных) комплексов металлов.

Здесь следует упомянуть результаты по рассеянию электронов на  $\pi$ -цикlopентадиенильных комплексах металлов<sup>61</sup>, согласно которым H-атомы выдвинуты из плоскости кольца в направлении центрального атома металла. Это можно объяснить возникновением слабого водородного мостика между атомами углерода и металла\*. На основании таких соображений становится по меньшей мере сомнительным, нужно ли выбирать между  $\sigma$ -делокализацией по связи металл — лиганд и прямым

\* Вывод из плоскости можно объяснить электростатическими эффектами, см. I. Ronova, D. Bochvar, A. Chistjakov, Yu. Struchkov, N. Alekseev, J. Org. Chem., 18, 337 (1969). (Прим. ред.).

взаимодействием металла с водородом, соответствующим спин-спиновому взаимодействию электрона с ядром «через пространство» (through-space)<sup>45</sup>. В качестве типичного признака  $\sigma$ -делокализации до сих пор рассматривалось затухание положительной спиновой плотности с удалением от центрального металлического иона. Того же, однако, следует ожидать при прямом взаимодействии  $M-H$ , которое зачастую должно быть важной причиной сдвига  $^1H$ -сигналов ЯМР. Лишь в «тетраэдрических» комплексах никеля(II), характерных быстрыми перегрупировками, прямой обмен может усредняться, и, действительно, для этих соединений обнаружена чистая  $\pi$ -делокализация<sup>2</sup>. Таким образом, хотя экспериментально можно уловить очень маленькие спиновые плотности, лишь в немногих случаях можно однозначно показать, как переносится на лиганды неспаренный электрон. Но с точки зрения химика в большинстве случаев достаточно знать, какая доля неспаренного электрона присутствует в соответствующем месте.

Небольшие контактные сдвиги (порядка нескольких  $m. \delta.$ ) могут иметь значение с точки зрения структурного анализа, но их не следует использовать для предсказания реакционной способности молекулы.

## 1. Псевдоконтактные сдвиги

Дальнейшее воздействие на ЯМР-спектры парамагнитных комплексов могут оказывать псевдоконтактные взаимодействия<sup>14</sup>, величина которых в основном зависит от пространственного расположения ядер относительно центрального атома и от анизотропии  $g$ -фактора согласно уравнению

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\beta^2 S (S+1) (3 \cos^2 \alpha_i - 1)}{27 r_i^3 k T} (g_{\parallel} + 2g_{\perp})(g_{\parallel} - g_{\perp}) \quad (12)$$

Заметные сдвиги сигналов наблюдаются, правда, только для соединений, в которых неспаренные электроны локализованы в основном на центральном ионе. К этому типу относятся комплексы лантанидов<sup>22, 23</sup> и актинидов<sup>62, 63</sup>, в которых неспаренные электроны находятся на «внутренних» орбиталах, мало нарушающих лигандами; так же ведут себя комплексы  $3d$ -металлов со «слабыми» лигандами<sup>64-66</sup>. На основании последних исследований по ЯМР на  $^{14}N$ <sup>55</sup> кажется маловероятным<sup>67</sup>, что наблюдаемые для ряда ионных ассоциатов сдвиги ЯМР для  $^1H$  действительно можно сводить к псевдоконтактным взаимодействиям<sup>64-66</sup>.

## 2. Системы, зависящие от времени

Вследствие того, что малые изменения спиновой плотности вызывают относительно большие сдвиги в спектрах ЯМР, можно наблюдать очень коротковивущие комплексы между парамагнитными и диамагнитными молекулами<sup>2, 4, 54, 55</sup>. При этом особенно удобно, что в условиях быстрого обмена, когда диамагнитный партнер присутствует в большом избытке, наблюдаются относительно узкие линии. Например, если к комплексу кобальта(II) добавить избыток пиридина, то сигналы пиридина сужаются (рис. 11).

В присутствии незначительного количества парамагнитного иона металла таким способом удается по ширине полосы и сдвигу установить те положения в диамагнитной молекуле, к которым легче всего присоединяется металл.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Carrington, A. D. McLachlan. *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, N. Y., 1967; А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, *Магнитный резонанс и его применение в химии*, «Мир», М., 1970.
2. D. R. Eaton, W. D. Phillips, *Adv. magn. Res.*, **1**, 103 (1965); Д. Р. Итон, В. Д. Филлипс, *Ж. структ. химии*, **9**, 153 (1968).
3. M. L. Maddox, S. L. Stafford, H. D. Kaesz, *Adv. Organomet. Chem.*, **3**, 1 (1966).
4. E. DeBoege, H. van Willigen, *Progr. nuclear magnetic Resonance Spectroscopy*, **2**, 111 (1967).
5. A. Kowalsky, M. Cohn, *Ann. Rev. Biochem.*, **33**, 481 (1964).
6. D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips, *Discuss. Faraday Soc.*, **34**, 77 (1962).
7. B. R. McGarvey, *Transition Metal Chem.*, **3**, 89 (1966).
8. W. Low, *Paramagnetic Resonance in Solids*, Academic Press, N. Y., 1960.
9. E. Fermi, *Ztschr. Physik*, **60**, 320 (1930).
10. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
11. I. Solomon, Там же, **99**, 559 (1955).
12. N. Bloembergen, L. O. Morgan, *J. Chem. Phys.*, **34**, 842 (1961).
13. R. A. Bernheim, T. H. Brown, H. S. Gutowsky, D. E. Woessner, Там же, **30**, 980 (1959).
14. H. M. McConnell, R. E. Robertson, Там же, **29**, 1361 (1958).
15. D. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3097 (1965).
16. M. E. Anderson, G. E. Pake, T. R. Tuttle, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1582 (1960).
17. G. J. Hoijtink, J. Townsend, Там же, **34**, 507 (1961).
18. K. H. Hausser, H. Brunner, J. C. Jochims, *Molecular Physics*, **10**, 253 (1966).
19. W. B. Lewis, L. O. Morgan, *Trans. Metal. Chem.*, **4**, 33 (1968).
20. G. N. La Mar, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2282 (1967).
21. G. W. Everett, мл., R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **7**, 776 (1968).
22. P. K. Burkert, H. P. Fritz, W. C. Gretner, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 31 (1968).
23. F. A. Hart, J. E. Newberry, D. Shaw, *Chem. Commun.*, **1967**, 45.
24. R. W. Kluiber, W. De W. Horrocks, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1399 (1966).
25. J. Happe, R. C. Ward, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1211 (1963).
26. G. N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3567 (1965).
27. G. Schoffa, *ESR in der Biologie*, Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1964, стр. 29.
28. K. H. Hausser, *Naturwiss.*, **48**, 426 (1961); *Ztschr. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **65**, 636 (1961).
29. C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, N. Y., 1962.
30. C. A. Bates, W. S. Moore, K. J. Standly, K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, **79**, 73 (1962).
31. C. A. Bates, Там же, **83**, 465 (1964).
32. M. Sharnoff, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3383 (1965).
33. R. E. Dietz, H. Kamimura, M. D. Sturge, A. Yariv, *Phys. Rev.*, **132**, 1559 (1963).
34. H. P. Fritz, B. M. Golla, H. J. Keller, *Naturforsch.*, **21b**, 1015 (1966).
35. T. P. Cheeseman, D. Hall, T. N. Waters, *Nature*, **205**, 494 (1965).
36. T. P. Cheeseman, D. Hall, T. N. Waters, *J. Chem. Soc.*, **A1966**, 685.
37. P. L. Orioli, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 277 (1966).
38. H. P. Fritz, B. M. Golla, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *Naturforsch.*, **21b**, 725 (1966).
39. R. Prins, P. Biloen, J. D. W. van Voorst, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1216 (1967).
40. Y. S. Karimow, V. M. Tschibrikin, I. F. Schitshegolew, *J. Physics Chem. Solids*, **24**, 1683 (1963).
41. H. P. Fritz, F. H. Köhler, K. E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 14 (1969).
42. H. J. Keller, *Naturforsch.*, **23b**, 133 (1968).
43. H. J. Keller, H. Wawersik, Там же, **20b**, 939 (1965).
44. K. H. Hausser, *Proc. XIV Colloque Ampère*, Ljubljana, 1966, стр. 1169.
45. H. P. Fritz, W. C. Gretner, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *Naturforsch.*, **23b**, 906 (1968).
46. H. P. Fritz, B. M. Golla, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, Там же, **22b**, 216 (1967).
47. H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 652 (1966).
48. H. M. McConnell, D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **28**, 107 (1958).

49. H. M. McConnell, C. H. Holm, Там же, **28**, 749 (1958); **27**, 314 (1957).
50. R. J. Fitzgerald, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2523 (1968).
51. G. N. LaMar, Inorg. Chem., **6**, 1921 (1967).
52. B. B. Wayland, R. S. Drago, Там же, **7**, 628 (1968).
53. F. Röhrscheid, R. E. Ernst, R. H. Holm, Там же, **6**, 1607 (1967).
54. B. B. Wayland, W. L. Rice, Там же, **5**, 54 (1966).
55. P. B. Burkert, H. P. Fritz, W. Gretner, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **4**, 237 (1968).
56. D. Shaw, E. W. Randall, Molecular Phys., **10**, 41 (1965).
57. H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, Naturforsch., **22b**, 891 (1967).
58. H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, J. Organomet. Chem., **7**, 105 (1967).
59. H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, Naturforsch., **23b**, 298 (1968).
60. D. A. Levy, L. E. Orgel, J. Mol. Phys., **3**, 583 (1961).
61. И. А. Ронова, Н. В. Алексеев, Ж. структ. химии, **7**, 886 (1966).
62. R. von Ammon, B. Kanellakopoulos, R. D. Fischer, Chem. Phys. Letters, **2**, 513 (1968).
63. J. C. Sheppard, J. L. Burdett, Inorg. Chem., **5**, 921 (1966).
64. W. D. Hoggrocks, мл., R. H. Fischer, J. R. Hutchison, G. N. LaMar, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2436 (1966).
65. G. N. LaMar, J. Chem. Phys., **41**, 2992 (1964).
66. J. W. Larsen, A. C. Wahl, Inorg. Chem., **4**, 1281 (1965).
67. H. J. Keller, NMR-Basic Principles and Progress, Springer, Berlin, 1970.

Лаборатория неорганической химии  
Высшей технической школы,  
Мюнхен, ФРГ