УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XLII 1973 г. Вып. 11

УДК 547.182.3 : 535.34.083

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

Р. Г. Кидд

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Область исследования 1943
II. Параметры ЯМР-спектров 1944
1. Шкалы химических сдвигов 1944
2. Константы спин-спинового взаимодействия 1945
3. Ширина линии 1945
III. Протонная спектроскопия 1946
1. Металл-углеродные соединения с σ-связью 1946
2. Соединения с π-связью между металлом и углеродом 1955
IV. Спектроскопия атомов металлов 1960
1. Фторалкильные производные 1961
2. Фторалкенильные производные 1962
3. Пентафторфенильные производные 1964
V. Спектроскопия атомов металлов 1966
1. Ядерный магнитный резонанс ^{7}Li 1966
2. Ядерный магнитный резонанс ^{27}Al 1968
3. Ядерный магнитный резонанс других металлов 1969
VI. Кинетические процессы в растворах 1970
1. Межмолекулярные процессы ** 1971

I. ОБЛАСТЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящем обзоре в качестве металлоорганических соединений рассматриваются такие вещества, которые содержат органические группы, связанные с атомом металла посредством металл-углеродной связи. Координационные комплексы, включающие органические лиганды, связанные с металлом через атомы N, P, As, O или S, в этом смысле не являются металлоорганическими. Кроме переходных и редкоземельных элементов мы относим к металлам все элементы I и II групп Периодической системы, Al и более тяжелые элементы III группы, Ge и более тяжелые элементы IV группы и Sb и Bi из V группы. Обзор ограничивается рассмотрением молекул, не содержащих неспаренных электронов. Принципы, на которых основано изучение парамагнитных молекул методом ЯМР, рассмотрены, например, Итоном и Филлипсом [1].

Наша цель состоит в том, чтобы показать, в чем может быть ценность метода ЯМР для характеристики металлоорганических соединений, и чтобы дать критическую оценку тех областей, где существенно новое развитие было обязано применению именно этого метода. Поскольку соответствующая химическая литература слишком обширна, ее рассмотрение никоим образом не является исчерпывающим, и данный обзор не является полным критическим обобщением состояния проблемы изучения металлоорганических соединений методом ЯМР. Мэддокс, Стеффорд и

* См. сб. Characterization of Organometallic Compounds, 2, Wiley-Interscience, N. Y., 1971, стр. 374—437, сокращенный перев. с англ. А. С. Хачатурова.

** Раздел «Внутримолекулярные перегруппировки» опущен как устаревший (см. обзор Л. А. Федорова. Усп. химии, **39**, 1389 (1970)).

Кец [2] провели превосходное сопоставление и оценку данных по этому вопросу, опубликованных для ^{1}H и ^{19}F до конца 1964 г. Продолжение этого обзора с рассмотрением литературы последующих четырех лет было бы сейчас весьма полезным для химиков, исследующих металлоорганические соединения.

Можно рекомендовать две фундаментальные монографии, касающиеся всех аспектов ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Одна из них принадлежит Поплу, Шнейдеру и Бернстайну [3], а вторая, двухтомная — Эмсли, Финей и Сатклифу [4]. Последняя работа является сравнительно недавней и дает всеобъемлющее рассмотрение картины современных экспериментальных и теоретических данных, в то время как предыдущая монография представляет собой превосходное введение в предмет для читателей, не слишком сведущих в языке квантовой механики.

II. ПАРАМЕТРЫ ЯМР-СПЕКТРОВ

1. Шкалы химических сдвигов

Шкала τ. Химический сдвиг δ, выраженный в миллионных долях (*м. д.*) резонансной частоты, показывает различие в положениях на спектре линий исследуемой и эталонной. Однако необходимость оговаривать природу опорного вещества делает весьма неудобным сравнение данных по химическим сдвигам, когда авторы работ используют разные стандарты.

Тирс [5] предложил, чтобы все протонные сдвиги отсчитывали относительно тетраметилсилана (ТМС), растворенного в образце. Так как метильные протоны ТМС сильно экранированы, большинство резонансов других протонов располагается в низких полях по отношению к сигналу ТМС. Чтобы шкала химических сдвигов имела положительное значение для большинства протонных окружений, сигналу ТМС условно приписали значение $\tau = 10$, и тогда величина τ (в *м. д.*) для всех протонов определяется выражением

$$\tau = \delta_{\text{ТМС}} + 10$$

В настоящем обзоре протонные химсдвиги, выраженные относительно других опорных соединений, были переведены в шкалу с использованием следующих констант:

$$\begin{aligned} \tau = \delta_{\text{ТМС}} + 10 &= \delta_{C_6H_6} + 2{,}63 \\ &= \delta_{C_6H_{12}} + 8{,}57 \\ &= \delta_{CHCl_3} + 2{,}65 \end{aligned}$$

Хотя τ шкала еще не применяется всеми ЯМР-спектроскопистами, она достаточно распространена, чтобы ее использование в настоящей работе было оправданным. Многие исследователи, принимая ТМС в качестве эталонного соединения, выражают данные протонных сдвигов как $\delta_{\text{ТМС}}$.

Шкала Ф. Так как CCl_3F является подходящим растворителем для большинства соединений, содержащих фтор, Тирс и Филлипович [6] предложили, чтобы химический сдвиг ^{19}F отсчитывался в Ф-шкале, в которой сдвиг сигнала чистого CCl_3F имеет значение $\Phi = 0$, а химические сдвиги ^{19}F для других соединений, растворенных в CCl_3F, даются относительно сигнала растворителя как Ф (в *м. д.*). По определению величина Ф означает химический сдвиг, экстраполированный к бесконечному разбавлению. Практически она относится к «разбавленным» растворам концентрации 5—10 об.%. В настоящем обзоре химические сдвиги ^{19}F, выраженные относительно других опорных соединений, переведены в Ф-шкалу с

использованием следующих констант:

$$\Phi = \delta_{CCl_3F} = \delta_{CF_3COOH} + 76{,}5$$
$$= \delta_{C_6H_6} + 162{,}3$$
$$= \delta_{C_6H_5CF_3} + 63{,}7$$
$$= \delta_{FCCl_2-CCl_2F} + 67{,}7$$

2. Константы спин-спинового взаимодействия

Константа спин-спинового взаимодействия J_{AX} является характерным свойством молекул, которое не зависит от напряженности приложенного магнитного поля. Обычно считается, что взаимодействие между магнитными моментами ядер в непосредственной близости друг от друга осуществляется через находящиеся между ними электроны связи, хотя пространственный механизм спин-спинового взаимодействия также не может быть исключен. Подчеркнем некоторые особенности спин-спинового взаимодействия, которые существенны для настоящего обсуждения.

1. Величина константы взаимодействия между ядрами возрастает с атомным номером каждого из ядер. Так, типичными значениями являются для $J_{HH}' = 10$ *гц*, $J_{FF}' = 100$ *гц*, $J_{P-Pt} = 5000$ *гц*.

2. Величина константы связи уменьшается с увеличением числа связей, разделяющих взаимодействующие ядра. В насыщенных углеводородах $J_{HH'}$ редко наблюдается, если два атома водорода разделены более чем тремя связями. В ненасыщенных углеводородах «дальнее» взаимодействие может проявляться между протонами, разделенными пятью связями.

3. Усредняющиеся во времени процессы могут приводить к исчезновению спин-спинового взаимодействия. Если одно из участвующих ядер обладает электрическим квадрупольным моментом, то градиент электрического поля вблизи этого ядра приведет к изоляции его от других ядер, с которыми оно могло бы быть связано спинами, если этот градиент достаточно велик, чтобы ограничить время жизни ядра в одном из спиновых состояний временем менее $(2\pi\nu_{mn})^{-1}$ сек, где ν_{mn} есть расстояние между энергетическими уровнями соседних спиновых состояний в единицах частоты.

3. Ширина линии

Ширина линии ЯМР отражает неопределенность наших знаний о наблюдаемой энергии конкретного ядерного спинового состояния; она связана с временем жизни τ данного спинового состояния принципом неопределенности Гейзенберга, записанным в форме: $\Delta E \simeq \hbar/\tau$.

Любой процесс, который уменьшает τ, приводит к увеличению ΔE и, следовательно, уширяет результирующую спектральную линию. Ширина линии ЯМР от жидкого образца служит определением поперечного времени релаксации T_2 наблюдаемых ядер в соответствии с соотношением

$$\Delta\nu = 1/\pi T_2 \text{ гц},$$

где $\Delta\nu$ представляет собой ширину в частотных единицах, измеренную между точками полумаксимумов линий [7].

Такие ядра, как ^7Li или ^{27}Al со спиновым числом $I > 1/2$, обладают электрическим квадрупольным моментом, который может взаимодействовать с градиентом электрического поля, создаваемого вокруг ядра связанными с ним атомами. Так как это взаимодействие создает дополнительный механизм для релаксации ядер с одного из верхних спиновых

состояний, то в результате уменьшается время жизни этого спинового состояния и увеличивается ширина линии. Для данного типа ядер такое квадрупольное уширение пропорционально градиенту электрического поля около ядер, и таким образом оно дает возможность измерять этот градиент поля. Это явление было применено для решения проблемы структуры алюминийалкилов с использованием ЯМР-спектроскопии ^{27}Al, как это будет обсуждено подробнее ниже.

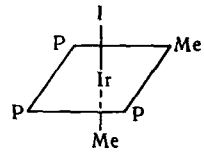
Другое явление, которое может ограничивать время жизни ядер в данном спиновом состоянии и приводить к уширению их ЯМР линий есть кинетический переход атомов из одного химического окружения в другое. Если скорость обмена между двумя окружениями достаточно велика, это будет вызывать уширение линий, характерных для этих окружений. При большой скорости две первоначальные линии будут сливаться в одну. Это явление более полно обсуждается в части, посвященной кинетическим процессам.

III. ПРОТОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

1. Металл-углеродные соединения с σ-связью

а. Метильные производные. Типы спектров. Вследствие относительной легкости интерпретации их спектров соединения, содержащие метильные группы при атомах металлов, представляют собой самую большую группу металлоорганических соединений, для которых получены надежные ЯМР данные.

Спектры металлоорганических метильных производных состоят из одной острой линии для каждой неэквивалентной метильной группы, присоединенной к атому металла. Взаимодействие между неэквивалентными метильными группами, связанными с одним и тем же атомом металла, обычно не наблюдается. Так, неэквивалентные метильные группы, связанные с атомом иридия в комплексе $IrIMe_2(PMe_2Ph)_3$ со структурой (I)



(I)

дают две раздельные системы линий с центрами при τ 9,36 и τ 9,76, причем каждая состоит из двух триплетов 1 : 2 : 1 вследствие связи с неэквивалентными атомами фосфора. Две метильные группы, однако, не взаимодействуют друг с другом [8].

Когда атом металла, с которым непосредственно связана метильная группа, имеет спиновое число $I = 1/2$, то метильный сигнал расщепляется в дублет. Хорошим примером является соединение платины, где изотоп ^{195}Pt, имеющий естественную распространенность 33,7%, расщепляет протонный сигнал связанной с ним метильной группы в дублет с константой $J_{^{195}Pt-H}$ порядка 60—85 *гц*. Так как две трети метильных групп будет связано с изотопом платины, имеющим нулевой спин, то их сигнал будет синглетным. Наблюдаемый спектр характеризуется «триплетом» 1 : 4 : 1 в результате наложения синглета и дублета с одинаковым химическим сдвигом.

В табл. 1 представлены другие металлы, имеющие стабильные изотопы с $I = 1/2$, вместе с наблюдаемыми константами взаимодействия с метильной группой. В процентах показано природное распространение изо-

топа с $I=1/2$; это — мера относительной интенсивности метильного дублета, принадлежащего группам, непосредственно связанным с данным изотопом.

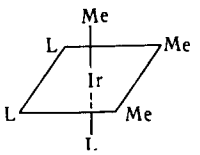
Атомы металлов с ядерным спином $I>1/2$ в дополнение к ядерному магнитному моменту обладают также ядерным электрическим квадрупольным моментом, посредством которого они могут взаимодействовать

ТАБЛИЦА 1

Атомы металлов с $I=1/2$ и константы взаимодействия с протонами присоединенных к ним метильных групп

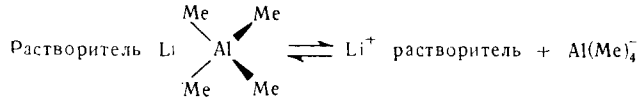
Атом металла	J(M—Me), *гц*	Ссылки на литературу	Атом металла	J(M—Me), *гц*	Ссылки на литературу
^{29}Si (4,7%)	6,6	10	^{123}Te (0,9%)		
^{77}Se (7,5%)	11,2	11	^{125}Te (7,0%)	20,7	14
^{89}Y (100%)			^{169}Tm (100%)		
^{103}Rh (100%)	2,5	12	^{171}Yb (14,3%)		
^{107}Ag (51,4%)			^{183}W (14,3%)		
^{109}Ag (48,6%)			^{195}Pt (33,7%)	86	15
^{111}Cd (12,9%)	50,2	11	^{199}Hg (16,9%)	102	16
^{113}Cd (12,3%)	50,2	11	^{203}Tl (29,5%)		
^{115}Sn (0,4%)			^{205}Tl (70,5%)	251	17
^{117}Sn (7,7%)	51,9	11	^{207}Pb (21,1%)	61,2	16
^{119}Sn (8,7%)	54,3	13			

с градиентом электрического поля, создаваемого вокруг ядра окружающими атомами. Однако спин-спиновая связь между ядром металла и метильной группой, непосредственно присоединенной к атому металла с $I>1/2$, обычно не наблюдается, и сигнал метильного резонанса является синглетом. Это происходит потому, что электрическое квадрупольное взаимодействие обеспечивает эффективный механизм релаксации ядер между их $2I+1$ спиновым состояниями, которые различаются энергетически благодаря приложенному магнитному полю. Если градиент электрического поля велик, то релаксация происходит быстро, и спиновая система металла эффективно отключена от спиновой системы метильных протонов. Это аналогично изменению окружения благодаря быстрому обмену, то есть сигнал метильных групп становится узким синглетом. Такую картину наблюдали Шмидбаур и Финдайсс [9] в растворах $(CH_3)_2GaCl$. Оба изотопа ^{69}Ga (60,2%) и ^{71}Ga (39,8%) имеют $I=3/2$, следовательно, взаимодействие должно наблюдаться, если скорость релаксации мала. Возможность межмолекулярного обмена алкильными группами со скоростью, достаточной для усреднения метильного окружения, не может быть полностью исключена, но это объяснение выглядит менее правдоподобно. Если градиент электрического поля мал, то релаксация ядер металла более медленна, и наблюдается уширенный сигнал, являющийся благодаря слабому взаимодействию между протонами и металлом неразрешенным мультиплетом. Такую картину можно наблюдать в псевдооктаэдрическом комплексе иридия (II) [8].



(II)

Когда окружение у атома металла имеет кубическую симметрию, где градиент электрического поля у ядра металла приближается к нулю, тогда механизм квадрупольной релаксации уже не существенен. Так как ядра металла в каждом состоянии ядерного спина проводят относительно долгий период времени, то происходит сильное взаимодействие с метильными протонами и наблюдается мультиплет с $2I+1$ компонентами. Изящный пример этого явления обнаружили Оливер и Уилки[18] при съемке протонного спектра $LiAl(CH_3)_4$ в растворе 1,2-диметоксиэтана. Именно этот растворитель оказался достаточно сильным хелатирующим агентом для иона Li^+, чтобы равновесие между контактной ионной парой и разделенной растворителем ионной парой сдвинулось вправо:



Метильный сигнал является секстетом благодаря связи с ^{27}Al ($I=5/2$) с константой $J_{^{27}Al-H}=6{,}34$ *гц*. Напротив, в углеводородных растворителях метильный сигнал синглетен, видимо, из-за того, что близость иона лития в ионной паре создает достаточно большой градиент электрического поля для релаксации ядер алюминия.

Химические сдвиги. Резонансы метильных групп, связанных с атомами металла, лежат в том конце шкалы химических сдвигов, который соответствует сильному экранированию, то есть в области τ 8,0—11,5. В этой области поглощают метильные группы, связанные с углеродом в органических соединениях, например, Me_4C при τ 9,06 и Me_3CH при τ 9,11. В пределах области τ 8,0—11,5 имеется грубая корреляция между метильным сдвигом и эффективной электроотрицательностью атома металла, с которым связана метильная группа. Если двигаться от электроположительных металлов I и II групп периодической системы к металлам III, IV и V групп, то происходит закономерное уменьшение экранирования метильных протонов (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Химические сдвиги протонов метильных групп, связанных с атомами металлов

Металл	Группа периодической системы	Интервал τ	Металл	Группа периодической системы	Интервал τ
Li	I	11,3—11,5	Se, Te	VI	8,0—
Be, Mg	II	11,0—11,5	Zn, Cd		10,0—11,0
Al, Ga, In, Tl	III	9,4—10,5	Hg		9,0—10,0
Si, Ge, Sn, Pb	IV	9,0—10,0	Pt, Rh, Ir		8,5—10,0
As, Sb, Bi	V	9,4— 9,7			

Хотя известно, что наряду с электронной плотностью на экранирование метильных протонов в соединениях CH_3— X влияют и другие факторы, например, эффект диамагнитной анизотропии соседей, тем не менее для большого числа атомов X, многие из которых являются металлами, может быть получена относительно хорошая корреляция с электроотрицательностью. Мак-Кой и Олред[19] измерили химические сдвиги для 19 соединений CH_3X при бесконечном разведении в CCl_4 (растворителе с изотропным молекулярным диамагнетизмом) и представили их графически в зависимости от $(\chi_X - \chi_C)$, где χ есть электроотрицательность,

полученная обычными термохимическими методами (рис. 1). Для элементов в пределах одной и той же группы периодической системы корреляция хорошая, с небольшим отклонением точек от прямой линии. Даже если рассматривать все 19 веществ как одну группу, корреляция весьма хороша, если учитывать различия в гибридизации и в числе неподеленных пар на центральном атоме при переходе от одной группы периодической системы к другой.

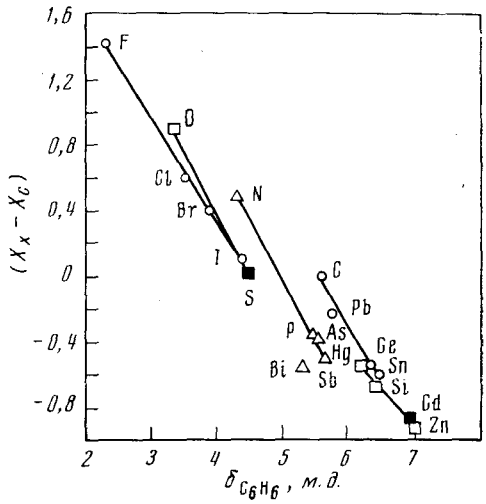


Рис. 1. Зависимость разности электроотрицательностей $\chi_X - \chi_C$ для связи элемент — углерод от химического сдвига метильных протонов [19].

Влияние электроотрицательности на метильные сдвиги можно также рассмотреть на сериях соединений, где метильные группы при металле в значительной степени замещены на хлор, что делает атом металла существенно более электроотрицательным (см. табл. 3). Для соединений $Me_{4-n}MCl_n$ IV группы элементов, где M = Si, Ge или Sn, а n = 0—3, метильный резонанс сдвигается от $\tau \sim 10$ в соединении Me_4M до τ 8—9 в соединении $MeMCl_3$. Совершенно резонно считать, что это постепенное уменьшение экранирования метильных групп происходит из-за снижения электронной плотности на метильных группах по индуктивному механизму в связи с увеличением числа атомов хлора, связанных с металлом.

Константы связи. Полезное использование констант спин-спинового взаимодействия в металлалкилах для получения информации об аддуктах, образующихся в донорных растворителях, недавно впервые провели Драго и сотр. Шир и Драго [22] показали, что при растворении $Me_2Tl^+ClO_4^-$ в различных растворителях величина константы связи $J_{^{205}Tl\text{-}Me}$ возрастает

ТАБЛИЦА 3

Влияние электроотрицательности на химические сдвиги протонов метильных групп, связанных с элементами IV группы

Соединение	$\tau^а$	Соединение	$\tau^б$	Соединение	$\tau^в$
Me_4Si	10,00	Me_4Ge	10,14	Me_4Sn	9,93
Me_3SiCl	9,58	Me_3GeCl	9,36	Me_3SnCl	9,37
Me_2SiCl_2	9,20	Me_2GeCl_2	8,70	Me_2SnCl_2	8,83
$MeSiCl_3$	8,86	$MeGeCl_3$	8,17	$MeSnCl_3$	8,35

[а] По данным [20]; [б] По данным [21]; [в] По данным [20].

с увеличением донорной силы растворителя, определенной термохимически. Аналогичная тенденция наблюдалась [23] для $J_{^{207}Pb\text{-}Me}$ в растворах Me_3PbCl (см. табл. 4). Была предложена модель, которая успешно объясняет наблюдаемое поведение в терминах теории спин-спинового взаимодействия [22]. Если предположить, что основной вклад в константу связи

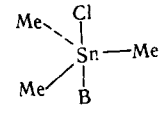
ТАБЛИЦА 4

J (^{205}Tl — Me) и J (^{207}Pb — Me) для алкильных производных металлов в различных растворителях

Растворитель	J (^{205}Tl—Me) для Me_2TlClO_4, *гц*	J (^{207}Pb—Me) для Me_3PbCl, *гц*	Растворитель	J (^{205}Tl—Me) для Me_2TlClO_4, *гц*	J (^{207}Pb—Me) для Me_3PbCl, *гц*
Сульфолан	408		Пиридин	425	81,0
Бензол		69,5	Диметилформамид	434	83,5
Ацетонитрил	412	77,5	Диметилсульфоксид	451	83,0
Метанол	414	79,5	Диметилацетамид	452	83,5
Ацетон	420	78,0	Гексаметапол	475	87,5

дает контактный член Ферми, то величина константы будет прямо пропорциональна степени s-характера орбиталей таллия, которые связаны с метильными группами. Если за основу принять поле лиганда, то сильное аксильное поле, которое существует в свободном катионе Me_2Tl^+, увеличивает энергию $5d_{z2}$ орбитали по сравнению с $5d_{x^2-y^2}$ и приводит к смешиванию ее с $6s$-орбиталью, что дает две новые гибридные орбитали, у одной из которых главная компонента направлена вдоль оси z, а у другой — в плоскости xy [24]. В той же степени, в какой плотность s-электрона переходит в плоскость xy за счет этого смешивания, она изымается из связей Tl—Me. Так как степень смешивания зависит от напряженности аксиального поля по сравнению с его напряженностью в плоскости xy, то присутствие координированных молекул растворителя в плоскости xy уменьшает относительную интенсивность аксиального поля, тем самым возвращая плотность s-электрона связи Tl—Me. Сходное объяснение предложено для поведения $J_{207Pb-Me}$.

Качественная корреляция между донорной способностью растворителя и константой связи металл — метил была переведена на количественную основу Боллсом и Драго [25] при исследовании комплексов Me_3SnCl. В растворителе, который может вести себя как основание Льюиса B, это соединение образует аддукт 1 : 1 со структурой, близкой к тригональной бипирамиде



Зависимость $J_{119Sn-Me}$ от энтальпии образования аддукта прекрасно ложится на прямую (рис. 2) и в то же время дает хороший аргумент в пользу законности предшествующего толкования, согласно которому величина константы связи металл — метил изменяется прямо пропорционально увеличению донорной силы растворителя.

Холмс и Кец[26] предложили простое линейное соотношение между $J_{119Sn-Me}$ и ρ-степенью s-характера связи Sn—C в следующей форме:

$$J_{119Sn-Me} = 2{,}16\rho$$

где постоянный коэффициент 2,16 получен из $J_{119Sn-Me} = 54{,}0$ *гц* в Me_4Sn, для которого ρ имеет величину 25%. Если применить это соотношение к данным рис. 2, то выявляются две интересные черты. В аддуктах, образованных молекулами растворителя, в которых метильные группы расположены в виде плоского треугольника вокруг атома Sn, теоретический верхний предел s-характера связи Sn—Me составляет 33 $^1/_3$%. Это должно приводить к значению

константы $J_{^{119}Sn-Me} = 72$ *гц*, и именно такая величина наблюдается для аддуктов с гексаметилфосфорамидом. Данных о большей величине $J_{^{119}Sn-Me}$ в каких-либо соединениях пока не опубликовано. Если зависимость экстраполировать до $\Delta H^0 = 0$, то получается величина, которая наблюдалась для свободного Me_3SnCl.

б. Этильные производные. Тип спектров. Интерпретация и отнесение спектральных параметров для протонных спектров этильных производных требует большей тщательности и нередко больше труда, чем для

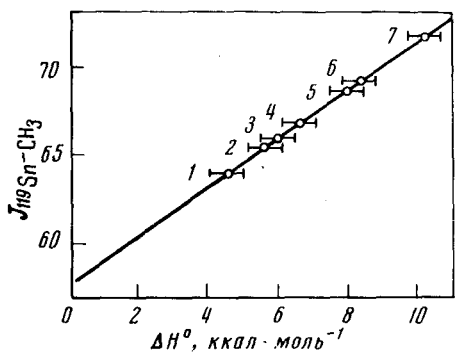


Рис. 2. Зависимость $J_{^{119}Sn-Me}$ от энтальпии образования аддукта [25].
1 — CH_2CN, *2* — тетраметилендиамин, *3* — ацетон, *4* — пиридин, *5* — диметилацетамид, *6* — диметилсульфоксид, *7* — гексаметапол

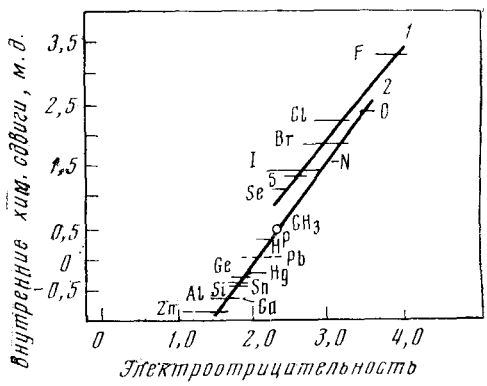


Рис. 3. Зависимость внутреннего сдвига протонов этильной группы в соединениях CH_3CH_2X от электроотрицательности X [29].

метильных производных. В тех случаях, когда расстояние в спектре между пиками CH_2 и CH_3, выраженное в частотных единицах, по крайней мере в 10 раз больше, нежели константа протонного взаимодействия $CH_2 - CH_3$, то этильная часть спектра состоит из триплета CH_3 и квартета CH_2, причем оба они симметричны. При этих условиях параметры химического сдвига и константы связи могут быть получены путем прямого измерения положений линий в спектре, используя при этом анализ первого порядка, по которому спектр описывается по типу A_2X_3. Практически, анализ спектров первого порядка проводится при условии, что отношение $J/\delta\nu_0$ меньше, чем примерно 0,15 (δ есть расстояние между пиками CH_2 и CH_3 в *м. д.*, а ν_0 есть частота спектрометра). Однако, с увеличением отношения $J/\delta\nu_0$ спектр изменяется от типа A_2X_3 к типу A_2B_3, для которого точные параметры могут быть получены только при использовании анализа второго порядка. Методика такого анализа описана в обычных руководствах по ЯМР [3,4]. С увеличением доступности ЯМР спектрометров на 100 и 220 *Мгц*, имеющихся уже во многих лабораториях, можно будет получать данные из спектров большинства этильных производных, используя анализ первого порядка.

Химические сдвиги. Этильные производные металлов изучены методом ЯМР в гораздо меньшей степени, чем метильные, поэтому малое количество имеющихся данных пока еще ограничивает надежность обобщений. Диапазоны сдвигов, наблюдаемых для CH_2 и CH_3 протонов в этильных производных различных металлов, приведены в табл. 5. Видно, что экранирование CH_3 относительно нечувствительно к природе атома металла, в то время как экранирование группы CH_2 может меняться вплоть до 3 *м. д.*, причем оно наиболее велико в соединениях наиболее электроположительных металлов. Из табл. 5 видно, что резо-

ТАБЛИЦА 5

Химические сдвиги этильных групп, связанных с атомами металлов

Металл	Группа периодической системы	Интервал τ (CH_3)	Интервал τ (CH_2)
Li	I	8,0—9,0	10,5—11,0
Mg	II	8,0—9,0	10,5—11,0
Al, Ga, Tl	III	8,0—9,5	7,3—10,5
Si, Ge, Sn, Pb	IV	8,0—9,0	8,0— 9,5
Se, Te	VI	8,0—9,0	7,0— 8,0
Zn, Cd, Ng		8,0—9,0	7,5— 9,5

нанс группы CH_2 наблюдается в более высоких или более низких полях, чем резонанс CH_3-группы, а для металлов IV группы эти два мультиплета частично накладываются.

Пытаясь определить причины, которые влияют на химические сдвиги метильных и этильных производных, Дейли и Шулери[27] нашли, что *различие* между хим. сдвигами CH_3 и CH_2 может быть сопоставлено с электроотрицательностью групп, с которыми связаны этильные группы. Эта корреляция между внутренним сдвигом и электроотрицательностью атома, к которому присоединена этильная группа, известна теперь как правило Дейли — Шулери. Согласно этому правилу, электронакцепторная способность группы X в соединении типа CH_3—CH_2—X полностью погашается C — C-связью, и, следовательно, внутренний сдвиг $\Delta = \delta_{CH_3} - \delta_{CH_2}$ дает надежную меру электроноакцепторной способности группы X. Если это справедливо, то можно определять электроотрицательности по внутренним сдвигам в ЯМР-спектрах этильных производных. По данным для четырех этилгалогенидов (X=F, Cl, Br и I) Дейли и Шулери получили прекрасную прямую, удовлетворяющую соотношению:

$$\text{Электроотрицательность} = 0{,}695\Delta + 1{,}71$$

где Δ выражена в *м. д.*

Применяя это правило в первоначальном виде, Браунштейн и др.[28] при сравнении спектров Et_3Ga и Et_3Al пришли к выводу, что электроотрицательность Ga больше, чем Al. Однако Нарасимхан и Роджерс[29] нашли, что в то время как для этилгалогенидов зависимость Δ от электроотрицательности выражается одной прямой, данные для этильных производных металлов дают другую линейную зависимость (прямая *2*, рис. 3) со следующими параметрами:

$$\text{Электроотрицательность} = 0{,}62\Delta + 2{,}07$$

Различие между двумя рядами данных, по-видимому, связано с относительно большим вкладом анизотропии окружения в δ_{CH_3} и δ_{CH_2} для этилгалогенидов. Шпизекке и Шнейдер[30] отмечали, что этот фактор несомненно серьезно влияет на сдвиги как метильных, так и метиленовых групп, но что если пользоваться разностью сдвигов между ними, то влияние анизотропии случайным образом снимается. Влияние анизотропии окружения на сдвиги этильных групп, связанных с металлами, должно быть много меньше, чем для этильных групп, связанных с галогенами.

Константы связи. Когда этильная группа присоединена к атому металла, например, ^{207}Pb (естественное содержание 21,1%) с ядерным спином $I = 1/2$, то будет наблюдаться спин-спиновая связь между ядрами Pb и как CH_2-, так и CH_3-группами. При этом выявляются две интересные особенности:

1. Величина константы связи $J_{Pb-C-CH_3}$ больше, чем величина константы связи J_{Pb-CH_2}.

2. Алгебраические знаки двух констант связи противоположны.

Из данных табл. 6 видно, что хотя замечание относительно соотношения между величинами констант связи не относится ко всем без

ТАБЛИЦА 6

Константы взаимодействия для этильных и н-пропильных производных атомов с $I=1/2$

Соединение	Изотоп X	J_{X-C-H}	$J_{X-C-C-H}$	Соотношение знаков J_{X-C-H} и $J_{X-C-C-H}$	Ссылки на литературу
$(C_2H_5)H$	^1H	12,4	8,0	Противоположные	17
$(C_2H_5)_3COH$	^{13}C	3,8	4,5	Противоположные	31
$(C_2H_5)F$	^{19}F	46,7	25,2	Одинаковые	32
$(C_2H_5)_4Si$	^{29}Si	6,5	6,0	Противоположные	33
$(C_2H_5)_3P$	^{31}P	0,5	13,7	Противоположные	34
$(C_2H_5)_2Se$	^{77}Se	10,6	10,8	Одинаковые	33
$(C_2H_5)_2Cd$	^{113}Cd	53,9	60,6	Противоположные	33
$(C_2H_5)_4Sn$	^{119}Sn	51,4	69,8	Противоположные	11
$(C_2H_5)_4Te$	^{125}Te	24,8	22,2	Одинаковые	33
$(C_2H_5)_2Hg$	^{199}Hg	87,6	115,2	Противоположные	35
$(C_2H_5)_3Tl$	^{205}Tl	198,2	396,1	Противоположные	121
$(C_2H_5)_4Pb$	^{207}Pb	41,0	125,0	Противоположные	34
$(n\text{-}C_3H_7)_2Cd$	^{113}Cd	51,6	60,2		36
$(n\text{-}C_3H_7)_4Sn$	^{119}Sn	49,1	67,2		36
$(n\text{-}C_3H_7)_2Hg$	^{199}Hg	95,0	110,3		36
$(n\text{-}C_3H_7)_4Pb$	^{207}Pb	40,5	102,4		36

исключения соединениям типа CH_3-CH_2-X, оно является достаточно общим и по крайней мере выполняется для всех соединений, где X — атом металла. На деле даже оказывается, что это явление не ограничивается этильными производными, но распространяется на $J_{X-\alpha CH_2}$ и $J_{X-\beta CH_2}$ в *n*-пропильных производных [11].

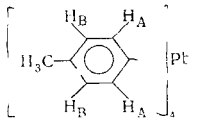
Одно время считалось, что CH_3-CH_2-F является единственным исключением из правила о различных знаках J_{X-C-H} и $J_{X-C-C-H}$. Но Брейнингер с сотр. [33] недавно показали, что сходное положение существует также в Et_4Te и Et_2Se.

в. Фенильные производные. Количество известных данных по протонным спектрам ЯМР для фенильных производных металлов весьма ограничено. Фактически литература по спектрам ^{19}F перфторфенильных соединений металлов более обширна. Согласно имеющимся спектрам фенильных производных протоны ароматического кольца поглощают в области τ 2,0—3,0, то есть в том же месте, что и в галогенбензолах C_6H_5X(X=F, Cl, Br, I). Мэр и Эммер [37] анализировали спектры производных фенилолова и пришли к выводу, что в пределах области τ 2,0—3,0 мета- и пара-протоны (τ 2,4—2,6) более сильно экранированы, чем орто-протоны (τ 2,2—2,4). В ряду соединений, содержащих фенильную группу, связанную с ртутью, Сейферт и Симмонс [38] нашли, что протоны кольца поглощают в области τ 2,7—2,8.

Китчинг, Кумар Дас и Уэллс[39], сняв спектры пара-толилсвинца как при 60 *Мгц*, так и при 100 *Мгц*, проанализировали спектры протонов кольца как спиновую систему A_2B_2. Результаты этого анализа приведены в табл. 7. Этот анализ подтверждает прежнее представление, что ме-

ТАБЛИЦА 7

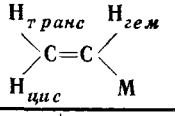
Химические сдвиги протонов и константы взаимодействия для пара-толилсвинца[39]



	Растворитель, частота, *Мгц*		
	$CDCl_3$; 100	CH_2Cl_2; 100	ТГФ; 60
$\tau_{p\text{-}CH_3}$	7,69	7,64	—
τ_{H_A}	2,52	2,51	2,57
τ_{H_B}	2,80	2,75	2,83
J_{AB}, *гц*	7,70	7,8	~7,5
J_{Pb-A}, *гц*	80,00	79,0	80,0
J_{Pb-B}, *гц*	24,00	25,0	24,0
J_{Pb-CH_3}, *гц*	5,40	~6,0	—

ТАБЛИЦА 8

Химические сдвиги протонов и константы взаимодействия[a] для винильных производных металлов



	Интервалы химических сдвигов и констант взаимодействия для металлов:	
	непереходных	переходных
$\tau_{гем}$	3,0—4,0	1,5—2,0
$\tau_{транс}$	3,5—4,5	7,0—7,5
$\tau_{цис}$	4,0—5,0	6,0—6,5
$J_{гем}$, *гц*	1—7	~1
$J_{цис}$, *гц*	10—20	~10
$J_{транс}$, *гц*	15—25	~15

[a] Данные в основном из работы[2].

та-протоны (по отношению к металлу) более экранированы, чем орто-протоны. Они также показывают наличие дальнего взаимодействия $^{207}Pb—CH_3$ порядка 8 *гц* через шесть связей.

г. Винильные производные. Установлено, что у винильных производных металлов, как у винильных соединений вообще, различия в химических сдвигах между сигналами трех протонов одного порядка величины с константами связи между этими тремя протонами, так что для получения спектральных параметров из спектра типа ABC необходимо пользоваться анализом второго порядка. Это было сделано для ряда металлоорганических винильных производных, и область величин, найденная для каждого спектрального параметра, дана в табл. 8.

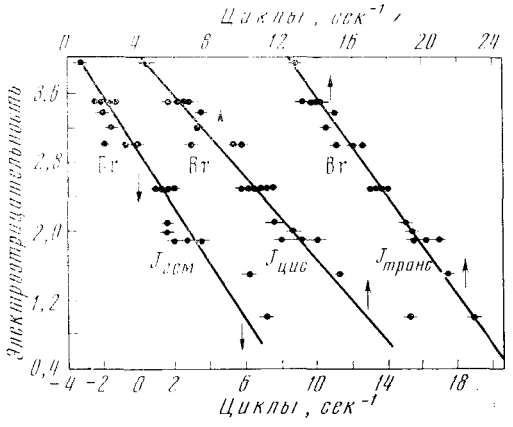


Рис. 4. Корреляция между электроотрицательностью X и $J_{гем}$, $J_{цис}$ и $J_{транс}$ для соединений $CH_2=CHX$[40]

Поскольку для винильных групп, связанных с атомами металлов, в особенности металлов главных подгрупп, все три протона поглощают в пределах очень узкой области химических сдвигов, именно три константы связи чаще являются ценными при определении структуры. Для облегчения анализа спектров Шефер[40] отметил, что существует примерно линейная корреляция между электроотрицательностью атома M и каждой из трех констант связи внутри винильной группы. Это показано на

рис. 4, где представлены данные для соединений $CH_2=CHX$ с 23 различными атомами или группами X.

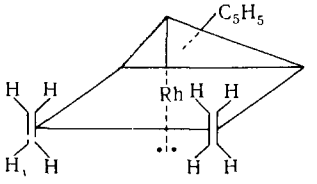
д. Ацетиленовые производные. По отношению к тому, что можно было ожидать об экстраполяции экранирования протонов в этане (τ 9,2) и этилене (τ 4,6), протоны в ацетилене обнаруживают аномально большое экранирование (τ 8,4), которое приписывается влиянию диамагнитной анизотропии соседней тройной связи. Следствием этого являются большие различия в экранировании ацетиленовых протонов при изменении растворителя (сдвиги до 1 *м. д.*). Массон и Кадьо[41] изучили протонные сдвиги соединений $Ph_3M—C\equiv CH$ с металлами IV группы при бесконечном разбавлении в CCl_4 и нашли, что сдвиги ацетиленовых протонов составляют для Ge τ 7,52, для Sn τ 7,68 и для Pb τ 7,84.

2. Соединения с π-связью между металлом и углеродом

Изучение металлоорганических соединений с σ-связью металл — углерод касается, главным образом, металлов основных подгрупп. Те ненасыщенные органические молекулы, которые способны присоединяться к атому металла посредством их π-электронных облаков, обнаруживают явную склонность к переходным металлам со свободными *d*-орбиталями. Протонная ЯМР-спектроскопия сыграла выдающуюся роль в исследовании огромного большинства комплексов олефинов с металлами, полученных за последнее десятилетие. Один признак в поведении химического сдвига оказывается совершенно общим для всех этих соединений. Когда олефин присоединяется к металлу, протон, находящийся при углероде, связанном с металлом, становится более сильно экранированным на величину, достигающую иногда 3 или 4 *м. д.* В последующих параграфах будут рассмотрены изменения химических сдвигов, испытываемые основными олефиновыми лигандами, когда они связаны с атомами металла.

а. Этиленовые производные. Свободный этилен, растворенный в различных инертных растворителях, дает синглетную линию протонов при τ 4,6—4,7. Подробно изучены соединения, содержащие этилен, π-связанный с родием: идентифицирован протонный спектр полученных комплексов и выявлены два важных кинетических процесса, которые оказались характерными для этиленовых комплексов с переходными металлами. Во-первых, было обнаружено, что этилен, связанный с родием, подвергается быстрому обмену со свободным этиленом в растворе. Осборн и др.[42] показали, что в то время как $(\pi\text{-}C_2H_4)Rh(Ph_3P)_2Cl$ при отсутствии избытка этилена дает широкую линию этиленовых протонов при τ 5,35, постепенное добавление избытка этилена к раствору приводит к одиночной линии, которая сдвигается к меньшим полям и сужается, пока при высокой концентрации C_2H_4 сигнал не достигает τ 4,68, величины, характерной для свободного этилена. Это совсем не обязательно означает, что родий-этиленовый комплекс термодинамически нестабилен, а только то, что он кинетически очень лабилен. В то время как $(\pi\text{-}C_2H_4)Rh(Rh_3P)_2Cl$ фактически обратимо теряет этилен при растворении в хлороформе, в соответствующем растворе $(\pi\text{-}C_2H_4)Rh$ (acac) не обнаруживается признаков свободного этилена, хотя добавление избытка C_2H_4 заставляет протонный сигнал сдвигаться в низкие поля в результате быстрого обмена[43]. Этот процесс обмена этилена не ограничен родиевыми соединениями. Анион соли цейзе, $C_2H_4PtCl_3^-$, также легко обменивает этилен, и, несомненно, еще будет показано, что многие другие $\pi\text{-}C_2H_4$ комплексы участвуют в таком процессе.

Второй кинетический процесс с участием π-C_2H_4 лигандов — это вращение этиленовых групп вокруг оси, проходящей через атом металла. На спектрах при низких температурах Крамер[43] показал, что в $(\pi\text{-}C_2H_4)_2Rh$ (π-Cp) этиленовые группы, дающие при температуре 57° одиночную широкую линию, при —20° дают два резких дублета, которые можно отнести к «внутренним» и «внешним» этиленовым протонам в структуре (III). Энергия активации такого вращения составляет около 6 *ккал/моль*



(III)

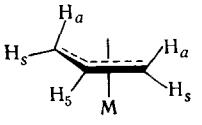
Из табл. 9 можно видеть, что когда этилен, связанный с металлом, дает одиночную линию резонансного поглощения, то она располагается в области τ 5,5—8,0. В тех же соединениях, где при низких температурах вращение этилена заторможено, возникают две линии поглощения C_2H_4, причем линия в высоких полях может достигать τ 9,0.

ТАБЛИЦА 9

Химические сдвиги протонов этилена в комплексах переходных металлов

Соединение	Растворитель	Температура, °C	τ	Ссылки на литературу
C_2H_4	$CHCl_3$		4,68	42
	$CDCl_3$		4,59	44
	MeOH/HCl		4,63	45
$(C_2H_4)_2$ Re $(CO)_4^+$	D_2O		6,6	46
C_2H_4 Rh $(Ph_3P)_2Cl$	$CDCl_3$		5,35 (Широкий)	42
C_2H_4 Rh $(Ph_3As)_2Cl$	$CHCl_3$		7,26	47
$(C_2H_4)_2$ RhCp	$CHCl_3$	57	8,07	43
		—20	7,23 8,88	
$(C_2H_4)_2$ Rh (acac))	$CHCl_3$	25	7,04	43
		—58	6,42 7,49	
C_2H_4RhCp (SO_2)	SO_2	—2	6,68	48
		—50	7,13 7,33	
$C_2H_4Rh^{III}CpEtCl$			6,12	49
$C_2H_4PtCl^-_3$	MeOH		5,17	45
	MeOH		5,59	44
$C_2H_4PtCl_2ONC_5H_5$	$CDCl_3$		5,62	44

б. Аллильные производные. Аллильный радикал, π-связанный с атомом металла, формально является трехэлектронным донором и имеет три разных типа протонов, *син* (*s*), *анти* (*a*) и H_5 в отношении 2 : 2 : 1, как показано на структуре (IV).



(IV)

Если остальные части молекулы являются существенно симметричными, то два *син*- и два *анти*-протона неразличимы и аллильная группа

является спиновой системой AB_2C_2 с протонным спектром второго порядка. Практически на спектре при 100 *Мгц* химические сдвиги между H_5, H_s и H_a по крайней мере в 10 раз больше, чем константы связи, и спектральные параметры могут быть получены анализом первого порядка. Если рассматривать аллильный спектр как систему AM_2X_2, то он состоит из дублетов *син*- и *анти*-протонов и мультиплета для H_5. Области сдвигов, занимаемые каждым из этих поглощений, приведены в табл. 10. Мультиплет H_5 располагается в низших полях в области

ТАБЛИЦА 10

Интервалы химических сдвигов и констант взаимодействия для π-аллильных комплексов переходных металлов[a]

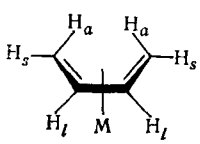
Металл	τ_5	τ_s	τ_a	$J_{H_5-H_a}$	$J_{H_5-H_s}$	Металл	τ_5	τ_s	τ_a	$J_{H_5-H_a}$	$J_{H_5-H_s}$
Mo	6,7	7,4	9,1	12	7,6	Fe	5,8	7,3	9,3	11	8,0
W	6,7	7,5	8,8	14	7,0	Ni	5,7—6,3	6,9—7,7	8,1—8,8	11—13	3—7
Mn	5,3	7,3	8,8	14	10,0	Pd	3,9—6,2	5,3—7,0	6,3—8,2	10—13	3—7

[a] По данным[2].

τ 4,0—6,7, дублет (благодаря связи с H_5) *син*-протона — в области τ 6,5—7,5 и дублет (также благодаря связи с H_5) *анти*-протона располагается при τ 7,5—9,0. Поскольку константа геминальной связи между H_a и H_s слишком мала для обычного наблюдения, то тип спектра сходен со случаем винильных производных в том смысле, что *транс*-связь $J_{H_5-H_a}$, составляющая 10—15 *гц*, оказывается больше, чем *цис*-связь $J_{H_5-H_s}$ (3—10 *гц*).

При замещении атома H_5 метильной группой спектр аллильной группы состоит из трех синглетных линий, поскольку взаимодействие отсутствует, и получившееся упрощение спектра используется в изучении перегруппировок π-связанных аллильных групп.

в. Бутадиеновые производные. Молекула 1,3-бутадиена является исходной моделью большого числа четырехэлектронных π-донорных лигандов, которые образуют комплексы с металлом структурного типа (V). Эти лиганды могут быть циклическими или ациклическими, могут содержать различные заместители вместо атомов водорода. Однако некоторые ЯМР особенности являются общими для большинства этих сопряженных диенов, и именно на них будет сфокусировано внимание.



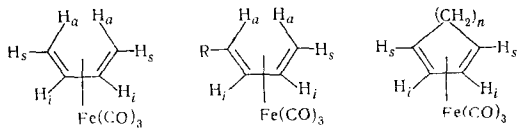
(V)

Молекула бутадиена имеет в спектре ЯМР две сложные системы полос: полосу в низком поле при τ 3,8 от «внутренних» протонов при C_2 и C_3, и полосу в высоких полях двойной интенсивности при τ 4,9 от «внешних» протонов, связанных с C_1 и C_4 [50]. Когда бутадиен присоединен к железу в π-$C_4H_6Fe(CO)_3$, то обе полосы сдвигаются в большие поля с образованием спектра, сильно напоминающего трехполосный спектр π-аллильных комплексов. Внутренние протоны теперь поглощают при τ 4,72, *син* протоны располагаются далее при τ 8,32 и *анти*-протоны — в самых высоких полях при τ 9,78 [50]. Сигнал *анти*-протона смещается в слабые поля приблизительно на 2 *м. д.*, если при том же атоме углерода находит-

ся фенильная группа. Спектр π-(1,2,3,4-$Ph_4C_4H_2$) $Fe(CO)_3$ состоит из одной резкой линии при τ 7,62 [50]. Области протонных химических сдвигов для других координированных замещенных бутадиенов приведены в табл. 11.

ТАБЛИЦА 11

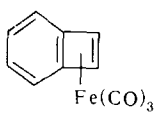
Интервалы химических сдвигов протонов[52] для сопряженных диенов, связанных с $Fe(CO)_3$ π-связью



	τ_i	τ_s	τ_a
Ациклические диены			
R=H	4,7	8,3	9,8
R=Предельный заместитель	4,6—4,9		8,9—9,4[a]
R=Непредельный заместитель	4,0—4,6[a]		8,9[a]
Циклические диены	4,6—4,9	6,6—7,3	—

[a] Для протонов, ближайших к заместителю.

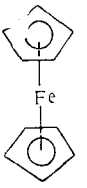
Синтезировав в 1965 г. π-$C_4H_4Fe(CO)_3$, Эмерсон с сотр.[51] приготовили первое незамещенное циклобутадиеновое соединение, ЯМР спектр которого состоит из узкого синглета при τ 6,09. Соединение, которому раньше приписывали[53] строение π-$C_4H_4Ag^+NO_3^-$ и которое в воде дает протонный сигнал при τ 2,9, в настоящее время считается комплексным димером циклобутадиена[54]. Спектр бензоциклобутадиенового комплекса трикарбонила железа (структура VI) состоит из синглета при τ 5,98 и мультиплета двойной интенсивности при τ 3,05[51], подтверждая представление о том, что полоса около τ 6 указывает на циклобутадиеновое кольцо, связанное с $Fe(CO)_3$.



(VI)

Областью ЯМР-спектроскопии, которая привлекает значительное внимание, является спектроскопия, использующая в качестве растворителей жидкие кристаллы с целью изучения ориентированных молекул[55]. При изучении π-$C_4H_4Fe(CO)_3$ этим способом Джаннони, Сизар и Дейли[56] пришли к выводу, что если атомы водорода и не расположены точно по квадрату, отклонения от квадратной конфигурации исключительно малы.

г. Циклопентадиенильные производные. Протонный спектр ферроцена состоит из единичной резкой линии при τ 5,9. Известно, что это соединение имеет сэндвичевую структуру (VII), в которой оба кольца C_5H_5 вращаются вокруг оси молекулы пятого порядка, тем самым приводя к эквивалентности всех десяти протонов:



VII)

Синтезированы циклопентадиенильные комплексы почти всех переходных металлов; химические сдвиги для всех синглетных линий протонов π-связанных ионов $C_5H_5^-$ лежат в области τ 3,5—7,0. Области химических сдвигов для каждого атома металла, связанного с различными другими лигандами, даны в табл. 12.

ТАБЛИЦА 12

Интервалы химических сдвигов протонов[a] для π-C_5H_5 групп, связанных с переходными металлами

Металл	Интервал τ	Металл	Интервал τ
Ti	4,0—4,2	Fe	4,4—6,0
V	4,1	Ru	4,5—6,0
Ta	5,2	Os	4,7—5,3
Cr	4,2—6,9	Co	4,0—5,8
Mo	3,4—5,6	Rh	4,0—5,2
W	4,0—5,7	Ir	5,8
Mn	3,8—6,6	Ni	4,7—5,2
Te	4,6—5,6	Pd	3,5—4,9
Re	3,9—6,0	Pt	4.2—4,9

[a] По данным[2].

ТАБЛИЦА 13

Химические сдвиги протонов кольца в ареновых комплексах металлов

Соединение	τ протонов кольца	Ссылки на литературу
π-$C_6H_6Cr(CO)_3$	4,63	62
π-$C_6H_6W(CO)_3$	4,77	63
π-$C_6H_6FeC_6H_8$	5,13	64
π-$C_6H_6RuC_6H_8$	5,0	65
π-$C_6H_6ReC_6H_7$	5,35	65
π-$C_6H_5MeCr(CO)_3 \cdot H^+$	3,35	66
π-$C_6H_3Me_3Cr(CO)_3 \cdot H^+$	4,13	66

Одно время считалось, что наличие синглетного поглощения C_5H_5 для циклопентадиенильных комплексов может быть использовано для различения π-C_5H_5 и σ-C_5H_5. Было показано, однако, что отсутствие спектра типа A_2B_2C, ожидаемого от σ-C_5H_5, может быть связано с внутримолекулярной 1,2-перегруппировкой, образно названной «кольцо — волчок»[57—61].

д. Ареновые производные. Металл-ареновые соединения, содержащие бензеноидные кольца, π-связанные с атомом металла, не особенно удобны для ЯМР изучения, и, как следствие, данные в этой области скудны. Эти вещества легко окисляются, многие арен-металлические соединения к тому же парамагнитны, а большинство из них ограниченно растворимо.

Резонанс для свободного бензола находится при 2,7 τ, величине много меньшей, чем для этиленовых протонов, благодаря так называемому эффекту «кольцевого тока». Координация бензольного кольца на атоме металла вызывает большой сдвиг в сильные поля (около 3 *м. д.*), преимущественно потому, что эффект кольцевого тока ограничивается при координации. π-C_6H_6 соединения, спектры которых были изучены, дают синглетную линию в области τ 5,0—6,0. Производные толуола и мезитилена обнаруживают поглощение кольцевых протонов при несколько меньших полях. Данные для этих соединений собраны в табл. 13.

е. Алкиновые производные. Хотя для большинства переходных металлов получены комплексы π-алкин — металл с теми или иными ди-

замещенными ацетиленами, в особенности $CF_3C{\equiv}CCF_3$ (см.[67] и ссылки там), комплексов, содержащих ацетиленовый протон, среди них мало. Данные Цумура и Хагихара[68] для некоторых ванадиевых комплексов приведены в табл. 14. Авторы предполагают, что алкины связаны с ва-

ТАБЛИЦА 14

Химические сдвиги протонов ванадиевых комплексов алкинов L — VCp $(CO)_2$[68]

L	Растворитель	$\tau_{C\equiv CH}$	$\tau_{ср}$	L	Растворитель	$\tau_{C\equiv CH}$	$\tau_{ср}$
$H{\equiv}CH$	CCl_4	4,92	4,46	$HC{\equiv}C{-}C_4H_9$	C_6H_6	5,60	4,78
	C_6H_6	5,63	4,88	$HC{\equiv}C{-}CMe_3$	CCl_4	4,90	4,48
$HC{\equiv}C{-}C_3H_7$	$CHCl_3$	4,93	4,50		$CHCl_3$	4,90	4,45

надием посредством двух σ-связей. Это соответствует наблюдаемому уменьшению экранирования протонов алкина со смещением полосы от τ 7,5—8,0 в некоординированных алкинах до области τ 5,0, характерной для винильных протонов.

IV. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ^{19}F

Общие вопросы ЯМР ^{19}F в монографии Эмсли, Финей и Стаклифа[4] обсуждены в обзоре объемом 100 страниц, где приводятся таблицы химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия для большинства случаев химического окружения; эти данные критически обсуждены. В настоящем разделе будут рассмотрены аспекты спектроскопии на ^{19}F, относящиеся непосредственно к металлоорганическим соединениям.

Чувствительность в ЯМР-спектроскопии при использовании ядер ^{19}F лишь незначительно ниже, чем на протонах, и скольку гиромагнитные отношения этих двух ядер близки, то на большинстве обычных спектрометров наряду с протонными можно получать и спектры ^{19}F. Спектрометр с магнитом, позволяющим получать протонные спектры при 60 *Мгц*, дает спектры ^{19}F при 56,4 *Мгц*. Спин ^{19}F $I = 1/2$, так что принципы интерпретации протонных спектров применимы также и к фтору. Интервал химических сдвигов для фтора составляет 600 *м. д.*, то есть приблизительно в 60 раз шире, чем соответствующий интервал для протонов. Хотя константы связи различно экранированных атомов фтора могут доходить до нескольких сот герц (чаще всего в случае взаимодействия геминальных атомов фтора), обычно наблюдается J_{F-F} порядка 20 *гц*. Разница в химических сдвигах неэквивалентных атомов фтора обычно гораздо больше, чем их константа связи, и поэтому большинство спектров на фторе доступно для анализа первого порядка.

Более широкий диапазон химических сдвигов фтора по сравнению с протонными указывает на то, что ядерное экранирование в этих двух случаях определяется различными факторами. В случае ^{19}F максимальный химический сдвиг, который может быть отнесен на счет изменений в электронной плотности, сказывающихся на диамагнитном члене уравнения экранирования, составляет 5—6 *м. д.*[69]. Таким образом, основной вклад в химический сдвиг атома фтора вносит парамагнетизм второго порядка, на который влияет природа нижних возбужденных электронных уровней молекулы. Этот эффект особенно заметен на фторалкильных производных переходных металлов, α-CF_2 линия которых, как правило, неизменно оказывается смещенной примерно на 50 *м. д.* в более слабое поле, чем соответствующая линия фторалкильных производных металлов основных подгрупп.

1. Фторалкильные производные

Перфторалкильные производные металлов дают ^{19}F спектры первого порядка, из которых легко получить значения химических сдвигов и констант связи. Исследовано достаточное количество производных этого типа как для металлов основных подгрупп, так и для переходных, так что можно определить характерные интервалы химических сдвигов поглощения различными атомами фтора. Эти данные приведены в табл. 15.

ТАБЛИЦА 15

Интервалы химических сдвигов ^{19}F для перфторалкильных групп, связанных с атомами металлов[a]

Тип соединения	Атом F	Интервал Ф для непереходных металлов (с занятыми *d*-орбитами)	Интервал Ф для переходных металлов (со свободными *d*-орбитами)
CF_3-M	CF_3	100—105	—10— +15
CF_3-CF_2-M	CF_2	100—120	55—75
	CF_3	80—85	80—85
$CF_3-CF_2-CF_2-M$	α-CF_2	115—120	50—75
	β-CF_2	120—125	95—115
	CF_3	80—85	75—80

Соединение	Φ_α	Φ_β	Ссылки на литературу
$CF_3CF_2CO-Mn(CO)_5$	114,5	80,3	70
$CF_3CF_2CO-Re(CO)_5$	116,7	80,5	70
$CF_3CF_2CF_2CO-Re(CO)_5$	113,7	126,7	70

[a] По данным[2].

В целях сравнения перфторалкильные производные металлов основных подгрупп можно принять за модельные соединения; поэтому следует отметить некоторые характерные признаки спектров этих веществ:

1. Концевая CF_3-группа поглощает в области более слабого поля по сравнению с CF_2-группой примерно на 30 *м. д.*, то есть в интервале химических сдвигов $\Phi=80—85$.

2. Сигнал α-CF_2 поглощения смещен приблизительно на 5 *м. д.* в сторону слабого поля относительно других CF_2-групп цепи.

3. Сигнал CF_3-группы, связанной непосредственно с металлом основной подгруппы, расположен при $\Phi\sim100$.

В противоположность этому, CF_2- и CF_3-группы, непосредственно связанные с переходным металлом, обнаруживают существенный парамагнитный сдвиг относительно их аналогов с металлами основных подгрупп. Для α-CF_2-группы такой сдвиг составляет около 50 *м. д.*; для CF_3-группы, связанной с металлом, сдвиг достигает 100 *м. д.* Причина такого сдвига была объяснена[70] путем учета включения частично заполненных *d*-орбиталей атомов металла в основное электронное состояние молекулы, что приводит к введению компоненты орбитального углового момента вдоль оси связи C—F для тех атомов фтора, которые лежат ближе всего к металлу. Этот орбитальный угловой момент во внешнем магнитном поле даст парамагнитный вклад в σ. Это объяснение подтверждается тем фактом, что введение карбонильной группы между α-CF_2-группой и переходным металлом (например, в $C_2F_5CO-Mn(CO)_5$) вызывает сдвиг линии CF_2 в сильное поле до области $\Phi=115$,

характерной для производных металлов основных подгрупп[70]. Следует отметить также следующие спектральные характеристики этих соединений:

1. Интервал химических сдвигов для α-CF_2-группы больше, чем для более удаленных от металла атомов фтора.

2. В некоторых соединениях α-CF_2-группа может давать сигнал АВ типа с двумя раздельными резонансами, что указывает на асимметричное замещение у металла.

При присоединении тетрафторэтилена к гидриду металла образуются фторалкильные производные с атомом водорода в β-положении. Данные по химическим сдвигам этих и подобных соединений приведены в табл. 16. Замещение фтора на водород при β-углероде приводит к диа-

ТАБЛИЦА 16

Химические сдвиги ^{19}F для фторалкильных производных металлов

Соединение	α-CF (Ф)	β-CF (Ф)		Ссылки на литературу
$CF_2H — CF_2 — Mn(CO)_5$	58,9	121,5		71
$CF_2H — CF_2(CO) — Mn(CO)_5$	117,5	139.8		71
$CF_2H — CF_2 — Re(CO)_5$	63,9	119,8	τ4,87	72
$(CF_2H — CF_2)_2 — Fe(CO)_4$	66,1	124,7		70
$CF_2H — CF_2 — FeCp(CO)_2$	59,0	126,8	τ4,82	73
$CF_2H — CF_2 — Co(CO)_4$	41,7	119,3	τ4,70	74
$CF_2H — CF_2 — Co(CO)_3PPh_3$	48,2	121,1	τ4,25	74
$CF_2H — CF_2 — Co(CN)_5^{3-}$	80,7	131,0		75
$CF_2H — CF_2 — Rh(CN)_5^{3-}$	80,5	130,6		75
$CFHCl — CF_2 — Mn(CO)_5$	48,1; 58,1	138,3	τ4,10	76
$CFHCl — CF_2 — Re(CO)_5$	46,3; 51,3	135,8		72
$CF_2Ph — CF_2 — Mn(CO)_5$	58,9	99,5		76
$CHCl_2 — CF_2 — Mn(CO)_5$	47,2	—	τ3,74	74
$CHCl_2 — CF_2 — Re(CO)_5$	43,8	—	τ4,20	72
$CF_2H — CFCl — Mn(CO)_5$	82,3	108,3; 121,1	τ4,30	76
$CF_2H — CCl_2 — Mn(CO)_5$	—	105,2	τ3,91	74
$CH_3 — CF_2 — CF_2 — Mn(CO)_5$	58,3	93,4	τ8,49	72
$CH_3 — CF_2 — CF_2 — Re(CO)_5$	51,5	89,3	τ8,46	76
$CH_3 — CF_2 — CFCl — Mn(CO)_5$	78,2	81,6; 93,6	τ8,17	76
$CH_3 — (CF_2)_4 — Re(CO)_5$	70,1	79,5		

магнитному сдвигу примерно в 60 *м. д.* для остальных атомов фтора при β-углероде. Такой значительный сдвиг указывает на заметное уменьшение парамагнетизма второго порядка, который в основном определяет экранирование; однако попытки количественного обоснования этого явления при современном состоянии теории бесполезны.

2. Фторалкенильные производные

Винильные производные металлов дают протонные спектры второго порядка типа АВС; вследствие относительно больших химических сдвигов ^{19}F спектры соответствующих перфторвинильных производных относятся к спектрам первого порядка типа АМХ. Это видно из спектра типичного перфторвинильного производного переходного металла (рис. 5). Спектр состоит из трех отдельных систем линий для трех

различных атомов фтора, каждая из которых расщепляется на два дублета вследствие спин-спинового взаимодействия с двумя различными атомами фтора. Сигнал при Ф=133,6 (соответствующий атому фтора в *транс*-положении к атому Pd) представляет собою триплет, так как константа связи с геминальным и *цис*-фтором случайно почти совпадает по величине, что приводит к наложению одного из компонентов каждого дублета друг на друга. В условиях еще более хорошего разрешения на спектре ^{19}F для этого соединения видно дальнейшее расщепление от ^{31}P.

В табл. 17 приведены интервалы химических сдвигов, соответствующих трем атомам перфторвинильной группы, связанной с металлами основных подгрупп или с переходными металлами. Между спектрами производных переходных металлов и металлов основных подгрупп существуют два основных различия. Сигнал атома фтора при углероде, связанном с переходным металлом, сдвинут приблизительно на 35 *м. д.* в слабое поле по сравнению с аналогичным соединением металла основной подгруппы. Сходное поведение наблюдалось и в случае перфторалкильных групп. Кроме того, в производных переходных металлов константы связи геминальных атомов фтора приблизительно той же величины, что константы для *транс*-атомов, в то время как в соединениях металлов основных подгрупп константы спин-спинового взаимодействия геминальных атомов фтора приблизительно на 50 *гц* меньше, чем у *транс*-атомов. Химические сдвиги трифторвинильных производных указаны в табл. 17, а некоторых типичных перфторалкенильных производных металлов — в табл. 18. Для винильных соединений, в которых один атом фтора замещен на водород, хлор или CF_3, не установлено каких-либо отчетливых закономерностей в изменении химических сдвигов.

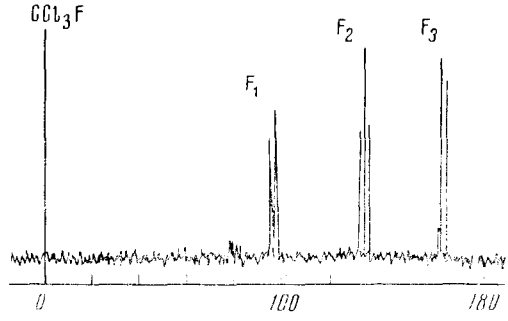
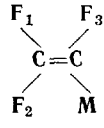


Рис. 5. Спектр ^{19}F *транс*-$(Et_3P)_2Pd(CF:CF_2)_2$[77].

ТАБЛИЦА 17

Интервал химических сдвигов ^{19}F[a] для перфторвинильных групп, связанных с металлами



	Интервал Ф для непереходных металлов (*d*-орбиты заняты)	Интервал Ф для переходных металлов (*d*-орбиты свободны)		Интервал *J* для непереходных металлов (*d*-орбиты заняты)	Интервал *J* для переходных металлов (*d*-орбиты свободны)
$Ф_1$	80—90	90—100	$J_{2,3}$	110—120 *Гц*	100—120 *Гц*
$Ф_2$	110—125	125—140	$J_{1,2}$	60—80 *Гц*	95—115 *Гц*
$Ф_3$	180—205	145—170	$J_{1,3}$	25—35 *Гц*	30—40 *Гц*

[a]) По данным[2].

3. Пентафторфенильные производные

Интерес к спектрам ^{19}F пентафторфенильных производных металлов возник в связи с возможностью их использования для оценки π-связывания с металлическим атомом. Правда, этот интерес ограничивается тем фактом, что разница в химических сдвигах для мета- и пара-атомов фтора может оказаться столь малой, что для выяснения параметров

ТАБЛИЦА 18

Химические сдвиги ^{19}F для перфторалкенильных соединений металлов

Трифторвинильные производные	F_1 F_3 C=C F_2 M			
	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Ссылки на литературу
$CF_2{=}CF{-}Re(CO)_5$	96,1	131,7	154,3	77
$CF_2{=}CF{-}Fe(CO)_2Cp$	89,5	139,6	147,3	78
$(CF_2{=}CF)_2{-}Ni(PEt_3)_2$	91,4	134,1	170,8	77
$(CF_2{=}CF)_2{-}Pd(PEt_3)_2$	95,8	133,6	166,1	77
$(CF_2{=}CF)_2{-}Pt(PEt_3)_2$	101,1	131,8	161,4	77
$CF_2{=}CF{-}Pt(PEt_3)_2Cl$	100,5	145,2	153,5	79
$(CF_2{=}CF)_2{-}GeMe_2$	86,6	118,6	195,5	77
$(CF_2{=}CF)_2{-}SnMe_2$	85,9	121,2	194,6	77
$(CF_2{=}CCl)_2{-}Pt(PEt_3)_2$	92,2	80,0	—	77
цис-$CFH{=}CF{-}Mn(CO)_5$	126,6	—	90,7	80
$CF_2{=}CF(CO){-}Mn(CO)_5$	83,9	127,5	141,4	80
транс-$CF_3CF{=}CF{-}Mn(CO)_5$	Φ_{CF_3} 67	165	95	78
транс-$CF_3CF{=}CF{-}Re(CO)_5$	Φ_{CF_3} 58	160,5	93,8	78
транс-$CF_3CF{=}CF{-}Ni(CO)Cp$	Φ_{CF_3} 67	166,0	106	81
транс-$CF_3CF{=}CF{-}Pt(PEt_3)_2Cl$	Φ_{CF_3} 64,3	173,6	99,3	79
цис-$CF_3CF{=}CF{-}Pt(PEt_3)_2Cl$	152,6	63,3	84,8	79

Тетрафторэтиленовые производные	Φ	Ссылки на литературу
C_2F_4	133,4	82
$C_2F_4{-}Rh(PPh_3)acac$	117,6	82
$C_2F_4{-}Rh(C_2H_4)acac$	117,0	82
$C_2F_4{-}Rh(PPh_3)_2Cl$	99,7	75
$C_2F_3Cl{-}Rh(PPh_3)_2Cl$	90,3	75
Производные гексафторбутина-2		
$C_4F_6{-}Rh(PPh_3)_2Cl$	54,2	75
$C_4F_6{-}Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$	51,7; 53,5	82
$C_4F_6{-}Pt(PPh_3)_2$	54,7	75

спектра придется проводить анализ второго порядка. На рис. 6 изображен спектр ^{19}F для *транс*-$C_6F_5Pd(PEt_3)_2Cl$, а также теоретический спектр, рассчитанный для спиновой системы AA′MXX′.

Из данных по химическим сдвигам пентафторфенильных производных, приведенных в табл. 19, видно, что замена атома фтора в гексафторбензоле на другой атом или группу приводит к значительному парамагнитному сдвигу сигнала орто-фтора. При замене фтора на металл этот

парамагнитный сдвиг составляет от 40 до 60 *м. д.* Предложено два объяснения этого «орто-эффекта»: одно из них основывается на межмолекулярном ван-дер-Ваальсовом взаимодействии с учетом электрических полей, создаваемых во времени дипольными моментами соседних атомов [84]; второе объяснение исходит из нижних возбужденных электронных уровней молекулы с введением орбитального углового момента вдоль оси связи C—F и увеличением парамагнитной составляющей общего ядерного экранирования[85]. Последнее объяснение используется сейчас для интерпретации парамагнитного сдвига CF_2-групп, связанных с переходным металлом.

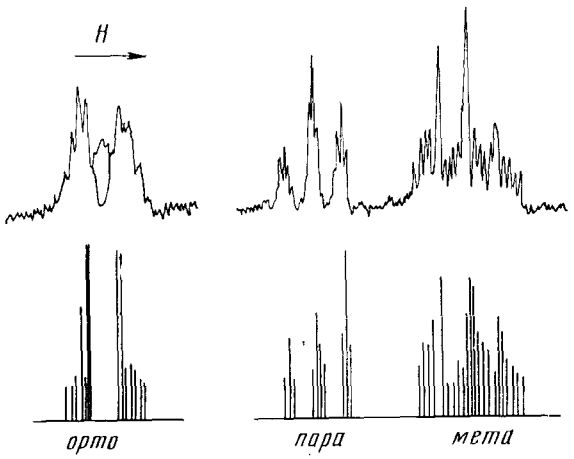


Рис. 6. Наблюдаемый и теоретический спектр ^{19}F *транс*-C_6F_5—$Pd(PEt_3)_2Cl$ (см.[83]).

Абсолютная величина разности экранирования мета- и пара-атомов фтора пентафторфенильной группы $|\Phi_m—\Phi_p|$ была предложена в качестве меры π-акцепторной способности *транс*-лиганда соответствующего соединения[83]. Этот критерий дает последовательность π-связывания ($CH_3<Cl<Br<I<NO_2<NCS<<CN<ONO_2$), которая соответствует обычному порядку увеличения *транс*-влияния лиганда по данным кинетических измерений[86]. Но появление нитратной группы в конце этого ряда не совпадает с результатами по *транс*-влиянию, и объяснений этому пока нет.

ТАБЛИЦА 19

Химические сдвиги ^{19}F для пентафторфенильных соединений металлов

Соединение	Φ_o	Φ_p	Φ	Ссылки на литературу
C_6F_6	163,9	163,9	163,9	83
C_6F_5Cl	141,0	156,6	161,5	87
C_6F_5I	119,1	152,4	159,6	87
$LiAl(C_6F_5)_3Br$	121,1	150,2	159,5	88
$(C_6F_5)_2$—$SnMe_2$	121,8	150,8	159,8	87
C_6F_5—$Pb(C_6H_5)_3$	117,1	152,6	159,6	87
C_6F_5—HgMe	121,9	153,5	160,1	84
$(C_6F_5)_2$—TlBr	119,3	158,2	167,0	89
$(C_6F_5)_2$—$TiCp_2$	115,6	158,7	163,7	87
C_6F_5—$Mn(CO)_5$	104,3	157,5	161,2	87
C_6F_5—$Fe(CO)_2Cp$	107,3	160,3	163,3	90
транс-C_6F_5—$Ni(PEt_3)_2Cl$	115,3	161,6	163,7	83
транс-C_6F_5—$Pd(PEt_3)_2Cl$	114,3	160,8	162,5	83
транс-C_6F_5—$Pt(PEt_3)_2Cl$	117,7	163,1	164,3	83
цис-C_6F_5—$Pt(PEt_3)_2Cl$	116,0	163,7	163,7	83

V. СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ

Прямое исследование ЯМР-спектров атомов металлов не пользуется таким вниманием химиков-металлооргаников, как другие области этого метода. Это связано скорее всего с тем, что характеристики спектров атомов металлов менее полезны, чем спектров протонов и фтора. Магнитные моменты уменьшаются, что приводит к более слабым сигналам. Интенсивность сигнала может кроме того уменьшаться вследствие малой распространенности исследуемого изотопа металла. Если спин металлического ядра $I > 1/2$, то происходит квадрупольная релаксация, что приводит к широким резонансным линиям. Положительным фактором является то, что наблюдаемый диапазон химических сдвигов увеличивается периодически с увеличением размера атома[91]. Наблюдаемый интервал химических сдвигов ^{59}Co на соединениях кобальта достигает 13 000 *м. д.*[92], что указывает на высокую чувствительность экранирования ядер металла к небольшим изменениям в химическом окружении атома. Больше всего работ посвящено спектроскопии на атомах ^{7}Li и ^{27}Al, и они будут рассмотрены несколько подробнее. Ядра других исследованных металлов будут обсуждены лишь вкратце.

1. Ядерный магнитный резонанс ^{7}Li

Интервал химических сдвигов, наблюдаемый для атома ^{7}Li в различном химическом окружении, составляет около 6 *м. д.*[93], причем такая небольшая величина в основном объясняется малыми размерами атома[91]. Несмотря на электрический квадрупольный момент ядра лития, резонансные линии ^{7}Li в растворе весьма узки, шириной порядка 2—

ТАБЛИЦА 20

Химические сдвиги ^{7}Li для литийорганических соединений

Соединение	Растворитель	Внешний стандарт	δ(*м. д.*)	Ширина линий, *гц*	Ссылки на литературу
Me—Li	Et_2O	Водный LiBr	—1,32	~0,5	94
Et—Li	Et_2O	Водный LiBr	—0,58	~0,5	94
Et—Li	Et_2O	70%-ный водный LiBr	—1,00	~2	95
Et—Li	C_6H_6	70%-ный водный LiBr	—1,00		95
Et—Li	Et_2O	70%-ный водный LiBr	—1,28	~2	95
Et—Li	C_6H_6	Водный $LiNO_3$	—1,28		96
n-Bu—Li		20%-ный водный LiCl	—1,74		97
трет.-Bu—Li	C_6H_6	Водный $LiNO_3$	—0,64		96
Аллил Li		20%-ный водный LiCl	+0,41		97
Фенил Li	Et_2O	Водный LiBr	—1,25		98
$LiBMe_4$	Et_2O	Водный LiBr	+1,30		99
$LiAlMe_4$	Et_2O	Водный LiBr	+1,63		99
$LiAlEt_4$	Et_2O	Водный LiBr	+1,47		99
$LiGaEt_4$	Et_2O	Водный LiBr	+1,73		99
$LiAlH_4$	Et_2O	70%-ный водный LiBr	+0,78		100
Флуоренил Li/OEt_2	Et_2O	20%-ный водный LiCl	+6,24		97
Флуоренил Li/ТГФ	C_6H_6	20%-ный водный LiCl	+3,00		97

3 *гц* и меньше. В табл. 20 приведены химические сдвиги литийорганических соединений. Различия в химических сдвигах, достигающие ±0,5 *м. д.* для отдельных соединений (например, этиллития), связаны с примене-

нием различных внешних стандартов. В качестве внешнего стандарта предпочтительны водные растворы LiBr, причем было показано[93], что в 62%-ном растворе сигнал ^{7}Li сдвинут на 1,1 *м. д.* в сильное поле по сравнению с 5%-ным раствором. Таким образом, при выборе внешнего стандарта следует учитывать, что химический сдвиг ^{7}Li в водных растворах LiBr зависит от концентрации.

Большой диамагнитный сдвиг ^{7}Li в комплексах флюорениллития с Льюисовыми основаниями использован в качестве аргумента в пользу структуры с катионом лития, расположенным прямо над плоскостью ароматического карбаниона[97]. Хотя этиллитий и *трет*-бутиллитий дают по одной линии спектра ^{7}Li, эквимолярной смеси этих соединений соответствуют три широкие линии, занимающие промежуточное положение по отношению к чистым соединениям[96]. Эти линии были приписаны соединениям типа $(EtLi)_n(трет\text{-}BuLi)_{m-n}$, которые пока не охарактеризованы точнее.

Больше всего работ по исследованию металлоорганических соединений с помощью ЯМР-спектроскопии на ^{7}Li приходится на долю Т. Л. Брауна с сотр. Эти исследования касаются определения механизмов и энергии обмена алкильными и фенильными группами между атомами лития и других металлов. Результаты спектроскопии ^{7}Li для этих систем приведены в табл. 21. Смесь метиллития и этиллития в эфире

ТАБЛИЦА 21

Изучение обмена органическими группами между атомами металлов с помощью ЯМР ^{7}Li

Система	Температура, °C	Спектр ^{7}Li	Ссылки на литературу
MeLi—EtLi	Комнатная	Одна линия	94
	—80	Четыре отдельных линии	
MeLi—$LiBMe_4$	—60	Одна линия	99
MeLi—$LiAlMe_4$	—60	Одна линия	99
EtLi—$LiAlEt_4$	—60	Одна линия	99
EtLi—$LiGaEt_4$	—60	Одна линия	99
Me_3Al—$LiAlMe_4$	34	Одна широкая линия на протонах	99
	—56	Две узкие линии на протонах	
$LiBMe_4$—$LiAlMe_4$	—60	Одна линия	99
$LiAlEt_4$—$LiGaEt_4$	—60	Одна линия	99
MeLi—Me_2Mg	Комнатная	Одна линия в сильном поле от MeLi	101
	—72	Мультиплет	
PhLi—PhMg	Комнатная	Одна линия в сильном поле от PhMg	102
	—58	Линия PhLi и линия Li_2MgPh_4	102
PhLi—Ph_2Zn	Комнатная	Одна линия в сильном поле от PhLi	102
	—58	Линия PhLi и линия Li_2ZnPh_4	
EtLi—PhLi	—80	Широкая линия со структурой	98
MeLi—Ph_2Mg	—70	Линия MeLi и пять других линий	98
PhLi—Me_2Mg	—70	Линия PhLi и пять других линий	98

при —80° дает четыре отдельных пика, что лучше всего можно объяснить присутствием тетрамеров[94]. Процесс, который при комнатной температуре приводит к одной линии, по-видимому, соответствует уравнению

$$Li_4R_4 \rightarrow 2\,Li_2R_2$$

Смеси метиллития с диметилмагнием или диметилцинком дают низкотемпературный мультиплет, интегрированием интенсивностей которого можно обнаружить присутствие комплексов 2 : 1 или 3 : 1 в зависимости от молярного соотношения соединений лития и магния или цинка[95]. В случае смесей фениллития с дифенилмагнием или дифенилцинком по спектру ^{7}Li можно обнаружить только образование комплекса 2 : 1 Li_2MPh_4 (M = Mg или Zn), а комплекс состава 3 : 1, по-видимому, не образуется[102].

2. Ядерный магнитный резонанс ^{27}Al

Химические сдвиги на ^{27}Al занимают область около 250 *м. д.*[103], то есть значительно больше, чем в случае ^{7}Li, что и следовало ожидать для более крупного атома металла. При этом сигналы ^{27}Al могут быть очень широкими, если атом алюминия находится в окружении с большим градиентом электрического поля. Наблюдались сигналы шириной до 10 000 *гц*, и это не предел. Большая работа по интерпретации ширины линий в спектрах ^{27}Al проведена Х. Е. Свифтом; ниже приводится обсуждение этих исследований.

ТАБЛИЦА 22

Химические сдвиги ^{27}Al и ширина линий для алюминийорганических соединений

Соединение	Растворитель	δ[a] *м. д.*	Ширина, *гц*	Ссылки на литературу
$AlMe_3$	Без растворителя	—156	440	103
$AlEt_3$	Без растворителя	—171	1556	103
$AlEt_3$	Циклогексан	—174	1000	104
$Al(i\text{-}Bu)_3$	Без растворителя	—220	6000	103
$Al(i\text{-}Bu)_2H$	Без растворителя	—162	9900	103
$Al(i\text{-}Bu)Cl_2$	Без растворителя	—86	4100	103
$AlEt_3 \cdot NEt_2$	Гексан	—165	1110	105
$AlEt_3 \cdot OEt_2$	Гексан	—178	1160	105
$AlEt_3 \cdot SEt_2$	Гексан	—221	1890	105

[a] Сдвиги по отношению к внешнему стандарту $Al(H_2O)_6^{3+}$ (подкисленному водному раствору $AlCl_3$).

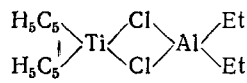
В табл. 22 перечислены химические сдвиги и приблизительная ширина линий для некоторых алюминийорганических соединений.

Видно, что, несмотря на незначительное количество данных в этой области, можно отличать различные алюминийорганические соединения AlR_3 по значениям химических сдвигов, так как экранирование ядра алюминия чувствительно к природе связанной с ним алкильной группы. Кроме того, видно, что при образовании комплексов триэтилалюминия с основаниями Льюиса химический сдвиг ^{27}Al становится все более парамагнитным в ряду доноров N-донор<O-донор<S-донор.

Проведено подробное исследование факторов, влияющих на ширину линий в спектрах ^{27}Al алюминийорганических соединений[106, 107]. Установлено, что механизм релаксации для ядра алюминия зависит от вязкости раствора. При малой вязкости доминирует взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля вблизи ядра. При этом ширина линии возрастает с увеличением диаметра молекулы, и удается получить удовлетворительную корреляцию между шириной линии и молярным объемом[108]. Отклонения

от этой линейной корреляции отнесены на счет значительных изменений в градиенте электрического поля вблизи атома алюминия в данном соединении, и по таким отклонениям можно оценить с помощью эмпирических величин градиент электрического поля.

Интересное исследование было проведено с помощью ^{27}Al на циглеровской каталитической системе, содержащей $AlEt_3$ и $(C_5H_5)_2TiCl_2$[104]. Для этой системы предложена[109] структура (X). Однако справедливость этой структуры вызывает сомнение, так как рассчитанная на ее основе ширина линии ^{27}Al (361 *гс*) сильно отличается от наблюдаемой (1,1 *гс*):



(X)

3. Ядерный магнитный резонанс других металлов

Наряду со сравнительно подробными исследованиями металлоорганических соединений с помощью ЯМР ^{7}Li и ^{27}Al проводились отдельные наблюдения резонанса на металлоорганических системах с другими металлами. Ниже кратко рассматриваются эти работы.

а. Спектроскопия ^{55}Mn. Исследовались химические сдвиги для ^{55}Mn ряда соединений типа $LMn(CO)_5$, где L — алкильная или ацильная группа, и было показано, что при различных L охватывается интервал химических сдвигов около 500 *м. д.* Родственные соединения, содержащие галоген при Mn, дают сигналы, сдвинутые в сильное поле приблизительно на 1000 *м. д.* Такие большие сдвиги связаны с наличием вакантных орбит на 3*d*-подоболочке марганца, что приводит к возникновению низколежащих возбужденных электронных состояний молекулы[110].

б. Спектроскопия ^{59}Co. Наблюдался спектр ^{59}Co кобальтициниевого иона $Co(Cp)^{+}_{2}$; химический сдвиг относительно $Co(CN)^{3-}_{6}$, рассчитанный на основании модели поля лигандов, прекрасно совпадает с полученной экспериментально величиной +2410 *м. д.*[111]. Поскольку в этом комплексе атом кобальта имеет электронную конфигурацию $3d^{10}$ (хотя бы формально), у него нет свободных *d*-орбит, и, следовательно, отсутствуют низко расположенные возбужденные электронные уровни, которые приводят к столь большому парамагнитному сдвигу у $Co(CN)^{3-}_{6}$.

в. Спектроскопия ^{119}Sn. Хантер и Ривс[10] сняли спектры ^{119}Sn для большого количества оловоорганических соединений, диапазон химических сдвигов которых охватывает около 500 *м. д.* Для соединений типа $(Alk)_3 \times$ $\times SnX$ наблюдается приблизительная линейная корреляция между химическим сдвигом ^{119}Sn и разностью электроотрицательностей Sn—X. Кроме того, удалось рассчитать константы равновесия образования пятикоординационных комплексов $Me_3SnX:D$ в электронодонорных органических растворителях по положению усредненной линии равновесной системы

$$MeSnX + :D \rightleftharpoons MeSnX:D$$

г. Спектроскопия ^{199}Hg. Химические сдвиги ^{199}Hg для диалкильных производных R_2Hg, где R-метил, этил, *n*-пропил и *i*-пропил, охватывают область 640 *м. д.*, причем сдвиг зависит от числа β-водородных атомов алкильной группы[112]. По отношению к гидратированному иону Hg^{2+} резонансные линии ^{199}Hg всех диалкилртутных соединений сдвинуты приблизительно на 2000 *м. д.* в слабое поле. Можно рассчитать парамагнитный вклад в сдвиг ^{199}Hg в Me_2Hg на основании модели «атом в молекуле» и получить хорошее согласие с экспериментальными данными[16].

VI. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ

Для исследования молекул наиболее широко используются три спектроскопических метода — ядерный магнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях. Так как в методе ЯМР применяется электромагнитное излучение с частотой на много порядков ниже (10^4—10^6), чем в двух других методах, возникают дополнительные возможности и области применения, недоступные двум другим методам. Многие молекулярные процессы протекают с кинетикой, определяемой частотами в интервале 10—10^9 сек.$^{-1}$, поэтому они охватывают диапазон от частот меньших, чем применяют в ЯМР, до частот больших, чем частоты ЯМР. В последнем случае частота, характерная для методики наблюдения, не достаточно велика, чтобы «остановить» движение, и полученный спектр отображает среднее из всех статистических вкладов в динамический процесс. Напротив, частоты ИК-излучения в области 10^{12} — 10^{14} сек.$^{-1}$ достаточно велики, чтобы «остановить» любое молекулярное движение.

При изучении обмена методом ЯМР скорости обмена характеризуются как быстрые или медленные по отношению к разности частот для двух различных химических окружений, в которых может находиться

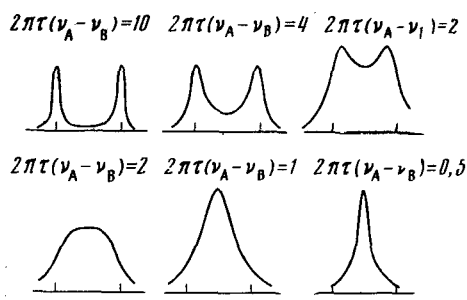


Рис. 7. Схематическое представление изменений в спектре при изменении скорости переходов ядер, обменивающихся между двумя положениями равной заселенности с различным химическим окружением [3].

изучаемое ядро. В предельном случае отсутствия обмена или при медленном процессе спектр состоит из двух узких линий, характерных для двух различных химических окружений. В другом предельном случае быстрого обмена спектр состоит из одной узкой линии, химический сдвиг которой представляет собой средне-взвешенное из сдвигов для двух различных окружений с учетом относительных интенсивностей соответствующих линий при медленном обмене. Эти предельные случаи показаны на рис. 7. С ростом скорости обмена две линии, отвечающие предельному случаю медленного обмена, расширяются и сближаются, пока они не сольются в одну линию. Гутовски и Холм [113] исследовали расстояние между линиями как функцию скорости обмена и выразили свои результаты графически, так что для случая медленного обмена можно вычислить скорость обмена по разделению линий. Проведение исследований при разных температурах позволяет получить значения параметров активации изучаемых процессов обмена. Существуют общие обзоры по методам использования данных ЯМР-спектров в кинетике [4, 114].

1. Межмолекулярные процессы

а. Реакции обмена заместителями. Многие алкильные производные обычных металлов с σ-связями участвуют в обмене алкильными группами между различными атомами металла в растворе. Описание спектров ЯМР при обмене для некоторых характерных случаев сведено в табл. 23. Больше всего исследований методом ЯМР посвящено, по-видимому, триалкилам алюминия, так как при низких температурах у них наблюдаются интересные изменения в спектре. $AlMe_3$, который в твердом состоянии представляет собою димер с мостиком из метильных групп [115, 116] (структуры XI),

(XI)

при комнатной температуре в растворе [117] имеет в спектре протонного резонанса одну узкую линию, которая при —75° расщепляется на две линии с относительными интенсивностями 2 : 1. Это подтверждает проведенные ранее криоскопические исследования, которые показали, что

ТАБЛИЦА 23

Обмен метильных групп в метильных производных металлов

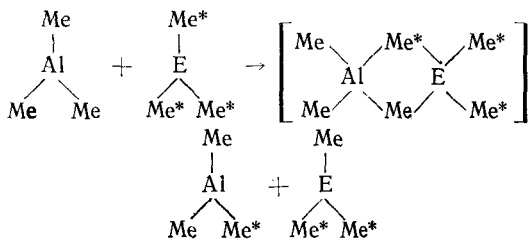
Соединение	Температура, °C	Описание протонного спектра	Ссылки на литературу
$(AlMe_3)_2$	25	Одна линия	117
	—75	Две линии; интенсивности 2:1	117
$(AlMe_3)_2+GaMe_3$	30	Одна линия	119
$(AlMe_3)_2+InMe_3$	30	Одна линия	119
$(AlMe_3)_2+CdMe_2$	25	Одна линия	120
$GaMe_3+InMe_3$	—65	Одна линия	119
$TlMe_3$	25	Одна линия	121
	—65	Две линии (взаимодействие с ядром Tl, имеющим $I=1/2$)	121
$ZnMe_2+CdMe_2$	25	Одна линия; при низкой концентрации растворенного вещества (0,1 *M*) наблюдаются две линии	120
$HgMe_2+ZnMe_2$	25	Две линии	120
$HgMe_2+CdMe_2$	25	Две линии	120

в растворе триметилалюминий также димерен. Однако спектр, полученный при комнатной температуре, указывает на быстрый обмен между мостиковыми и концевыми метильными группами. Маллер и Причард [117], а также Рами, О'Брайен, Хасегава и Боркерт [118], которые более подробно исследовали эту систему, объясняли этот процесс внутримолекулярным обменом. Однако Вильямс и Браун [119] при изучении обмена метильными группами в реакциях

$$Al_2Me_6 + GaMe_3^* \rightarrow Al_2Me_5Me^* + GaMe_2^*Me$$

$$Al_2Me_6 + InMe_3^* \rightarrow Al_2Me_5Me^* + InMe_2^*Me$$

получили одинаковые значения энергии активации (по Аррениусу), которые совпадают также с соответствующей величиной для обмена концевых и мостиковых метилов в Al_2Me_6. С помощью подробного исследования температурной и концентрационной зависимостей протонных спектров в этих системах удалось показать, что во всех трех случаях процессом, лимитирующим скорость, является диссоциация димеров Al_2Me_6 на мономерные единицы, заключенные в «клетку» растворителя. Мономерные единицы в клетке находятся в равновесии с мономерами, разделенными растворителем, которые могут быстро реагировать по схеме:



в результате чего происходит обмен метильными группами. Поскольку смесь $GaMe_3$ и $InMe_3$ дает при —65° один протонный сигнал[119], предположение о быстром обмене с $AlMe_3$ представляется закономерным, и, действительно, наличие вакантной орбиты у каждого из мономеров должно облегчить ход этой реакции.

ЯМР был использован в качестве аналитического метода для определения констант равновесия реакций

$$R_2Mg + R_2'Hg \rightleftharpoons R_2Hg + R_2'Mg$$

где R и R′ — различные алкильные и арильные заместители[122]. Скорость обмена достаточно мала, чтобы при комнатной температуре наблюдались отдельные сигналы и для магнийорганических соединений, и для ртутных производных.

В соответствующих условиях происходит обмен между диалкилами цинка, кадмия и ртути, и все эти реакции изучались методом ЯМР. Смесь $ZnMe_2$ и $CdMe_2$ при комнатной температуре дает один сигнал, что указывает на быстрый обмен.

Смесь $ZnMe_2$ и $CdMe_2$ с $HgMe_2$ дает две линии в протонном спектре[120]. По-видимому, в отличие от диметильных производных цинка и кадмия, $HgMe_2$ не очень легко вступает в обмен метильными группами. Однако было показано, что в присутствии малых количеств $AlCl_3$ или $AlCl_2Me$ происходит быстрый обмен метильными группами между атомами ртути[123]. Доказательством такого обмена является исчезновение при добавлении $AlCl_3$ сателлитных линий от взаимодействия с ^{199}Hg в метильных группах, связанных с изотопом ^{199}Hg ($I = {}^1/_2$, содержание в природной ртути 17%). Одновременно наблюдается уширение центральной линии метильных групп, связанных с изотопами ртути, для которых $I = 0$. Это подтверждает заключение, что сателлиты исчезли вследствие обмена метильными группами между атомами ^{199}Hg и другими атомами Hg.

В этой связи следует упомянуть протонные спектры MeHgCl, MeHgBr и MeHgI. В то время как для хлорида и бромида наблюдаются сателлиты от ^{199}Hg, у иодида сателлитные пики либо расширены [124], либо вообще не наблюдаются [125], что было истолковано, как наличие обмена метильными группами в иодиде. Однако этот процесс должен был бы приводить к заметному уширению центрального пика [123], что не отмечалось. Таким образом, исчезновение сателлитов в спектре MeHgI нельзя объяснить обменом метильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Р. Итон, В. Д. Филлипс, Ж. структ. химии, **9**, 153 (1968).
2. M. L. Maddox, S. L. Stafford, H. D. Kaetz, Application of Nuclear Magnetic Resonance to the Study of Organometallic Compounds, в книге Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 3, F. G. A. Stone and R. West, Eds., Academic Press, N. Y., 1965.
3. Д. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстейн, Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
4. Д. Эмсли, Д. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия высокого разрешения. «Мир», М., т. 1, 1968, т. 2, 1969.
5. G. V. D. Tiers, J. Phys. Chem., **62**, 1161 (1958).
6. G. V. D. Tiers, G. Filipovitch, Там же, **63**, 761 (1959).
7. E. R. Andrew, Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge University Press, London, 1955.
8. B. L. Shaw, A. G. Smithies, J. Chem. Soc., (A), **1967**, 1047.
9. H. Schmidbaur, W. Findeiss, Chem. Ber., **99**, 2187 (1966).
10. B. K. Hunter, L. W. Reeves, Canad. J. Chem., **46**, 1399 (1968).
11. G. Klose, Ann. Physik, **8**, 220 (1961).
12. H. P. Fritz, K. E. Schwarzhans, J. Organometal. Chem., **5**, 283 (1966).
13. G. W. Smith, J. Chem. Phys., **39**, 2031 (1963).
14. G. Klose, Naturforsch., **16a**, 528 (1961).
15. C. R. Kistner, J. H. Hutchinson, J. R. Doyle, J. C. Storlie, Inorg. Chem., **2**, 1255 (1963).
16. W. G. Schneider, A. D. Buckingham, Disc. Faraday Soc., **34**, 147 (1962).
17. M. Karplus, D. H. Anderson, T. C. Farrar, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **27**, 597 (1957).
18. J. P. Oliver, C. A. Wilkie, J. Am. Chem. Soc., **89**, 163 (1967).
19. C. R. McCoy, A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1219 (1963).
20. M. P. Brown, D. E. Webster, J. Phys. Chem., **64**, 698 (1960).
21. D. F. Van de Vondel, J. Organometal. Chem., **3**, 400 (1965).
22. G. D. Shier, R. S. Drago, Там же, **5**, 330 (1966).
23. G. D. Shier, R. S. Drago, Там же, **6**, 359 (1966).
24. R. S. Nyholm, Proc. Chem. Soc., **1961**, 273.
25. T. F. Bolles, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5730 (1966).
26. J. R. Holmes, H. D. Kaesz, Там же, **83**, 3903 (1961).
27. B. P. Dailey, J. N. Shoolery, Там же, **77**, 3977 (1955).
28. G. S. Brownstein, B. C. Smith, G. Ehrlich, A. W. Laubengayer, Там же, **81**, 3826 (1959).
29. P. T. Narasimhan, M. T. Rogers, Там же, **82**, 5983 (1960).
30. H. Speisecke, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., **35**, 722 (1961).
31. J. G. Karabatsos, J. D. Graham, F. M. Vane, J. Am. Chem. Soc., **84**, 37 (1962).
32. S. L. Stafford, J. D. Baldeschwieler, Там же, **83**, 4473 (1961).
33. V. Breuninger, H. Dreeskamp, G. Pfisterer, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **70**, 613 (1966).
34. P. T. Narasimhan, M. T. Rogers, J. Chem. Phys., **34**, 1049 (1961).
35. P. T. Narasimhan, M. T. Rogers, Там же, **31**, 1430 (1959).
36. G. Klose, Ann. Physik, **10**, 391 (1963).
37. J. C. Maire, F. Hemmert, Bull. soc. chim. France, **1963**, 2785.
38. D. Seyferth, H. D. Simmons, J. Organometal. Chem., **6**, 306 (1966).
39. W. Kitching, V. G. Kumar Das, P. R. Wells, Chem. Communs, **1967**, 356.
40. T. Schaefer, Canad. J. Chem., **40**, 1 (1962).
41. J. C. Masson, P. Cadiot, Bull. soc. chim. France, 1965, 3518.
42. J. A. Osborne, F. H. Jardine, J. E. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (A), **1966**, 1711.
43. R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., **86**, 217 (1964).
44. P. D. Kaplan, M. Orchin, Inorg. Chem., **4**, 1393 (1965).

45. R. Cramer, Там же, **4**, 445 (1965).
46. E. O. Fischer, K. Ofele, Angew. Chem., **74**, 76 (1962).
47. J. T. Mague, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (A), **1966**, 1736.
48. R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5377 (1967).
49. R. Cramer, Там же, **87**, 4717 (1965).
50. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1956**, 3753.
51. G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **87**, 131 (1965).
52. R. Pettit, G. E. Emerson, Diene-Iron Carbonyl Complexes and Related Species, в книге Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 1, F. G. A. Stone, R. West, eds. Academic Press, N. Y., 1964.
53. M. Avram, H. P. Fritz, H. Keller, G. Mateescu, J. F. W. McOmie, N. Sheppard, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron, **19**, 187 (1963).
54. M. Avram, H. P. Fritz, H. J. Keller, C. G. Kreiter, G. Mateescu, J. F. W. McOmie, N. Sheppard, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Letters, **1963**, 1611.
55. G. R. Luckhurst, Quart. Rev., **22**, 179 (1968).
56. C. S. Yannoni, G. P. Caesar, B. P. Dayley, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2833 (1967).
57. M. J. Bennet, F. A. Cotton, A. Davidson, J. W. Faller, S. J. Lippard, S. M. Morehouse, Там же, **88**, 4371 (1966).
58. T. S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., **3**, 104 (1956).
59. F. A. Cotton, A. Musco, G. Yagupsky, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6136 (1967).
60. C. M. Whitesides, J. S. Fleming, Там же, **89**, 2855 (1967).
61. H. P. Fritz, C. G. Kreiter, J. Organometal. Chem., **4**, 313 (1965).
62. W. McFarlane, S. O. Grim, Там же, **5**, 147 (1966).
63. R. B. King, A. Fronzaglia, Inorg. Chem., **5**, 1837 (1966).
64. E. O. Fischer, J. Müller, Naturforsch., **17b**, 776 (1962).
65. D. Jones, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1962**, 4458.
66. A. Davidson, L. Pratt, G. Wilkinson, Там же, **1962**, 3653.
67. E. O. Greaves, P. M. Maitlis, J. Organometal. Chem., **6**, 104 (1966).
68. R. Tsumura, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1901 (1965).
69. A. Saika, C. P. Slicher, J. Chem. Phys., **22**, 26 (1954).
70. E. Pitcher, A. D. Buckingham, F. G. A. Stone, Там же, **36**, 124 (1962).
71. P. M. Treichel, E. Pitcher, F. G. A. Stone, Inorg. Chem., **1**, 511 (1962).
72. J. B. Wilford, F. G. A. Stone, Там же, **4**, 93 (1965).
73. M. L. H. Green, A. N. Stear, Naturforsch., **20b**, 812 (1965).
74. J. B. Wilford, A. Forster, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., **1965**, 6519.
75. M. L. Mays, G. Wilkinson, Там же, **1965**, 6629.
76. J. B. Wilford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Organometal. Chem., **2**, 119 (1964).
77. A. J. Rest, D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., (A), **1967**, 66.
78. P. W. Jolly, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, Там же, **1965**, 5830.
79. H. C. Clark, W. S. Tsang, J. Am. Chem. Soc., **89**, 533 (1967).
80. H. C. Clark, J. H. Tsai, Inorg. Chem., **5**, 1407 (1966).
81. D. W. McBride, E. Dudek, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., **1964**, 1752.
82. G. W. Parshall, F. N. Jones, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5356 (1965).
83. F. J. Hopton, A. J. Rest, D. T. Rosevear, F. G. Stone, J. Chem. Soc., (A), **1966**, 1326.
84. N. Boden, J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliff, Mol. Phys., **8**, 133 (1944).
85. F. Hrůška, H. M. Hutton, T. Schaefer, Canad. J. Chem., **43**, 2392 (1965).
86. F. Basolo, R. G. Pearson, The Trans Effect in Metal Complexes, в кн. Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 4, F. A. Cotton Ed., Intersc., N. Y., 1964.
87. A. J. R. Bourn, D. G. Gillies, E. W. Randall, Proc. Chem. Soc., **1963**, 200.
88. R. S. Dickson, Chem. Communs, **1965**, 68.
89. D. E. Fenton, G. D. Gillies, A. G. Massey, E. W. Randall, Nature, **201**, 818 (1964).
90. R. B. King, M. B. Bisnette, J. Organometal. Chem., **2**, 38 (1964).
91. C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **40**, 1714 (1964).
92. W. G. Proctor, F. C. Yu, Phys. Rev., **81**, 20 (1951).
93. G. E. Maciel, J. Hancock, L. E. Lafferty, P. A. Mueller, W. K. Musker, Inorg. Chem., **5**, 554 (1966).
94. T. L. Brown, D. W. Dickerhoof, D. A. Bafus, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1371 (1962).
95. L. M. Seitz, T. L. Brown, Там же, **88**, 2174 (1966).
96. M. A. Weiner, R. West, Там же, **85**, 485 (1963).
97. J. A. Dixon, P. A. Gwinner, D. C. Lini, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1379 (1965).
98. L. M. Seitz, T. L. Brown, Там же, **89**, 1607 (1967).
99. K. C. Williams, T. L. Brown, Там же, 88, 4134 (1966).
100. T. L. Brown, R. L. Gerteis, D. A. Bafus, J. A. Ladd, Там же, **86**, 2135 (1964).

101. L. M. Seitz, T. L. Brown, Там же, **88**, 4140 (1966).
102. L. M. Seitz, T. L. Brown, Там же, **89**, 1602 (1967).
103. D. E. O'Reilly, J. Chem. Phys., **32**, 1007 (1960).
104. E. N. DiCarlo, H. E. Swift, J. Phys. Chem., **68**, 551 (1964).
105. H. E. Swift, C. P. Poole, J. F. Itzel, Там же, **68**, 2509 (1964).
106. C. P. Poole, H. E. Swift, J. F. Itzel, J. Chem. Phys., **42**, 2576 (1965).
107. C. P. Poole, H. E. Swift, J. F. Itzel, J. Phys. Chem., **69**, 3663 (1965).
108. L. Petrakis, H. E. Swift, Там же, **72**, 546 (1968).
109. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, J. Am. Chem. Soc., **80**, 755 (1958).
110. P. Calderazzo, E. A. C. Lucken, D. F. Williams, J. Chem. Soc., (A), **1962**, 154.
111. E. A. C. Lucken, K. Noack, D. F. Williams, Там же, **1967**, 148.
112. R. E. Dessy, T. J. Flautt, H. H. Jaffe, G. E. Reynolds, J. Chem. Phys., **30**, 1422 (1959).
113. H. S. Gutowsky, H. H. Holm, Там же, **25**, 1228 (1956).
114. L. W. Reeves, NMR Measurements of Reaction Velocities and Equilibrium Constants as a Function of Temperature, в кн. Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 3, V. Gold Ed., Academic Press, N. Y., 1965.
115. P. H. Lewis, R. E. Rundle, J. Chem. Phys., **21**, 986 (1953).
116. R. G. Vranka, E. L. Amma, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3121 (1968).
117. N. Muller, D. E. Pritchard, Там же, **82**, 248 (1960).
118. K. C. Ramey, J. F. O'Brien, I. Hasegawa, A. E. Borchert, J. Phys. Chem., **69**, 3418 (1965).
119. K. C. Williams, T. L. Brown, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5460 (1966).
120. C. R. McCoy, A. L. Allred, J. Am. Chem. Soc., **84**, 912 (1962).
121. J. P. Maher, D. F. Evans, Proc. Chem. Soc., **1961**, 208.
122. R. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen, T. Chivers, Там же, **88**, 460 (1966).
123. N. S. Ham, E. A. Jeffry, T. Mole, S. N. Stuart, Chem. Communs, **1967**, 254.
124. J. V. Hatton, W. G. Schneider, W. Siebrand, J. Chem. Phys., **39**, 1330 (1963).
125. M. D. Rausch, J. R. Van Wazer, Inogr. Chem., **3**, 761 (1964).

Университет Западного Онтарио, Лондон,
Онтарио, Канада