

УДК 547.402 : 535.34.083.2 : 538.56

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВ И ДИАРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Солодовников С. П.

Приведены данные по изучению ЭПР- и ЯМР-спектров парамагнитных металлоценов и диареновых комплексов переходных металлов. Анализ g -факторов, констант сверхтонкого и спин-спинового взаимодействий в спектрах ЭПР, а также парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР использован для установления электронной конфигурации комплексов. Описано проявление эффекта Яна — Теллера в спектрах ЭПР сэндвичевых соединений. Обсуждена схема уровней d -электронов в металлоценах и механизм спиновой делокализации.

Библиография — 67 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1674
II. Магнитные свойства и особенности ЭПР- и ЯМР-спектров парамагнитных сэндвичевых соединений	1676
III. Спектры ЯМР никелецена	1689
IV. Спектры ЭПР марганецена	1690
V. Эффект Яна — Теллера в сэндвичевых соединениях	1691
VI. Электронная структура металлоценов и механизм спиновой делокализации в них	1694

I. ВВЕДЕНИЕ

Природа связи в металлоценах и *бис*-ареновых комплексах металлов неизменно привлекает внимание как экспериментаторов, так и теоретиков. Начиная с 1951 г. — времени первого синтеза ферроцена, — было выполнено большое число теоретических работ, объясняющих стабильность и ароматичность ферроцена. Количественное сопоставление результатов теории со спектроскопическими данными служит объективной проверкой надежности постоянно совершенствующихся методов расчета.

Обзор посвящен результатам исследования парамагнитных сэндвичевых комплексов переходных металлов. Рассмотрение только парамагнитных комплексов несколько упрощает анализ электронной структуры, так как параметры спектров ЭПР и ЯМР в этом случае определяются распределением одного или нескольких неспаренных электронов, а не всех электронов молекулы.

Жаффе [1] первым указал на особенность природы химической связи в металлоценах, состоящую в том, что эта многоэлектронная связь осуществляется молекулярными π -орбиталями циклопентадиенильных колец и орбиталями центрального иона металла. Количественная теория химической связи сэндвичевых соединений была в дальнейшем развита группой авторов [2—6]. Обзор ранних теорий можно найти в монографии [7]. Основу этих теорий составляет рассмотрение симметрии молекулярных орбиталей лиганда и орбиталей металла. Молекулярные орбитали каждого циклопентадиенильного кольца образованы пятью атомными $2p_z$ -орбиталями, которые распадаются на три группы, отличающиеся по своей симметрии по отношению к операции вращения относительно оси, перпендикулярной плоскости пятичленного кольца и проходящей через его центр. В порядке увеличения энергии указанные орбитали имеют обозначения a_1 , e_1 и e_2 , связанные со свойствами симметрии. Одиночная a_1 -орбиталь не имеет узловых плоскостей, перпендикулярных плоскости кольца, в то время как e_1 — вырожденные орби-

тали — имеют одну узловую плоскость в случае e , и две узловые плоскости в случае e . Линейные комбинации этих локализованных молекулярных орбиталей дают набор молекулярных орбиталей a_{1g} , a_{2u} , e_{1g} , e_{1u} , e_{2g} и e_{2u} , объединяющих оба цикlopентаденильных кольца. Данные орбитали принадлежат к точечной группе симметрии D_{5d} , к которой принадлежит ферроцен и другие металлоцены, имеющие структуру пентагональной антипризмы. Как и раньше, символы e и a относятся к вырожденным и невырожденным состояниям. Индексы 1 и 2 определяют

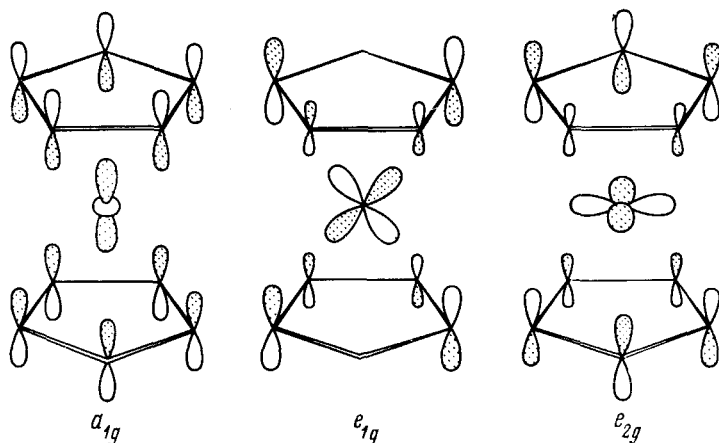


Рис. 1. Схематическое изображение валентных $3d$ -орбиталей металла и молекулярных орбиталей цикlopентаденила, вступающих в линейную комбинацию по признакам симметрии

количество узловых плоскостей у орбиталей e -типа. Дополнительные индексы g и u указывают на свойства симметрии новых орбиталей в отношении инверсии относительно центра молекулы, т. е. относительно атома металла. Такая трансформация оставляет знак орбиталей либо неизменным (g), либо меняет его (u).

Орбитали металла $3d$, $4s$ и $4p$ могут быть также классифицированы в точечной группе симметрии D_{5d} с помощью представлений $a_{1g}(3d_z^2)$, $a_{1g}(4s)$, $a_{2u}(4p_z)$, $e_{1g}(3d_{xz}, 3d_{yz})$, $e_{2g}(3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2})$ и $e_{1u}(4p_x, 4p_y)$.

Классификация орбиталей кольца и металла по их симметрии позволяет определить те комбинации, которые дают вклад в связывающие состояния. Вклад в общее перекрывание могут дать только те орбитали колец и металла, которые принадлежат к одному и тому же представлению. Только такие комбинации будут приводить к образованию связи металл — кольцо. Все остальные комбинации будут ортогональны. Соответствующей симметрией обладают следующие орбитали цикlopентаденильных (Cp) колец и орбитали металла M: $a_{1g}(\text{Cp})—4s(\text{M})$; $a_{1g}(\text{Cp})—3d_z^2(\text{M})$; $e_{1g}(\text{Cp})—3d_{xz, yz}(\text{M})$; $e_{2g}(\text{Cp})—3d_{xy, x^2-y^2}(\text{M})$; $e_{1u}(\text{Cp})—4p_x(\text{M})$; $a_{2u}(\text{Cp})—4p_z(\text{M})$. Электронная конфигурация комплекса может быть представлена следующим образом: $[a_{1g}(\text{Cp})]^2$, $[a_{2u}(\text{Cp})]^2$, $[e_{1u}(\text{Cp})]^4$, $[3d_z^2(\text{M})]^2$, $[3d_{xy}(\text{M})]^2$, $[3d_{x^2-y^2}(\text{M})]^2$, $[e_{1g}(\text{Cp})—3d_{xz}(\text{M})]^2$, $[e_{1g}(\text{Cp})—3d_{yz}(\text{M})]^2$. (Отметим, что уровни энергии электронов цикlopентаденильных колец лежат ниже уровней электронов металла.) Так как несколько таких комбинаций разрешены симметрией, то определение относительного вклада каждой из комбинаций в энергию связи металл — кольцо требует вычисления интегралов перекрывания и определения относительных энергий комбинирующих состояний.

Основными результатами теоретического расчета являются расположение энергетических уровней и распределение электронной плотности. В парамагнитных комплексах внешняя орбиталь заполнена наполовину. Магнитные свойства комплекса будут зависеть от того, занимает ли неспаренный электрон d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -орбитали (проекция орбитального момен-

та $M_z = \pm 2$), d_{xz} -, d_{yz} -орбитали ($M_z = \pm 1$) или d_{z^2} -орбиталь ($M_z = 0$). Наличие вырождения d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ - и d_{xz} -, d_{yz} -орбиталей должно проявляться в соответствующих отклонениях g -фактора комплекса от чисто спинового значения. Когда ядро атома переходного металла или ядра атомов лигандов имеют магнитные моменты, величины сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР или величины парамагнитного сдвига в спектрах

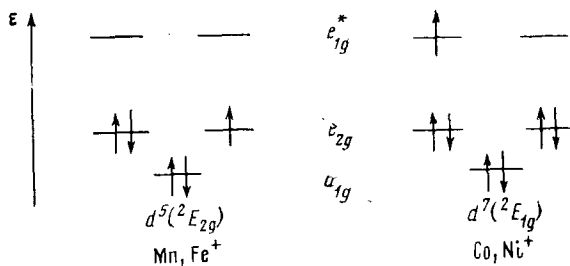


Рис. 2. Энергетические уровни d -электронов в металло-ценах

ЯМР могут служить мерой плотности неспаренного электрона на соответствующих атомах. На рис. 1 схематически показано образование молекулярных орбиталей с помощью линейной комбинации $3d$ -орбиталей металла и $2p_z$ -орбиталей атомов углерода цикlopентадиенильных колец. На рис. 2 представлена диаграмма верхних уровней цикlopентадиенильных комплексов Mn , Fe^{+} , Co , Ni^{+} .

II. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ЭПР- и ЯМР-СПЕКТРОВ ПАРАМАГНИТНЫХ СЭНДВИЧЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение магнитной восприимчивости дает возможность измерить величину эффективного магнитного момента молекулы, получить сведения о числе неспаренных электронов, а по отклонению эффективного магнитного момента от величины чисто спинового магнитного момента судить о свойствах основного состояния, о доле орбитального магнетизма в измеряемой магнитной восприимчивости. В табл. 1 представлены магнитные моменты металлоценов, а в табл. 2 — бис-ареновых комплексов.

Изменение степени окисления атома металла приводит к превращению диамагнитных комплексов в парамагнитные и тем самым делает возможным применение метода ЭПР для изучения электронной структуры сэндвичевых соединений.

Общее обсуждение магнитных и магниторезонансных свойств сэндвичевых соединений проведено в работе [8]. Особенности этих соединений целиком определяются природой центрального атома металла. В случае орбитального вырождения (неспаренный электрон занимает орбиталь e -типа) эффективный магнитный момент и g -фактор определяются спин-орбитальным взаимодействием, наличием низкосимметричного искажения системы, а также статическим и динамическими эффектами Яна — Теллера. Естественно, что вклад каждого из указанных взаимодействий в величину расщепления вырожденных уровней различен и зависит от природы металла.

Для комплексов, в которых неспаренные электроны расположены на вырожденных орбиталях, наблюдаются большие отклонения g -фактора от величины g для свободного электрона. Малое расщепление вырожденных уровней приводит к появлению коротких времен спин-решеточной релаксации; для наблюдения ЭПР в таких комплексах требуются низкие температуры (4—20 K).

Наличие у молекулы более одного неспаренного электрона приводит к появлению расщепления уровней в нулевом внешнем магнитном поле вследствие взаимодействия между неспаренными электронами. Это рас-

ТАБЛИЦА 1

Экспериментальные ($\mu_{\text{эфф}}$) и чисто спиновые (μ) значения магнитных моментов металлоценов [8]

Металлоцен	$\mu_{\text{эфф}}$, μ_B	S	μ , μ_B
Ванадоцен	3,84	3/2	3,87
Хромоцен	3,20	1	2,83
Катион феррициния	2,61	1/2	1,73
Марганоцен	5,71	5/2	5,91
Кобальтицен	1,76	1/2	1,73
Никелецен	2,86	1	2,83

ТАБЛИЦА 2

Магнитные моменты *бис*-ареновых комплексов металлов [24]

Комплекс	$\mu_{\text{эфф}}$ *, μ_B	S
Дибензолванадий	1,68	1/2
Катион димезитилванадия	2,80	1
Катион дибензолхрома	1,77	1/2
Катион дигексаметилбензолжелеза	1,89	1/2
Дигексаметилбензолжелезо	3,08	1
Дикатион дигексаметилбензолкобальта	1,73	1/2
Катион дигексаметилбензолкобальта	2,95	1
Дигексаметилбензолкобальт	1,86	1/2
Дикатион дигексаметилбензолникеля	3,00	1

* Значения чисто спинового момента μ равны 1,73 и 2,83 при $S=1/2$ и $S=1$ соответственно.

щепление иногда служит дополнительным затруднением для наблюдения ЭПР. Так как величина расщепления в нулевом магнитном поле может значительно превосходить энергию достижимых радиочастотных квантов, то наблюдение ЭПР оказывается невозможным. В тех случаях, когда применение ЭПР невозможно, особенно ценно бывает использование метода ЯМР, для которого нет указанных выше ограничений. В спектрах ЯМР-комплексов, обладающих короткими временами электронной спин-решеточной релаксации, наблюдаются относительно узкие для парамагнитных образцов линии. В случае систем с большим расщеплением уровней в нулевом магнитном поле ЯМР оказывается единственным возможным радиоспектроскопическим методом исследования.

Важными источниками информации о распределении плотности неспаренного электрона являются сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР, величина расщепления сигнала в нулевом магнитном поле и парамагнитный сдвиг линий ЯМР. В спектрах ЭПР металлоценов и *бис*-ареновых комплексов наблюдается сверхтонкая структура, зависящая от природы металла и обусловленная взаимодействием неспаренного электрона с магнитными моментами ядер металла и протонов лигандов. Анализ СТС в твердой фазе (в монокристаллах или в застеклованных растворах) позволяет определить значения тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ), а также константу изотропного СТВ, которая входит в величину так называемого контактного парамагнитного сдвига линии ЯМР.

При условии быстрой электронной спин-решеточной релаксации контактный сдвиг $\Delta\nu$ (Гц) линии ЯМР описывается выражением

$$\Delta\nu/\nu_0 = -Ag_{\text{ср}}\beta_e S(S+1)/g_N\beta_N(3kT)$$

где A — константа изотропного СТВ неспаренного электрона с соответствующим ядром, $g_{\text{ср}} = 1/3(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$, β_e , β_N — электронный и ядерный магнетоны, g_N — ядерный фактор спектроскопического расщепления, S — спин парамагнитного комплекса, k — постоянная Больцмана, T —

температура в шкале Кельвина. Как видно из этой формулы, температурная зависимость величины контактного сдвига соответствует закону Кюри. Отсюда следует, что только при выполнении этого закона из угла наклона графика зависимости $\Delta\nu$ от $1/T$ можно вычислять величину A .

Выражение для константы A имеет вид:

$$A = \frac{8\pi}{6S} g_e \beta_e g_N \beta_N |\psi(0)|^2$$

где $|\psi(0)|$ — значение молекулярной волновой функции неспаренного электрона в месте расположения ядра. Таким образом, величина контактного сдвига потенциально несет ту же информацию о распределении плотности неспаренного электрона в парамагнитном комплексе, что и константа изотропного СТВ, полученная из спектров ЭПР. Изучение контактных сдвигов линий ЯМР представляет особую ценность в связи с тем, что помимо определения величины константы A оно дает и ее знак. Это в свою очередь позволяет определить знак спиновой плотности на соответствующем атоме. Определение величин и знаков спиновой плотности позволяет делать выводы о механизме делокализации неспаренного электрона в комплексах.

При значительной анизотропии g -фактора помимо контактного сдвига в наблюдаемый на опыте парамагнитный сдвиг вносит вклад псевдоконтактный сдвиг [9], возникающий за счет диполь-дипольного взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом соответствующего ядра, расположенного на расстоянии r . Вид выражений, описывающих вклад псевдоконтактного сдвига, зависит от соотношения времени корреляции вращательной подвижности τ_2 (τ_2 — время поворота комплекса на 1 радиан) и характеристического времени, определяемого величиной анизотропии g -фактора, а также зависит от времени электронной спин-решеточной релаксации T_1 [10].

Различают два случая:

- а) $1/\tau_2 \ll |g_{\parallel} - g_{\perp}| \beta H / \hbar$, $T_1 \ll \tau_2$, $\Delta\nu/\nu_0 = \Gamma (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)/3$;
- б) $1/\tau_2 \gg |g_{\parallel} - g_{\perp}| \beta H / \hbar$, $T_1 \ll \tau_2$, $\Delta\nu/\nu_0 = \Gamma (3g_{\parallel} + 4g_{\perp})(g_{\parallel} - g_{\perp})/15$,

где Γ — так называемый геометрический фактор, учитывающий взаимное расположение неспаренного электрона и ядра:

$$\Gamma = - \frac{\beta^2 S(S+1)}{3kT} \left(\frac{3 \cos^2 \varphi - 1}{r^3} \right)$$

Спектроскопия протонного магнитного резонанса в последние годы дополнилась спектроскопией магнитного резонанса ^{13}C . Применение ЯМР ^{13}C значительно расширило возможности изучения парамагнитных комплексов и позволило построить карту распределения спиновой плотности, включающую все атомы комплекса. Анализ распределения спиновой плотности позволяет оценить долю участия орбиталей атома металла и лигандов в молекулярной орбитали неспаренного электрона, что существенно для понимания природы связи в сэндвичевых металлокомплексах.

1. Спектры ЭПР и ЯМР сэндвичевых соединений железа

Первые спектры ЭПР катиона феррициния были получены лишь в 1969 г. [11] значительно позже, чем спектры ЭПР сэндвичевых соединений других металлов. Трудности в исследовании спектров ЭПР феррициния и его производных связаны с малым временем спин-решеточной релаксации T_1 , что затрудняет измерения при температуре выше 77 К. При 20 К в диметилформамиде зарегистрированы спектры ЭПР катиона феррициния и его производных. На рис. 3 представлены спектры ЭПР для $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_3$, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5\text{I}_3$ и $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{FeI}_3$. В табл. 3 приведены величины g_{\parallel} , g_{\perp} , ширины линий ΔH_{\parallel} и ΔH_{\perp} , а также некоторые параметры, характеризующие электронное состояние катиона феррициния [12]. Ширина линии ΔH_{\perp} измерялась между пиками, а ΔH_{\parallel} на полувы-

Параметры * спектров ЭПР катиона феррициния и его производных [15]

Заместитель	g_{\parallel}	g_{\perp}	ΔH_{\parallel} , Гс	ΔH_{\perp} , Гс	K	X	δ , см ⁻¹
H	4,35	1,26	140	2500	0,76	1,23	270
CH ₃	4,17	1,47	160	1500	0,80	0,92	360
C ₆ H ₅	3,98	1,58	180	850	0,80	0,78	420
1,1'-ди-CH ₃	3,83	1,67	160	450	0,83	0,66	500
1,1-ди-C ₄ H ₉	3,88	1,68	230	600	0,86	0,65	500
C ₆ H ₅ CO	3,69	1,73	140	300	0,84	0,58	570
1,1'-ди-C ₆ H ₅	3,63	1,74	160	300	0,82	0,57	580
CH ₃ CO	3,62	1,76	130	220	0,85	0,54	610

* Обозначения: K — доля плотности неспаренного электрона на атоме железа; $X = -\xi/\delta$, где ξ — константа спин-орбитальной связи, δ — энергия расщепления e_{2g} -уровня в поле низкой симметрии.

соте сигнала, соответствующего g_{\parallel} . Из данных табл. 3 следует, что введение заместителей снижает значение ΔH_{\perp} более чем в десять раз.

Теория поля лигандов предсказывает порядок расположения уровней пяти вырожденных орбиталей иона переходного металла [8], представленный на схеме рис. 2. Этот порядок возникает в результате воздейст-

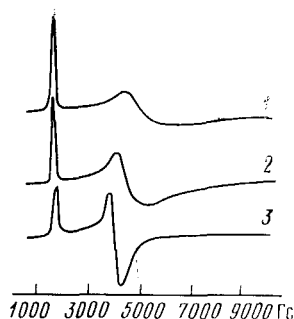


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЭПР катионов феррициния в диметилформамиде при 20 К: 1 — $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_3$, 2 — $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{I}_3$, 3 — $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{I}_3$ [15]

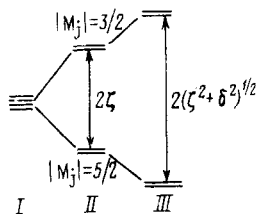


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма уровней 2E_g основного состояния $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$: I — в аксиальном поле лигандов, II — в аксиальном поле лигандов с наложением спин-орбитального взаимодействия (2ξ), III — в аксиальном поле с наложением спин-орбитального взаимодействия и низкосимметричного поля (δ)

вия поля цикlopентадиенильных колец на орбитали иона металла. Вследствие свойств симметрии орбитали $e_{1g}(3d_{\pm 1})$ и $e_{2g}(3d_{\pm 2})$ остаются вырожденными. Так как ферроцен диамагнитен, то он имеет низкоспиновую конфигурацию ${}^1A_{1g}(e_{2g})^4(a_{1g})^2$. Расстояние между e_{1g} - и a_{1g} -, e_{2g} -орбиталями достаточно велико и превышает энергию обменного взаимодействия, стабилизирующего высокоспиновую конфигурацию уровня d^6 .

Измерение магнитной восприимчивости катиона FeCr_2^+ показывает, что катион имеет низкоспиновую конфигурацию d^5 и что магнитный момент значительно отклоняется от чисто спинового значения [8]. В качестве основного состояния Fe_2Cr_2^+ было предложено орбитально-вырожденное состояние ${}^2E_g(a_{1g})^2(e_{2g})^3$ [13, 14].

Теоретическое рассмотрение системы из пяти d -электронов проведено в работе [15] путем замены ее одной электронной «дыркой», имеющей электронную конфигурацию ${}^2E_g(e_{2g})$. В аксиальном поле лигандов H_0 эта конфигурация четырежды вырождена — по спиновым функциям α и β и дважды — по орбитальным e_{+2} и e_{-2} . Из соображений аксиальной

симметрии в качестве базисных волновых функций были выбраны функции оператора проекции орбитального момента L_z , где в качестве оси z выбрана ось молекулы, перпендикулярная плоскости колец лигандов. Воздействие спин-орбитального взаимодействия \hat{H}_{so} расщепляет четырежды вырожденный уровень на два дважды вырожденных уровня: $\{e_{+2}\alpha, e_{-2}\beta\}$ с $|M_j|=5/2$ и $\{e_{-2}\alpha, e_{+2}\beta\}$ с $|M_j|=3/2$. Энергия этих состояний различается на величину 2ξ , где ξ — параметр спин-орбитальной связи. Для электронной «дырки» величина ξ отрицательна, и дублет с $|M_j|=5/2$ относится к основному состоянию неспаренного электрона. Этот дублет расположен на несколько сот см^{-1} ниже дублета с $|M_j|=3/2$.

$$g_{\parallel} = 2\langle e_{+2}\alpha | l_z + 2S_z | e_{+2}\alpha \rangle = 2 + 4K$$

$$g_{\perp} = 2\langle e_{+2}\alpha | l_x + 2S_x | e_{-2}\beta \rangle = 0$$

$$K = \frac{1}{2} \langle e_{+2} | l_z | e_{+2} \rangle$$

Результат $g_{\perp}=0$ означает, что в первом приближении уровни, которым отвечает основной дублет, не расщепляются магнитным полем, параллельным осям x и y . С другой стороны, вероятность ЭПР-переходов в случае, когда магнитное поле параллельно оси z , равна $\langle e_{+2}\alpha | S_x | e_{-2}\beta \rangle = 0$. Отсюда следует, что спектр ЭПР катиона феррициния не должен был бы наблюдаться. На основании полученных результатов автор [15] делает вывод о том, что симметрия катиона FeCr^+ ниже аксиальной, и этим объясняется наличие сигнала ЭПР.

Понижение симметрии катиона FeCr_2^+ могут вызывать молекулы растворителя, анион или искажение, вызванное эффектом Яна — Теллера; в замещенных FeCr_2^+ понижение симметрии может быть вызвано влиянием заместителя.

Полный гамильтониан \hat{H} , описывающий поведение неспаренного электрона, может быть представлен в виде суммы эффективного одноэлектронного гамильтониана \hat{H}_0 , соответствующего аксиальной симметрии комплекса, и членов \hat{H}_{so} и \hat{H}_1 , связанных соответственно со спин-орбитальным взаимодействием и взаимодействием с полем низкой симметрии. Последнее взаимодействие приводит к снятию вырождения и к расщеплению уровня e_{2g} на два — $e_{x^2-y^2}$ и e_{xy} , с расстоянием между ними $\sim 2\delta$. Можно ожидать, что \hat{H}_1 и \hat{H}_{so} являются величинами одного порядка, и для определения величины расщепления необходимо решить секулярное уравнение. В результате решения секулярного детерминанта получаются два дважды вырожденных уровня, расположение которых показано на рис. 4.

$$\Psi_1 = (\cos \varphi \cdot e_{x^2-y^2} + i \sin \varphi \cdot e_{xy}) \alpha$$

$$\Psi_2 = (\cos \varphi \cdot e_{x^2-y^2} - i \sin \varphi \cdot e_{xy}) \beta$$

где $\text{tg } \varphi = (1 + 1/X^2)^{1/2} - 1/X$ и $X = (-\xi/\delta)$.

Энергия нижнего дублетного уровня, соответствующая этим функциям, равна $-(\xi^2 + \delta^2)^{1/2}$, а энергия верхнего дублета равна $+(\xi^2 + \delta^2)^{1/2}$. С использованием этих волновых функций были вычислены новые значения g -факторов [15]:

$$g_z = 2\langle \Psi_1 | l_z + 2S_z | \Psi_1 \rangle = 2 + \frac{4KX}{(1 + X^2)^{1/2}}$$

$$g_x = g_y = 2\langle \Psi_1 | l_x + 2S_x | \Psi_2 \rangle = \frac{2}{(1 + X^2)^{1/2}}$$

Из двух уравнений для g_z и $g_x = g_y$ могут быть определены параметры K и X .

Орбиталь $|e_{+2}\rangle$ представляет собой линейную комбинацию $3d$ -орбитали атома железа и π -орбитали лигандов L_{π} , которая является линейной комбинацией $2p_z$ -орбиталей атомов углерода циклопентадиенильных

$$|e_{+2}\rangle = C_1|3d_{+2}\rangle + C_2|L_{\pi}\rangle$$

Подстановка в уравнение для K дает следующее выражение:

$$K = \frac{1}{2}\langle e_{+2}|l_z|e_{+2}\rangle = \\ = C_1^2 + C_1C_2\langle 3d_{+2}|l_z|L_{\pi}\rangle + \frac{1}{2}C_2^2\langle L_{\pi}|l_z|L_{\pi}\rangle$$

В качестве исходного приближения было принято, что орбитальный момент, связанный с электронами лигандов, в значительной степени погашен [15], по этой причине значения двух последних интегралов были приняты равными нулю. Отсюда следует, что $K = C_1^2$. Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что средняя величина $K = 0,82$, а величина $C_1 = 0,91$. Это показывает, что основной вклад в e_{2g} -орбиталь комплекса вносит $3d$ -орбиталь атома железа и неспаренный электрон локализован в основном на атоме железа. Расчеты молекулярных орбиталей, проведенные для ферроцена, предсказывают тот же результат. Для C_1 были найдены значения в пределах $0,85-0,91$ [2-4].

Из параметра X могут быть определены величины расщепления энергетических уровней в поле низкой симметрии \hat{H}_1 . Так как $\delta = -\xi/X$ и $\xi = C_1^2\xi_0$, где $\xi_0 = 400 \text{ см}^{-1}$ — константа спин-орбитальной связи в катионе Fe^{3+} , $C_1 = 0,82$. Полученные результаты показывают, что уже в незамещенном катионе ферриция нарушена аксиальная симметрия. Значительная величина $\delta = 270 \text{ см}^{-1}$ приводит к выводу, что причина нарушения симметрии связана с внешними факторами [15].

Близость энергий состояний с $[M_j] = 3/2$ и $[M_j] = 5/2$ объясняет короткое время спин-решеточной релаксации основного состояния. Разность энергий $\Delta E = 2(\xi^2 + \delta^2)^{1/2}$ состояний с $[M_j] = 5/2$ и $3/2$ равна 860 см^{-1} в FeCr_2^+ , 1200 см^{-1} в $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$ и 1390 см^{-1} в $(\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$. Порядок этих величин объясняет, почему ЭПР-сигнал FeCr_2^+ слишком широк, чтобы его можно было наблюдать при 77 K , в то время как ЭПР-спектр комплексов с большой величиной ΔE может наблюдаться при этой температуре.

Магнитный момент катиона FeCr_2^+ определен [15] с помощью измерения магнитной восприимчивости ($\mu = 2,61 \mu_B$) в кристаллических порошках солей ферриция и методом ЯМР по парамагнитному сдвигу протонов растворителя ($\mu = 2,30 \mu_B$). Магнитный момент, полученный методом ЯМР, находится в хорошем согласии с вычисленным на основании данных ЭПР-спектроскопии:

$$\mu = \left\{ \frac{1}{3} (g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2) S(S+1) \right\}^{1/2} \mu_B = 2,35 \mu_B$$

Кажущееся противоречие между результатом теоретического анализа искажения аксиальной симметрии FeCr_2^+ и равенством величин g_x и g_y , полученных из спектров ЭПР, связано с тем, что величина разности $g_x - g_y$, пропорциональная $\xi/\Delta E_i$, где $\Delta E_i = E(e_{1g}) - E(e_{2g}) \approx 30\,000 \text{ см}^{-1}$, слишком мала по сравнению с шириной линии в ЭПР-спектре.

Одновременно с работой Принса [15] была опубликована работа Хосфилда и Вассермана [16], посвященная тому же вопросу. В ней изучены спектры ЭПР трихлорацетата, пикрата и хлорида FeCr_2^+ при 77 K . Полученные g -факторы заметно отличаются ($g_{\parallel} \approx 3,20$; $g_{\perp} \approx 1,80$) от данных работы Принса [15]. В возникшей позже дискуссии обращалось внимание на неустойчивость катиона ферриция [17, 18] и возможное образование парамагнитных примесей. В результате последовавших за дискуссией дополнительных исследований [18] было установлено, что в свежеприготовленных растворах при 77 K наблюдаются сигналы, зарегистрированные Хосфилдом и Вассерманом, однако при понижении температуры до 20 K регистрируются более интенсивные сигналы со значениями g_{\perp} и g_{\parallel} , полученными в работе Принса [15].

Сдвиги линий ЯМР ^{13}C (м. д.) в спектре ферриция-гексафосфата в ацетоне при 28°C [22]

Катионы ферриция	C(1)	C(2, 5), C(3, 4)	C $^\alpha$	C $^\beta$
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$	—	—314,5	—	—
$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$	—415	—263,0	+40	—
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$	—402,5	—259,8	+0,5	+9,2
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$	—414,0	—233,6	—16,3	+3,9
		—250,6		

Теоретические расчеты и экспериментальные данные по спектрам ЭПР катиона ферриция свидетельствуют о том, что главный вклад в орбиталь неспаренного электрона катиона дает $3d$ -орбиталь атома металла. О степени смещения неспаренного электрона на лиганды могла бы свидетельствовать сверхтонкая структура спектра, обусловленная взаимодействием с протонами цикlopentadiенильных колец. Поскольку величина A_{H} много меньше ширины линии ЭПР, то из спектра ЭПР нельзя получить эту информацию. Она была получена с помощью метода ЯМР.

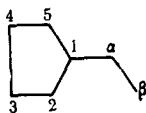
Первыми исследовали ЯМР катиона ферриция и его алкилзамещенных авторы работы [19], которые измерили парамагнитные сдвиги сигналов протонов цикlopentadiенильных колец и протонов α - CH_2 -, β - CH_2 - и γ - CH_3 -групп в замещенном катионе ферриция. Измеренные на частоте 100 МГц парамагнитные сдвиги $\Delta\nu$ (м. д.) оказались малы:

$$\begin{array}{cccc} \text{Cr-кольцо} & \alpha\text{-CH}_2 & \beta\text{-CH}_2 & \gamma\text{-CH}_3 \\ \hline & 15-18 & 7 & 0 \end{array}$$

Полученные результаты качественно указывают на малую плотность неспаренного электрона на орбиталях лигандов. Однако из величин парамагнитных сдвигов нельзя сразу вычислить константу изотропного СТВ между неспаренным электроном и протонами вследствие наличия вкладов в $\Delta\nu$ псевдоконтактного сдвига. В ряде работ были предприняты попытки разделения контактного и псевдоконтактного вкладов [15, 19, 20]. Неточность первых попыток была связана с недостатком данных ЭПР и данных о строении катиона ферриция [15, 19].

В работе [20] найдено, что дипольный вклад в наблюдаемый парамагнитный сдвиг сигнала метильных протонов катиона $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2^+$ составляет ~ 55 и 25% в парамагнитный сдвиг сигнала протонов цикlopentadiенильных колец. Вычисленные константы изотропного СТВ составляют $A_{\text{H}}=0,168$ Гс для $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ и $A_{\text{H}}=0,161$ Гс и $A_{\text{CH}_3}=0,095$ Гс для $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2^+$.

Более тщательный анализ температурной зависимости величины парамагнитного сдвига, проведенный в [21], показал, что эта зависимость различна для протонов цикlopentadiенильных колец FeCr_2^+ и $(\text{RC}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$. Если в случае FeCr_2^+ закон Кюри выполняется строго, то для протонов колец $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$ наблюдаются отклонения. Автор [21] делает вывод, что протоны в замещенных цикlopentadiенильных кольцах неэквивалентны, что и приводит к наблюдаемым отклонениям в температурной зависимости. Это предположение подтвердилось. Применение ЯМР ^{13}C показало, что атомы углерода в цикlopentadiенильных кольцах $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$ неэквивалентны [22]. В табл. 4 приведены парамагнитные сдвиги ЯМР ^{13}C катиона ферриция и некоторых его алкилзамещенных.



Значения g_{\parallel} в электронейтральных аренициклопентадиенильных комплексах железа [25]

Arene	g_{\parallel}	Arene	g_{\parallel}	Arene	g_{\parallel}
Бензол	2,26	Тетралин	2,21	Флуорен *	2,10
Толуол	2,25	Дигидроантрацен	2,22	Нафталин	2,09
Дифенилметан	2,24	Мезитилен	2,24	Фенантрен	2,07
<i>n</i> -Ксилол	2,25	Дурол	2,21		

* Нарушение аксиальной симметрии: $g_x = 2,00$; $g_y = 1,99$.

В соответствии со знаками парамагнитных сдвигов линий ЯМР ядер ^{13}C и ^1H могут быть получены знаки спиновой плотности на соответствующих атомах. На атомах углерода и водорода циклопентадиенильных колец спиновая плотность имеет положительный знак. Положительный знак сдвига сигнала протонов CH_3 -группы в $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2^+$ обусловлен тем, что положительный псевдоконтактный сдвиг по абсолютной величине больше отрицательного контактного сдвига [20]. Таким образом, хотя спиновая плотность на ядрах атомов водорода и положительна, линия ЯМР ^1H CH_3 -группы сдвинута в более сильное поле.

Примером 19-электронной системы (d^7) является катион бис(гексаметилбензол)железа. В спектре ЭПР обнаруживаются три сигнала, соответствующие трем значениям g -фактора: $g_x = 1,865$, $g_y = 1,996$, $g_z = 2,086$ [23]. Интересно, что в такой высокосимметричной молекуле отсутствует аксиальная симметрия. Сигнал поглощения наблюдается в интервале от 25 до 80 К, а при 90 К он исчезает вследствие большого уширения линии. Было высказано предположение [23], что неспаренный электрон занимает несвязывающую орбиталь лиганда e_{2u} . Последующее исследование спектров ЯМР этого соединения показало, что плотность неспаренного электрона на лигандах мала [24]. Данный результат не согласуется с предположением о том, что неспаренный электрон расположен на e_{2u} -орбитали. Вероятнее всего, электрон занимает e_{1g}^* -орбиталь атома железа.

К d^7 -системам относятся также электронейтральные аренициклопентадиенильные комплексы железа. Восстановление солей $[\text{AreneFeC}_5\text{H}_5]^+\text{BF}_4^-$ в 1,2-диметоксиэтаноле при -70°C на натриевом зеркале приводит к превращению изоэлектронной ферроцену системы d^6 в d^7 -систему $a_{1g}^3 e_{2g}^4 (e_{1g}^*)^1$ [25].

Дважды вырожденный e_{1g}^* -уровень расщеплен вследствие низкосимметричного взаимодействия с ареновым лигандом. В предположении, что неспаренный электрон в основном занимает одну из двух орбиталей d_{xz} или d_{yz} были получены выражения для g_{\parallel} и g_{\perp} :

$$g_z = g_{\parallel} = 2 \left(1 - \frac{\lambda_0}{\Delta E} \right); \quad g_x = g_y = g_{\perp} = 2$$

где $\Delta E(e_{1g}^*) = E_{d_{xz}} - E_{d_{yz}}$, $\lambda_0(\text{Fc}^+) = -350 \text{ см}^{-1}$.

В табл. 5 представлены значения g_{\parallel} для электронейтральных аренициклопентадиенильных комплексов железа (g_{\perp} для всех соединений близко к 2). Как видно из табл. 5, в ряду лигандов: бензол, нафталин, фенантрен происходит уменьшение g_{\parallel} . Значения $\Delta E(e_{1g}^*)$ для бензола, нафталина и фенантрена соответственно равны 2700, 7700, 10 000 см^{-1} . Рост $\Delta E(e_{1g}^*)$ можно связать с увеличением донорной способности лигандов в этом ряду, приводящим к усилению взаимодействия лигандов с атомом железа, на котором находится некоторый положительный заряд.

Изучение спектров ЭПР дикатионов $[\text{AreneFeC}_5\text{H}_5]^{2+}$ [26], полученных окислением исходных солей SbCl_5 в CH_2Cl_2 при -70°C , позволяет

Значения g_{\parallel} , g_{\perp} и $\Delta E (e_{2g})$ в спектрах ЭПР дикатионов арениклопентадиенилжелеза [26]

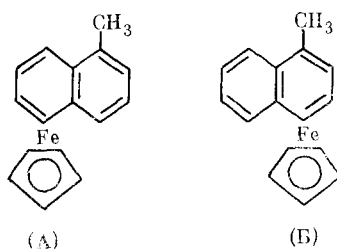
Агента	g_{\parallel}	g_{\perp}	$\Delta E (e_{2g}), \text{см}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	3,14	1,940	1400
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$	3,14	1,920	1400
$n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	3,16	1,898	1380
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	3,04	1,930	1540
C_{10}H_8	2,80	1,976	2000
$\beta\text{-FC}_{10}\text{H}_7$	2,83	1,976	1930
$\alpha\text{-CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_7$ (А)	2,81	1,977	1970
$\alpha\text{-CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_7$ (Б)	2,71	1,988	2260
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	2,86	1,964	1860

получить данные о системе d^5 , изоэлектронной катиону феррициния [15]. В табл. 6 представлены значения g_{\parallel} , g_{\perp} и $\Delta E(e_{2g}) = E_{d_{x^2-y^2}} - E_{d_{xy}}$.

$$g_z = g_{\parallel} = 2 \left(1 - \frac{2\lambda_0}{\Delta E(e_{2g})} \right); \quad g_x = g_y = 2; \quad \lambda_0 = -400 \text{ см}^{-1}$$

Видно, что величины расщепления $\Delta E(e_{1g}^*)$ значительно больше, чем $\Delta E(e_{2g})$. Этот результат отражает больший «π-характер» орбиталей d_{xz} и d_{yz} и их более эффективное перекрывание с молекулярными π-орбиталями лигандов по сравнению с орбиталями $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} . Сопоставление данных табл. 6 с параметрами спектров ЭПР катионов феррициния (табл. 3) показывает, что величина низкосимметричного расщепления в дикатионах $[\text{AgeneFeC}_5\text{H}_5]^{2+}$ значительно выше, чем в катионах феррициния.

Интересно сопоставить данные для $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeC}_5\text{H}_5]^{2+}$, $[\alpha\text{-CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_7\text{FeC}_5\text{H}_5]^{2+}$ и $[\beta\text{-FC}_{10}\text{H}_7\text{FeC}_5\text{H}_5]^{2+}$. В спектре $[\alpha\text{-CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_7\text{FeC}_5\text{H}_5]^{2+}$ сигнал, соответствующий g_{\parallel} , как следует из табл. 6, расщеплен на два. Расщепление (меньшее по величине) наблюдается и у сигнала, соответствующего g_{\perp} . Эту особенность в спектре $[\alpha\text{-CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_7\text{FeC}_5\text{H}_5]^{2+}$ мы связали с существованием двух различных изомеров [26]:



Это предположение находит подтверждение в данных ЯМР-спектроскопии для катионов $[\beta\text{-CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_7\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ и $[\alpha\text{-FC}_{10}\text{H}_7\text{FeC}_5\text{H}_5]^+$ [27]. Соотношение изомеров (А) и (Б) в первом катионе 55 : 45, а во втором катионе наблюдается только изомер (А).

2. Спектры ЭПР и ЯМР сэндвичевых соединений ванадия

Авторы работы [28] исследовали ЭПР-спектр VCr_2 в монокристалле диамагнитного FeCr_2 и определили параметр расщепления в нулевом магнитном поле $D = 0,83 \text{ см}^{-1}$ для основного кватертного спинового состояния. С другой стороны, спектр ЭПР, полученный ранее [29] в растворе бензола, при комнатной температуре и состоящий из восьми хорошо разрешенных линий ($A_{\text{r}} = 25,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) при $g = 2,00$, был также отнесен к ванадоцену. Эти данные противоречат друг другу, так как при таком большом значении D следует ожидать значительно большей ширины линии спектра, регистрируемого в растворе.

В работе [30] исследован спектр ЭПР VCr_2 в застеклованном растворе 2-метилтетрагидрофурана при 77 К и показано, что сигнал, наблюдаемый в растворе при комнатной температуре, относится к примеси. Сигнал VCr_2 , наблюдаемый при 77 К, характеризуется параметрами: $g_{\parallel}=2,002$ и $g_{\perp}=1,99$, $|D|=2,3 \text{ см}^{-1}$, $|A|=3,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $|B|=21 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ [30]. Различие между данной величиной $|D|$ и полученной в работе [29] автор работы [30] относит за счет различий в матрицах, в которых регистрировались ЭПР-спектры VCr_2 . Близость измеренного g -фактора к величине для свободного электрона находится в согласии с измерениями магнитной восприимчивости и показывает, что для ванадия основное состояние является орбитальным синглетом $^4A_{1g}$ и соответствует конфигурации $a_{1g}^1 e_g^2$.

В предположении, что a_{1g} — несвязывающая орбиталь металла, параметры тензора сверхтонкого взаимодействия могут быть выражены формулами

$$A = A_{\text{изо}} - \frac{4}{21} P (2\alpha^2 - 1); \quad B = A_{\text{изо}} + \frac{2}{21} P (2\alpha^2 - 1)$$

где α — вклад e_{2g} -орбитали металла в молекулярную орбиталь; $P = 2\gamma_e \beta_e \beta_N \langle r^{-3} \rangle$. При $P = 110 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ было найдено значение $\alpha = 0,86$ [30].

Авторы работы [9] исследовали ЯМР-спектр VCr_2 в толуоле на частоте 60 МГц и нашли, что парамагнитный сдвиг сигнала протонов кольца составляет $-18\,500 \text{ Гц}$ относительно протонов диамагнитного диметилферроцена, т. е. $\sim 300 \text{ м. д.}$ Оценка вклада псевдоконтактного сдвига показывает, что его величина составляет незначительную часть от наблюдаемого на опыте общего сдвига. Температурная зависимость величины сдвига подчиняется закону Кюри. Величина изотропной константы СТС составляет $0,832 \text{ Гс}$.

Контактные сдвиги в 1,1-диметилванадоцене равны $-20\,190 \text{ Гс}$ для протонов циклопентадиенильных колец и 7195 Гц для протонов метильной группы. Определенная из данных ЯМР константа СТВ с протонами метильной группы равна $0,323 \text{ Гс}$ [9].

Сопоставление величин и знаков контактных сдвигов протонов колец и метильных групп авторы работы [9] использовали для установления механизма смещения плотности неспаренного электрона с атома металла на лиганды. Предложенный ранее в [13] механизм делокализации неспаренного электрона в парамагнитных металлоценах предполагал участие $3d$ -орбиталей атомов металла и π -орбиталей лиганда и спиновую поляризацию СН-связей кольца. Основное противоречие между этой теорией и экспериментальными данными, полученными при изучении ЯМР-спектров VCr_2 , состоит в том, что механизм спиновой поляризации, развитый в [13] на примере π -электронных свободных радикалов, предусматривает разные знаки констант СТВ для протонов СН-связи и протонов CH_3 -группы при примерно равной абсолютной величине. Но в случае ванадоцена знаки экспериментально полученных констант СТВ для протонов кольца и метильной группы одинаковы, а абсолютные значения сильно отличаются — константа СТВ для протонов кольца более чем в два раза превышает по абсолютной величине константу СТВ протонов метильной группы. Сильное уменьшение константы СТВ для протонов алкильного заместителя по сравнению с константой СТВ протонов кольца уже было отмечено ранее при исследовании спектров ЭПР катионов алкилпроизводных дибензолхрома [31].

Авторы [9] высказали предположение, что в отдельных металлоценах основным механизмом передачи спиновой плотности с центрального атома металла на протоны лигандов является передача по σ -, а не по π -связям. Особенность этого механизма — сильное уменьшение величины спиновой плотности вдоль цепочки σ -связей и одинаковые знаки констант СТВ с протонами СН-связей и CH_3 -групп.

Данные ЯМР ^{13}C ванадоцена и 1,1-диметилванадоцена показывают, что картина делокализации значительно сложнее [32]. В табл. 7 пред-

Парамагнитные сдвиги (м. д.) линий ЯМР ^{13}C и ^1H ванадоцена, хромоцена и их алкилпроизводных [32]

Соединение	C(1)	C(2,5)	C(3,4)	C α	C β	H(2,5)	H(3,4)	H β	H γ
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$	+588	+588	—	—	—	—315	—315	—	—
$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{V}$	+482	+750	+533	—915	—	—326	—326	—116	—
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{V}$	+480	+743	+562	—792	—420	—340	—340	—90	—5,4
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{V}$	+503	+730	+533	—557	—220	—	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$	+325	+325	+325	—	—	—324	—324	—	—
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Cr}$	+68	+505	+347	—535	—	—377	—318	—37,2	—
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Cr}$	+99	+488	+367	—497	—92	—357	—310	—18,0	+3,0
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Cr}$	+130	+483	+368	—390	—22	—344	—312	—	—

ставлены величины контактных сдвигов сигналов ЯМР ^{13}C и ^1H ванадоцена и его алкилзамещенных. Положительный сдвиг сигнала от ^{13}C кольца означает, что спиновая плотность неспаренных электронов на атомах углерода кольца имеет отрицательный знак. Отрицательный знак контактного сдвига сигнала протонов кольца свидетельствует в пользу механизма спиновой поляризации и против механизма делокализации по σ -связям.

Изучены спектры ЭПР бис-ареновых сэндвичевых комплексов $\text{V}(0)$ (лиганды — бензол, толуол, мезитилен, нафталин) [33]. В спектрах всех этих соединений наблюдается СТВ с магнитным моментом ядра ванадия, что приводит к появлению восьми линий СТС ($I_V=7/2$) с расщеплением $A_V=63$ Гс. Каждая из восьми линий спектра комплекса бис-бензол- $\text{V}(0)$ дополнительно расщепляется на 13 линий с биномиальным соотношением интенсивностей за счет взаимодействия с протонами бензольных колец, $A_H=4$ Гс, $g=1,987$ [33]. Введение заместителей в лиганды (толуол, мезитилен) не изменяет констант СТВ, а лишь уменьшает число линий в спектре; сверхтонкое взаимодействие с протонами CH_3 -групп не наблюдается [34].

Анализ СТС спектра комплекса бис-нафталин- $\text{V}(0)$ показал, что только одно бензольное кольцо нафталина участвует в связи с атомом ванадия. Параметры спектра ($A_V=63$ Гс, $A_H=4$ Гс, $g=1,987$) не отличаются от приведенных выше для комплекса бис-бензол- $\text{V}(0)$. Для комплексов $\text{V}(0)$ характерна электронная конфигурация ... $(e_{1u})^4(e_{2g})^4(a_{1g})^1$ с неспаренным электроном на $a_{1g}(3d_{z^2})$ -орбитали [35].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае бис-ареновых соединений $\text{V}(0)$ делокализация неспаренного электрона по π -связям не играет существенной роли.

Измерены парамагнитные сдвиги сигналов протонов CH -связей и CH_3 -групп в спектрах ПМР $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$, $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)^+$, $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2^+$ [24] ($\nu_0=60$ МГц):

Соединение	$\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$	$\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)^+$	$\text{V}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2^+$
A_H , Гс	1,13	1,34	1,23
δ_H , Гс	—13 990	—16 740	—16 410
A_{CH} , Гс	—	0,824	0,306
δ_{CH_3} , Гц	—	—8 400	—3 860

На основе МО-расчетов предполагается электронная конфигурация $(e_{2g})^3(a_{1g})^1$, соответствующая вырожденному основному $^3E_{2g}$ -состоянию [36].

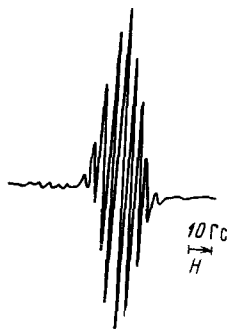
3. Спектры ЭПР и ЯМР сэндвичевых соединений хрома

Авторы работ [37, 38] не смогли обнаружить сигналов ЭПР комплекса CrCr_2 ни в 3 см-, ни в 8 мм-диапазоне длин волн при температурах от комнатной до 4 К; причинами неудачи были признаны большое расщепление в нулевом поле и малое время релаксации. Магнитный момент хромоцена значительно превышает величину чисто спинового маг-

нитного момента, что свидетельствует о вырожденном электронном состоянии комплекса. По теоретическим расчетам основное состояние хромоцена (e_{2g})³(a_{1g})¹ [39] и уровень a_{1g} на 0,4 эВ выше уровня e_{2g} .

Парамагнитный сдвиг сигналов протонов хромоцена в спектре ЯМР относительно протонов диметилферроцена составляет $-18\,850$ Гц ($\nu_0 = 60$ МГц), что соответствует константе СТВ, равной $1,23$ Гс [9]. В спектре диметилхромоцена линия протонов циклопентадиенильных колец расщепляется на две, что свидетельствует о некотором перераспределении плотности неспаренного электрона в циклопентадиенильных кольцах под влиянием метильных групп. Сдвиги сигналов протонов цик-

Рис. 5. Спектр ЭПР катиона $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ в смеси диметилформамида и хлороформа (1:1) при 200 К [42]



лопентадиенильных колец равны $-18\,630$ и $-21\,896$ Гц, а протонов метильных групп -2160 Гц. Величины химических сдвигов соответствуют константам СТВ: $A_{\text{H}} = 1,22$ и $1,43$ Гс, $A_{\text{CH}_3} = 0,141$ Гс.

В табл. 7 приведены контактные сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H хромоцена и его алкилпроизводных [32]. Так же как и в случае ванадоцена, контактный сдвиг линий ядер углерода хромоцена имеет положительный знак, что указывает на отрицательное значение спиновой плотности неспаренного электрона в циклопентадиенильном кольце. В соответствии с моделью спиновой поляризации CH -связи спиновая плотность на атомах водорода имеет положительный знак.

Большое число работ посвящено изучению спектров ЭПР и ЯМР катиона дибензолхрома и его производных. В 1954 г. был обнаружен ЭПР дибензолхрома [40]. Дальнейшее изучение [31] показало, что в спектре ЭПР катиона дибензолхрома наблюдаются расщепления линий за счет взаимодействия как с центральным атомом (изотоп ^{53}Cr), так и с протонами бензольных колец (рис. 5); $A_{^{53}\text{Cr}} = 19$ Гс и $A_{\text{H}} = 3,6$ Гс. Замещение атомов водорода на метильные группы не сопровождается появлением расщепления на протонах CH_3 -групп. В случае изопропильного и циклогексильного заместителей на α -протоне наблюдается расщепление ~ 1 Гс [31]. В катионе $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4]_2\text{Cr}$ расщепление на протонах кольца увеличивается до $4,34$ Гс [41].

Анализ распределения спиновой плотности неспаренного электрона в катионе дибензолхрома в предположении о делокализации неспаренного электрона по π -связям лиганда приводит к парадоксальным результатам. Использование соотношения Мак-Коннелла между величиной расщепления A_{H} и спиновой плотностью на $2p_z$ -орбитали атома углерода $\rho_{\text{C}} (A_{\text{H}} = Q\rho_{\text{C}}$, где $Q = -27$ Гс) приводит к выводу о том, что суммарная спиновая плотность в π -системе двух бензольных колец равна примерно двум неспаренным электронам. С другой стороны, расщепление за счет взаимодействия с ядром ^{53}Cr в спектрах ЭПР неорганических соединений хрома имеет примерно ту же величину, что и в спектре катиона дибензолхрома. Этот результат может свидетельствовать в пользу того, что в катионе дибензолхрома неспаренный электрон в основном локализован на атоме хрома. По расчетам авторов работы [42] коэффициент α_1 , характеризующий вклад $3d_z$ -орбитали атома хрома в молекулярную орбиталь неспаренного электрона в катионе дибензолхрома, близок к единице.

Таким образом, количественные соотношения, выведенные на основании изучения π -электронных радикалов, в случае катиона дибензолхрома не выполняются.

Изучение парамагнитных сдвигов сигналов протонов бензольных ядер и протонов метильных групп в спектрах ЯМР диметилпроизводных катиона дибензолхрома позволило установить знаки констант СТВ [43, 24]. В катионе $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2^+$ константа расщепления за счет протонов бензольного кольца равна $+3,46$ Гс, а протонов метильных групп $-0,46$ Гс.

Высказывались предположения, что протонная СТС вызвана непосредственным взаимодействием неспаренного электрона, находящегося на $3d_z^2$ -орбитали, с протонами бензольных колец. Оценка вклада такого механизма СТВ показала, что он пренебрежимо мал [31, 44]. Авторы работы [24] попытались объяснить наблюдаемые результаты конкуренцией двух механизмов делокализации спиновой плотности по π -связям и по σ -связям.

Как и в случае *бис*-нафталинванадия(0), в катионе *бис*-нафталинхрома только одно кольцо нафталина участвует в образовании связи с металлом. Этот вывод сделан на основании анализа протонной СТС спектра ЭПР [35]. Величина расщепления практически не отличается от расщеплений, наблюдаемых в спектре катиона дибензолхрома.

4. Спектры ЭПР и ЯМР сэндвичевых соединений кобальта

Спектр ЭПР CoCr_2 исследован при 4 К в монокристалле ферроцена, полученном совместной сублимацией этих двух соединений [38]. При некоторых ориентациях кристалла зарегистрирован спектр из восьми линий СТС, соответствующих взаимодействию неспаренного электрона с ядром кобальта. Из-за неопределенности в ориентации кристалла параметры спектра ЭПР не были точно определены: $g_1=1,67$, $g_2=1,74$; $A=274$ или 469 МГц; $B=274$ или 384 МГц.

Более точные измерения параметров спектра ЭПР комплекса CoCr_2 проведены при 4,2 К в монокристалле рутеноцена: $g_x=1,140$, $g_y=1,219$, $g_z=1,584$, $A_x=+25,5 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$; $A_y=-120,6 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $A_z=-103,4 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$ [42].

В соответствии с расчетами, для кобальтоцена предложено два состояния: $(a_{1g}^1)^2(e_{2g})^4(a_{1g}^*)^1$ [36] и $(a_{1g}^1)^2(e_{2g})^4(e_{2u})^1$ [3]. Орбиталь a_{1g}^* является почти чистой $4s$ -орбиталью металла. В этом случае константа СТВ с ядром кобальта должна составлять ~ 4800 МГц [9], в то время как на опыте она равна ~ 300 МГц. Предположение о том, что неспаренный электрон находится на несвязывающей орбитали лиганда e_{2u} , которая в силу соображений симметрии не взаимодействует с орбиталями кобальта, должно приводить к исчезающе малому СТВ с ядром кобальта. Данным ЭПР соответствует основное состояние $(e_{2g})^4(a_{1g}^1)^2(e_{1g}^*)^1$ [38]. Показано, что спин-орбитальное взаимодействие, орторомбическое искажение и динамический эффект Яна — Теллера оказывают влияние на параметры спектра ЭПР орбитально-вырожденного основного $^2E_{1g}$ -состояния кобальтоцена. Орбиталь e_{1g}^* неспаренного электрона на 58% определяется $3d$ -орбиталью металла и на 42% — π -орбиталью лиганда.

Контактный сдвиг в ПМР-спектре CoCr_2 составляет $+3230$ Гц ($\nu_0 = 60$ МГц), $A_H = -1,01$ Гс. В $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ протоны колец неэквивалентны и наблюдаются две линии со сдвигами $+2917$ и 4305 Гц, $A_H = -0,904$ и $-1,34$ Гс. Сдвиг линии протонов CH_3 -группы равен -687 Гц, $A_{\text{CH}_3} = 0,214$ Гс [9].

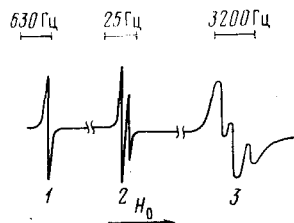
Данные табл. 8, в которой представлены контактные сдвиги линий ЯМР ^{13}C и ^1H кобальтоцена и его алкилпроизводных, позволяют проследить за особенностями распространения спиновой плотности с атома металла на атомы лиганда. Знаки сдвигов свидетельствуют о том, что на атомах углерода спиновая плотность положительна, а на атомах водорода колец — отрицательна [32].

Парамагнитные сдвиги (м. д.) линий ЯМР ^{13}C и ^1H кобальтоцена, никелецена и их алкилпроизводных [32]

Соединение	C(1)	C(2, 5)	C(3, 4)	C $^{\alpha}$	C $^{\beta}$	H(2, 5)	H(3, 4)	H $^{\beta}$	H $^{\gamma}$
(C ₅ H ₅) ₂ Co	—577	—577	—577	—	—	+56,2	+56,2	—	—
(CH ₃ C ₅ H ₄) ₂ Co	—358	—437	—755	+112	—	+49,0	+73,6	—12,2	—
(C ₂ H ₅ C ₅ H ₄) ₂ Co	—337	—433	—705	+112	—56	—	—	—13,6	—2,4
(C ₄ H ₉ C ₅ H ₄) ₂ Co	—458	—458	—633	+94	—123	+50,2	+64,0	—	—2,7
(C ₅ H ₅) ₂ Ni	—1436	—1436	—1436	—	—	+263	+263	—	—
(CH ₃ C ₅ H ₄) ₂ Ni	—1285	—1475	—	+640	—	+263	+263	—210	—
(C ₂ H ₅ C ₅ H ₄) ₂ Ni	—	—	—	+603	—475	+257	+257	—203	—4,5

В спектре ЯМР катиона $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ наблюдается большой сдвиг в сильное поле +3535 Гц. Замещение на метильную группу в $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2^+$ приводит к появлению сдвига линии протонов метильной группы на величину —2650 Гц [24]. Направление и величина сдвигов линий протонов кольца и метильной группы указывает на преобла-

Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H катиона дитолуолкобальта в толуоле при 298 К: 1 — линия метильных протонов катиона, 2 — линия протонов молекулы растворителя, 3 — линия протонов бензольного кольца катиона [24]



дание механизма делокализации плотности неспаренного электрона по π -связям. В спектре $\text{Co}(\text{C}_6(\text{CH}_3)_5)_2^+$ линии протонов CH_3 -группы смещены в низкос поле на 3695 Гц, $A_{\text{H}}=0,308$ Гс.

При введении метильной группы линия протонов бензольных колец в спектре $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2^+$ расщепляется на три сигнала. Как видно из рис. 6, интенсивности этих сигналов относятся как 2 : 2 : 1. Авторы [24] относят эти линии к *орто*- и *мета*-протонам (общая интенсивность 4) и к протону в *пара*-положении (интенсивность 1). Характер расщепления линий протонов кольца сравнивается с СТС и распределением плотности неспаренного электрона в анион-радикале толуола [46]. Наряду с общностью спектральных данных для $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2^+$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^-$ (примерная эквивалентность *орто*- и *мета*-протонов и их отличие от *пара*-протона) имеется и существенное отличие. Оно состоит в том, что в анион-радикале толуола константа СТВ с протоном в *пара*-положении в ~ 9 раз меньше константы СТВ с протонами в *орто*- и *мета*-положениях. В спектре же ПМР катиона $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2^+$ отношение этих констант близко к единице. Константа СТВ для протонов метильной группы в анион-радикале толуола в ~ 10 раз меньше констант СТВ для *орто*- и *мета*-протонов. В $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2^+$ эти величины одного порядка и разного знака. Это означает, что в $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2^+$ не происходит существенного перераспределения плотности неспаренного электрона в π -системе бензольных колец по сравнению с $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$.

III. СПЕКТРЫ ЯМР НИКЕЛЕЦЕНА

Первыми наблюдали протонный магнитный резонанс твердого никелецена авторы работы [47]. Обнаруженный ими очень большой сдвиг линии ЯМР протонов был первым примером обнаружения того, что в настоящее время хорошо известно, как контактный сдвиг.

Спектр ЭПР никелецена не был обнаружен в интервале длин волн 3,0—0,8 см, и температур от 77 до 4 К [37]. Измерения магнитной вос-

примчивости показали, что $g_{\parallel}=2,0023$, $g_{\perp}=2,06$ и константа расщепления в нулевом поле $D=25,6 \text{ см}^{-1}$ [48]. Следовательно, использованные в работе [37] магнитные поля и длины волн были недостаточны для наблюдения ЭПР никелецена.

В основном состоянии никелецена $(a_{1g}^1)^2(e_{2g}^4)(e_{2u})^2$, предложенном на основании теоретических расчетов, два неспаренных электрона располагаются на орбитали лигандов e_{2u} [3]. Однако большое расщепление сигналов в нулевом поле свидетельствует о том, что оба неспаренных электрона находятся на атоме металла. Известно, что в органических триплетных молекулах расщепления в нулевом поле имеют значительно меньшую величину [49].

На основании изучения магнитной восприимчивости [48] для никелецена были предложены состояния $(a_{1g}^1)^2(e_{2g}^4)(e_{1u}^*)$ и $(a_{1g}^1)^2(e_{2g}^4)(e_{1g}^*)^2$. Первое состояние включает в качестве носителей неспаренного электрона орбитали металла $4p_x$ и $4p_y$, а второе — орбитали d_{xz} и d_{yz} . Данные ЯМР соответствуют второму состоянию.

Изучение ПМР-спектров NiCr_2 и $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ в растворе толуола на частоте 60 МГц при 298 К показало, что линия протонов кольца сдвинута на +15 300 Гц в спектре NiCr_2 и на +15 190 Гц — в спектре $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2$, а линия протонов CH_3 -группы сдвинута на —11 900 Гц. Вычисленные величины констант СТВ имеют следующие значения: $A_{\parallel}=-1,24$ и $-1,23$ Гс, $A_{\text{CH}_3}=0,96$ Гс [9]. В табл. 8 приведены данные ЯМР ^{13}C и ^1H никелецена и его алкилпроизводных. Спиновая плотность на атомах углерода кольца имеет положительный знак, а на атомах водорода кольца — отрицательный. Сопоставление знаков и величин контактных сдвигов на протонах кольца и метильной группы показывает, что в никелецеце наиболее четко проявляется механизм делокализации по π -связям.

IV. СПЕКТР ЭПР МАНГАНОЦЕНА

В зависимости от величины аксиального расщепления (т. е. от силы поля лигандов) и от расщепления в нулевом магнитном поле комплекс MnCr_2 может находиться в двух состояниях: в высокоспиновом $(a_{1g}^1 e_{2g}^3 e_{1g}^2)^6 A_{1g}$ и в низкоспиновом $(a_{1g}^2 e_{2g}^3)^2 E_{2g}$ или $(a_{1g}^1 e_{2g}^4)^2 A_{1g}$. Чистый MnCr_2 дает широкий сигнал ЭПР с $g=2$, который полностью исчезает при охлаждении до 4,2 К [50].

Большое влияние на вид ЭПР-спектра MnCr_2 оказывает окружение, которое возникает при его совместной кристаллизации с различными диамагнитными молекулами [51]. Манганокен, находящийся в решетке MgCr_2 , обнаруживает при 4,2 К на частоте 9,5 ГГц спектр, характерный для высокоспиновой d^5 -системы с $g \approx 2$, причем расщепление за счет СТВ с ядром ^{55}Mn характеризуется константой $A=65$ Гс, и порядок величины расщепления в нулевом магнитном поле равен порядку величины приложенного кванта ($0,3 \text{ см}^{-1}$).

В других изоструктурных решетках (FeCr_2 и RuCr_2) манганокен обнаруживает совершенно другие спектры ЭПР, которые характеризуют его как низкоспиновую систему. Низкоспиновое состояние $\text{MnCr}_2(^2E_{2g})$ изoeлектронно состоянию катиона феррициния. Как и в случае катиона феррициния, обнаруживается сильная анизотропия g -фактора ($g_{\parallel}=3,519$, $g_{\perp}=1,222$; $A_{\parallel}=52,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $A_{\perp}=26 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ в случае решетки FeCr_2) [51]. Как и в случае катиона феррициния, введение заместителей в циклопентадиенильное кольцо приводит к уменьшению анизотропии g -фактора.

В кристалле $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ g -фактор комплекса $\text{Mn}(\text{C}_5\text{M}_4\text{CH}_3)_2$ имеет следующие значения: $g_{\parallel}=3,06$; $g_{\perp}=1,850$ ($A_{\parallel}=11,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp}=24,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) [51].

Все низкоспиновые состояния MnCr_2 не обнаружили сигналов ЭПР при нагревании выше 77 К. Величина низкосимметричного расщепления для MnCr_2 составляет $\delta=200 \text{ см}^{-1}$, для $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ — 630 см^{-1} . Параметр спин-орбитальной связи $\xi=260 \text{ см}^{-1}$ [51].

Полученные результаты указывают на то, что энергии низко- и высокоспинового состояний марганоцена отличаются на малую величину, и достаточно слабых межмолекулярных сил, чтобы привести к изменению основных электронных конфигураций. Решетки, которые способствуют образованию более длинных связей металл — кольцо, благоприятствуют возникновению высокоспиновой системы и, наоборот, решетки, способствующие образованию более коротких длин связей, благоприятствуют возникновению низкоспиновой системы. «Расстояние» между этими двумя состояниями составляет $\sim 0,5$ ккал/моль [51].

V. ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА В СЭНДВИЧЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

В тех случаях, когда орбитальное состояние иона является вырожденным из-за соображений симметрии, на лиганды действуют силы, которые искажают расположение ядер до тех пор, пока ион не примет конфигурацию, обладающую и более низкой симметрией, и более низкой энергией; тем самым устраняется имевшееся вырождение (эффект Яна—Теллера). Теория эффекта Яна—Теллера и его проявление в спектрах ЭПР координационных соединений описаны в монографиях [52, 53].

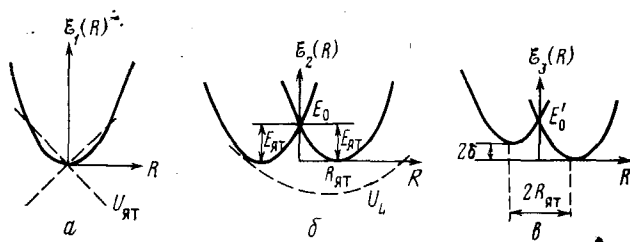


Рис. 7. Схематическое изображение сечений потенциальных поверхностей: а — для орбитально-невырожденного комплекса, б и в — сечение вдоль активной ян-теллеровской координаты дважды орбитально-вырожденного комплекса

Электронные перестройки, возникающие в результате эффекта Яна—Теллера, могут быть качественно объяснены с помощью рассмотрения поверхностей потенциальной энергии (рис. 7). В отличие от орбитально-невырожденных комплексов ($\mathcal{E}_1(R)$, рис. 7а), в орбитально-вырожденном комплексе существует несколько эквивалентных минимумов потенциальной энергии, стабилизированных энергией, связанной с эффектом Яна—Теллера ($E_{ЯТ}$), и смещенных на величину $R_{ЯТ}$ относительно ядерной конфигурации, соответствующей максимальной симметрии комплекса ($\mathcal{E}_2(R)$, рис. 7б). Кривые на рис. 7б получены из графика, изображенного на рис. 7а, добавлением к кривой потенциальной энергии $\mathcal{E}_1(R)$ линейного потенциала $U_{ЯТ}$ с противоположным наклоном. Наложение слабого асимметричного возмущающего потенциала U_L (например, поля окружающих молекул) на симметричный потенциал $\mathcal{E}_2(R)$, приводит к появлению асимметричного потенциала $\mathcal{E}_3(R)$ (рис. 7в).

Октаэдрическим комплексам, симметрия которых искажена за счет эффекта Яна—Теллера, соответствуют потенциальные поверхности, известные под названием «сомбреро» или «мексиканская шляпа». Вид поверхности определяется взаимодействием двукратно вырожденного электронного E -уровня с двукратно вырожденным e -колебанием. Такая поверхность получается при вращении кривой потенциальной энергии, изображенной на рис. 7б, вокруг оси ординат. Геометрическим местом точек, соответствующих минимуму энергии, будет окружность радиуса $R_{ЯТ}$ [53]. Учет квадратичных членов в потенциале Яна—Теллера приводит к усложнению формы потенциальной поверхности и к появлению трех минимумов на этой окружности, соответствующих искажениям октаэдра по трем различным осям. На рис. 8 показан развернутый разрез нижней поверхности для E -терма октаэдрического комплекса; показаны как величина энергии колебательного кванта $\hbar\omega$, так и величина тун-

нельного расщепления Δ , определяющая вероятность перехода между минимумами. От соотношения величин $E_{\text{нт}}$, $\hbar\omega$ и Δ зависит проявление эффекта Яна — Теллера в спектрах ЭПР.

Значительное число данных по проявлению эффекта Яна — Теллера в спектрах ЭПР получено на кристаллах, содержащих ион Cu^{2+} . Особенности этого проявления состоят в следующем. При высоких температурах спектр характеризуется изотропным g -фактором, равным $\approx 2,2$. При понижении температуры в некоторой переходной области вид спектра обратимо изменяется с температурой. Область температур, в которой

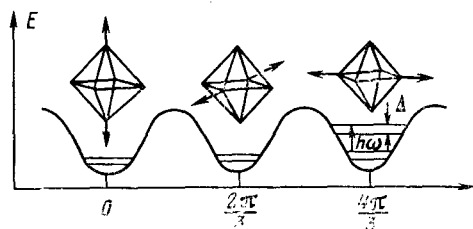


Рис. 8. Потенциальная поверхность, соответствующая искажениям октаэдрического комплекса по трем осям, $\hbar\omega$ — энергия колебательного кванта, Δ — величина туннельного расщепления

это имеет место, разная для различных солей и располагается обычно ниже 60 К, чаще всего на интервале от 40 до 4 К. При температурах ниже переходной области наблюдаются три различных спектра с анизотропными g -факторами ($g_{\parallel} \approx 2,4$, $g_{\perp} \approx 2,1$); эти спектры обладают аксиальной симметрией относительно каждой из трех взаимно перпендикулярных осей четвертого порядка комплекса CuY_6 . Особенностью поведения спектра в переходной области является одновременное существование анизотропного и изотропного спектров. С повышением температуры интенсивность линий первого спектра падает, а второго — растет.

В рамках приведенного выше качественного описания эффекта Яна — Теллера температурные изменения спектров CuY_6 описываются следующим образом. Если $E_{\text{ят}} > \hbar\omega$, а температура ниже переходной области, то искажение октаэдра устойчиво. Система находится в одном из минимумов. Поскольку удлинение одной из трех осей октаэдра происходит случайным образом, то наблюдение трех анизотропных спектров отвечает их случайной ориентации относительно направления магнитного поля. Повышение температуры приводит к заселению возбужденных колебательных состояний. Если на нулевом колебательном уровне величина туннельного расщепления мала, то в возбужденных состояниях она резко возрастает. Это приводит к тому, что искажение комплекса перестает быть устойчивым и начинает перемещаться по его осям. Если величина $\gamma_e(g_{\parallel} - g_{\perp})\mu_B H$ (γ_e — гиромагнитное отношение электрона) оказывается меньше $1/\tau$ (скорости перехода между эквивалентными искажениями), то в спектре будет регистрироваться одна линия, соответствующая $\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$. Если же $E_{\text{ят}} < \hbar\omega$, то искажение не устойчиво

в пределах одного минимума при сколь угодно низких температурах. Эффект Яна — Теллера оказывает влияние не только на форму спектра ЭПР, но и на величины g -факторов и на константы СТВ.

Влияние эффекта Яна — Теллера на низкоспиновые d^5 - и d^7 -состояния металлоценов исследовано в работах [54, 55], где изучены кобальтоцен, марганец, катионы феррициана и катионы никелецена. Парамагнитные комплексы исследовались в большом числе разных диамагнитных кристаллических решетках, чтобы оценить влияние асимметричного окружения на параметры спин-гамма-гиперфинного взаимодействия. Для всех орбитально-вырожденных d^5 - и d^7 -комплексов наблюдается заметная зависимость g -тензора от строения кристаллической решетки. В то же время для орбитально-невырожденных комплексов (ванадоцен $d^3(^4A_{1g})$) характерно отсутствие чувствительности магнитных параметров к молекулярному окружению.

Учет эффекта Яна — Теллера приводит к тому, что помимо зависимости g -фактора от величины низкосимметричного искажения (δ) появляется его зависимость от фактора выбранного гашения (V) орби-

тального момента. Приведенная выше формула для g_z катиона феррициния с учетом V имеет следующий вид: $g_z = 2 + 4KV/(1 + X^2)^{1/2}$. Член $V = 1$ в отсутствие эффекта Яна — Теллера. Для раздельного определения KV и $X = -\zeta/\delta$ автор [54, 55] использовал, помимо g_z , другие члены спин-гамильтониана. Определение фактора V как функции параметра δ в различных кристаллических решетках показало, что динамическое ян-теллеровское движение свободной молекулы подавляется возрастающими асимметрическими полями матрицы. Систематическое изменение структуры решетки и введение заместителей в циклопентадиенильное кольцо позволило наблюдать постепенный переход от чисто динамического эффекта Яна — Теллера к предельному случаю статического искажения комплексов. Экстраполяция к случаю свободной молекулы ($\delta = 0$) показывает, что для всех изученных орбитально-вырожденных систем искажения колец C_5H_5 остаются полностью динамическими, т. е. энергия ян-теллеровской стабилизации $E_{ЯТ}$ не превосходит энергию кванта $\hbar\omega$ соответствующего активного колебания. Автор [54, 55] рассматривает различные типы колебаний и указывает те из них, которые оказываются активными для возникновения связи между электронным и колебательными движениями.

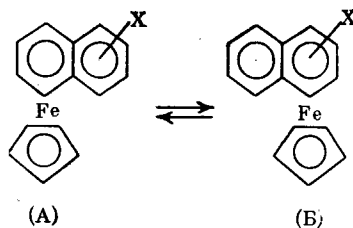
Имеются указания на возможность существования и статического эффекта Яна — Теллера в металлоценах. Рентгеноструктурный анализ декаметилферроцена ($d^6(^1A_{1g})$) и декаметилманганоцена ($d^5(^3E_{2g})$) обнаружил наличие искажения симметрии для орбитально-вырожденного комплекса манганоцена [56].

Картина, аналогичная наблюдаемой в случае ионов Cu^{2+} , была обнаружена при исследовании спектров ЭПР нафталинциклопентадиенилжелеза [57]. Анизотропный при 77 К ($g_{\parallel} = 2,09$, $g_{\perp} = 2,006$) сигнал при 150 К превращается в изотропный с $\bar{g} = 1/3$ ($g_{\parallel} + 2g_{\perp}$). Усреднение анизотропии g -фактора при повышении температуры у других аренциклопентадиенильных комплексов железа наблюдается вблизи точки плавления 1,2-диметоксизтана ($-70^\circ C$), в котором эти комплексы были получены путем восстановления натрия соответствующих катионов [25].

Возможность проявления эффекта Яна — Теллера в аренциклопентадиенильных комплексах железа определяется квазивырожденным характером состояния железа $d^7(^2E_{1g})$, расщепленного за счет низкосимметричного взаимодействия с ареновым лигандом. Особенность химической связи в данных соединениях по сравнению с дициклопентадиенильными состоит в том, что симметрия молекулярных волновых функций аренового и циклопентадиенильного лигандов различна. По этой причине общие молекулярные орбитали, приводящие к возникновению химической связи, образуются только из полносимметричных молекулярных орбиталей лигандов. Другие (более высокие) заполненные орбитали представляют собой только комбинации атомных орбиталей атома железа с молекулярными орбиталями циклопентадиенильного кольца [58]. В полносимметричной молекулярной волновой функции нафталина положения 9 и 10 соответствует максимальная электронная плотность, и можно предположить, что симметричному положению атома железа без учета эффекта Яна — Теллера соответствует минимум энергии в нейтральном комплексе. Искажение этого симметричного строения, связанное со смещением атома железа в сторону центра одного из бензольных ядер нафталина, может привести к появлению двух минимумов потенциальной энергии, расположенных симметрично относительно связи между атомами углерода в положениях 9, 10. Туннелирование атома железа между этими двумя минимумами в сочетании с вращением нафталинового лиганда вокруг связи нафталина с атомом железа должно привести к усреднению анизотропии g -фактора.

Для подтверждения данной модели движения были получены спектры ЭПР для $\alpha\text{-}CH_3C_{10}H_7FeC_5H_5$ и $\beta\text{-}FC_{10}H_7FeC_5H_5$ [57]. При 77 К их спектры не отличаются от спектра $C_{10}H_8FeC_5H_5$. При повышении температуры сигналы g_{\parallel} в спектрах $\alpha\text{-}CH_3C_{10}H_7\cdot FeC_5H_5$ и в $\beta\text{-}FC_{10}H_7FeC_5H_5$

расщепляются на два. Появление двух сигналов g_{\parallel} было связано с существованием двух изомеров (А) и (Б):



При 77 К существует лишь один изомер (А), как наиболее устойчивый, а при повышении температуры за счет миграции атома железа возникает также изомер (Б). Величина $g_{\parallel}^A - g_{\parallel}^B$ соответствует разности энергий $\Delta E_{AB} \sim 200 \text{ см}^{-1}$. Из температурной зависимости ЭПР-спектра $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeC}_5\text{H}_5$ были определены энергия колебательного кванта (300 см^{-1}) и величина туннельного расщепления ($1\text{--}3 \text{ см}^{-1}$) [57].

VI. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОЦЕНОВ И МЕХАНИЗМ СПИНОВОЙ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ

Приведенные магниторезонансные данные в сочетании с данными электронной абсорбционной спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, γ -спектроскопии и квантовохимических расчетов дают возможность достаточно полно описать всю схему энергетических уровней металлоценов и качественно хорошо укладываются в общую схему расположения энергетических уровней металлоценов: $a_{1g} \leq e_{2g} \ll e_{1g}^*$. Количественное описание этой схемы на основании экспериментальных данных невозможно без теоретического анализа.

Анализ полос $d-d$ -переходов в электронных спектрах поглощения d^6 -металлоценов $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ проводился в рамках теории поля лигандов [59]. Получены следующие одноэлектронные параметры, характеризующие энергетическую схему: $\Delta_1 = \varepsilon(e_{2g}) - \varepsilon(a_{1g}) = 7000 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_2 = \mathcal{E}(e_{1g}^*) - \varepsilon(a_{1g}) \approx 22\,000 \div 30\,000 \text{ см}^{-1}$. Результат $e_{2g} < a_{1g}$ находится в противоречии с данными ЭПР феррицина, основное состояние которого ${}^2E_{2g}$. По неэмпирическим расчетам для ферроцена $e_{2g} > a_{1g}$ [60]. В рамках неэмпирических расчетов ферроцена возникают значительные ($10\,000 \text{ см}^{-1}$) различия при сопоставлении энергий полос $d-d$ -переходов с величинами разности полных энергий основного и возбужденного состояний и разности энергий «замороженных» молекулярных орбиталей. Хотя первый способ является более строгим, однако с точки зрения согласия с экспериментом ему трудно отдать предпочтение [60]. При теоретическом анализе ионизационных потенциалов указанные выше различия достигают $\sim 6 \text{ эВ}$, что заставляет относиться с осторожностью к оценке расстояния между различными орбиталями по разности ионизационных потенциалов (теорема Купманса). Основным источником больших различий является вклад электронной релаксации и энергии перестройки электронной оболочки при ионизации комплекса [61].

Анализ полос переноса заряда позволяет оценить расстояние от уровней энергии металла до уровней лиганда [59, 60]. Полосы $d-d$ -переходов между a_{1g} , e_{2g} и e_{1g}^* -орбиталями и полосы переноса заряда лежат в видимой и ультрафиолетовой областях. По имеющимся данным возможные переходы между a_{1g} и e_{2g} -орбиталями лежат в красной и инфракрасной областях. Одна из инфракрасных полос (200 см^{-1}) в спектре феррицина отнесена к электронному переходу между состояниями 2E_2 и 2A_1 [62].

Таким образом, принципиальная схема уровней сэндвичевых соединений в настоящее время хорошо установлена и достаточно полно охарактеризована с количественной стороны. В работе [24] представлена

Электронные конфигурации различных металлоценов и *бис*-ареновых комплексов [24]

Соединение	Число <i>d</i> -электронов	Электронные конфигурации	Основное состояние
V(Cp) ₂	3	(<i>e</i> _{2g}) ² (<i>a</i> _{1g}) ¹	⁴ A _{1g}
Cr(Cp) ₂	4	(<i>e</i> _{2g}) ³ (<i>a</i> _{1g}) ¹	³ E _{2g}
V(C ₆ H ₆) ₂ ⁺	4	(<i>e</i> _{2g}) ³ (<i>a</i> _{1g}) ¹	³ E _{2g}
Cr(C ₆ H ₆) ₂ ⁺	5	(<i>e</i> _{2g}) ⁴ (<i>a</i> _{1g}) ¹	² A _{1g}
Fe(Cp) ₂ ⁺	5	(<i>a</i> _{1g}) ² (<i>e</i> _{2g}) ³	² E _{2g}
V(C ₆ H ₆) ₂	5	(<i>e</i> _{2g}) ⁴ (<i>a</i> _{1g}) ¹	² A _{1g}
Cr(C ₆ H ₆) ₂	6	(<i>e</i> _{2g}) ⁴ (<i>a</i> _{1g}) ²	¹ A _{1g}
Fe(Cp) ₂	6	(<i>e</i> _{2g}) ⁴ (<i>a</i> _{1g}) ²	¹ A _{1g}
Fe(C ₆ (CH ₃) ₆) ₂ ⁺	6	(<i>e</i> _{2g}) ⁴ (<i>a</i> _{1g}) ²	¹ A _{1g}
Co(Cp) ₂	7	(<i>e</i> _{2g}) ⁴ (<i>a</i> _{1g}) ² (<i>e</i> _{1g}) ¹	² E _{1g}
Fe(C ₆ (CH ₃) ₆) ₂ ⁺	7	(<i>e</i> _{2g}) ⁴ (<i>a</i> _{1g}) ² (<i>e</i> _{1g}) ¹	² E _{1g}
Ni(Cp) ₂	8	(<i>e</i> _{2g}) ⁴ (<i>a</i> _{1g}) ² (<i>e</i> _{1g}) ²	³ A _{1g}
Co(C ₆ (CH ₃) ₆) ₂ ⁺	8	(<i>e</i> _{2g}) ⁴ (<i>a</i> _{1g}) ² (<i>e</i> _{1g}) ²	³ A _{1g}
Ni(C ₆ (CH ₃) ₆) ₂ ⁺	8	(<i>e</i> _{2g}) ⁴ (<i>a</i> _{1g}) ² (<i>e</i> _{1g}) ²	³ A _{1g}

сводка электронных состояний некоторых комплексов, полученная на основе анализа теоретических и экспериментальных данных (табл. 9).

Наиболее сложным вопросом при описании электронной структуры рассматриваемых соединений является механизм делокализации спиновой плотности. Предпринимавшиеся до настоящего времени попытки расчета распределения спиновой плотности нельзя считать удовлетворительными, так как они исходили только из представлений о конкуренции процессов делокализации по π - и σ -связям [63]. Данные ЯМР ¹³C металлоценов показали, что картина делокализации является более сложной. Из сравнения спектров ЯМР ¹³C различных металлоценов видно, что в зависимости от природы металла меняется не только величина, но и знак парамагнитного сдвига. Если в никелеcene и кобальтиcene сдвиг отрицательный, то в ванадоcene и хромоcene — положительный, что соответствует отрицательному значению спиновой плотности неспаренного электрона на атомах углерода. Хотя знаки сдвигов сигналов протонов металлоценов коррелируют со знаками сдвигов сигналов ядер ¹³C в соответствии с уравнением Мак-Коннелла, количественного соответствия не наблюдается.

Для объяснения величины сдвигов ¹³C было предложено считать, что они определяются суммой трех вкладов [64]:

$$\sigma_{\text{эфф}}^c = \sigma_{\text{конт}}^{\pi} + \sigma_{\text{конт}}^{\sigma} + \sigma_{\text{дип}}$$

где $\sigma_{\text{конт}}^{\pi}$ -вклад имеет сложную природу. Он может непосредственно включать плотность неспаренного электрона, обусловленную обменным взаимодействием между 3*d*-орбиталями металла и 2*p*_z-орбиталями лигандов. Такая ситуация возникает, по-видимому, в никелеcene и кобальтиcene. Однако на атомы углерода спиновая плотность может смещаться и иным путем, за счет косвенного поляризационного механизма. Поляризационный механизм осуществляется в тех случаях, когда степень прямого сопряжения незначительна или равна нулю. В соответствии с теорией [65] взаимодействие неспаренного электрона с электронами заполненных орбиталей приводит к тому, что электроны с α - и β -спинами движутся по несколько отличным орбиталям. Суммирование спиновых плотностей по всем занятым орбиталям приводит к тому, что на отдельном атоме может возникнуть спиновая плотность как положительного, так и отрицательного знака. Авторы работы [64] считают, что поляризация атомных орбиталей металла и их взаимодействие с π -орбиталями лигандов приводит к появлению отрицательной спиновой плотности на атомах углерода в ванадоcene и хромоcene.

Хотя обменная поляризация и доминирует в передаче спиновой плотности к атомам углерода ванадоцена и хромоцена, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что одновременно существует прямая делокали-

зация положительной спиновой плотности, осуществляемая через π - и σ -орбитали и приводящая к отрицательному вкладу в сдвиг линий ЯМР ^{13}C . Этот эффект проявляется в меньшем отношении величин сдвигов линий ^{13}C и ^1H , которое для V равно -2 по сравнению со значением этого отношения $-4,5$ для Ni [64].

Прямой обмен между $3d$ -электронами металла и σ -орбиталями, расположенными в плоскости цикlopентадиенильных колец, должен приводить к большим константам СТВ вследствие существенного s -характера этих орбиталей. Псевдоконтактный вклад, по-видимому, невелик для ванадоцена и хромоцена, так как они находятся в A -состояниях и степень анизотропии их g -факторов мала. Однако этот вклад может быть заметным для хромоцена и кобальтицена.

Разделение вкладов, определяющих величины констант СТВ и контактных сдвигов линий ^{13}C и ^1H , имеет большое значение для понимания природы ароматичности и свойств π -электронной системы исследуемых комплексов, особенно в случае замещенных металлоценов и *бис*-ареновых комплексов. Полученные результаты обнаруживают существенные различия в свойствах свободных лигандов и лигандов, входящих в состав комплексов.

Были измерены парамагнитные сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H симметричных полиметилзамещенных катионов феррициния. Выделение контактного (фермиевского) и псевдоконтактного (диполь-дипольного) членов показало, что знаки контактных сдвигов на атомах углерода цикlopентадиенильных колец изменяются сложным образом в зависимости от числа и расположения метильных групп [66, 67]. При введении одной метильной группы знак контактного сдвига изменяется с отрицательного на положительный только у атома углерода, связанного с CH_3 -группой. При введении четырех метильных групп все атомы углерода, за исключением незамещенного атома, приобретают положительные знаки контактных сдвигов. Если число метильных групп в цикlopентадиенильном кольце равно 0, 2, 3, 5, то для всех атомов углерода в кольце характерен отрицательный контактный сдвиг. Для объяснения сложной картины распределения спиновой плотности, помимо упоминавшейся выше конкуренции различных механизмов делокализации, оказалось необходимым учесть возможность термического заселения неспаренным электроном близлежащих вакантных d -уровней и влияние расщепления вырожденных уровней молекулярных π -орбиталей цикlopентадиенила под действием заместителей.

* *
*

Проведенный анализ экспериментальных и теоретических исследований сэндвичевых соединений свидетельствует о наличии значительного прогресса в понимании природы сложной металлоорганической химической связи. Многоэлектронный характер этой связи определяет существование большого числа интересных эффектов, интенсивное изучение которых продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaffe H. H. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 156.
2. Шусторович Е. М., Дяткина М. Е. Докл. АН СССР, 1959, т. 128, с. 1234; 1960, т. 133, с. 141.
3. Dahl J. P., Balhausen C. J. Kgl. Danske Videnskab., Selskab, Mat. fys. Medd., 1961, v. 33, p. 5.
4. Balhausen C. J. Introduction to Ligand Field Theory. New York: McGraw Hill, 1962, p. 218.
5. Yamazaki M. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1260.
6. Moffitt W. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3386.
7. Rosenblum M. Chemistry of the Iron Group Metallocenes. New York: Intersc. Publ., 1965.
8. Robertson R. E., McConnell H. M. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 70.
9. Rettig M. F., Drago R. S. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1361.
10. Jesson J. P. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 579.

11. Prins R., Reinders F. J. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4929.
12. Prins R., Korswagen A. R. J. Organometal. Chem., 1970, v. 25, C-74.
13. Levy D. A., Orgel L. E. Mol. Phys., 1961, v. 4, p. 93.
14. Scott D. K., Becker R. S. J. Organometal. Chem., 1965, v. 4, p. 409.
15. Prins R. Mol. Phys., 1970, v. 19, p. 603.
16. Horsfild A., Wasserman A. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 3202.
17. Horsfild A., Wasserman A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 187.
18. Prins R., Korbeek A. G. J. Organometal. Chem., 1971, v. 33, p. C-33.
19. Fritz H. P., Keller H. J., Schwarzhans K. E. Ibid., 1966, v. 6, p. 632.
20. Anderson S. E., Rai R. Chem. Phys., 1972, v. 2, p. 216.
21. Köhler F. H. J. Organometal. Chem., 1974, v. 69, p. 145.
22. Köhler F. H. Ibid., 1974, v. 64, p. C-27.
23. Brintzger H., Palmer G., Sands R. H. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 623.
24. Anderson S. E., Drago R. S. Ibid., 1970, v. 92, p. 4244.
25. Solodovnikov S. P., Nesmeyanov A. N., Volkenau N. A., Kotova L. S. J. Organometal. Chem., 1979, v. 182, p. 239.
26. Solodovnikov S. P., Nesmeyanov A. N., Volkenau N. A., Kotova L. S. Ibid., 1980, v. 201, p. C-45.
27. Sutherland R. G., Chen S. C., Pannekoek M. J., Lee C. C. Ibid., 1971, v. 117, p. 61.
28. Dearman H. H., Porterfield W. W., McConnell H. M. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 696.
29. McConnell H. M., Porterfield W. W., Robertson R. E. Ibid., 1959, v. 30, p. 442.
30. Prins R., Bilben P., Van Voorst J. D. Ibid., 1967, v. 46, p. 1216.
31. Ветчинкин С. И., Солодовников С. П., Чибрикин В. М. Опт. и спектроск., 1960, т. 8, с. 137.
32. Köhler F. H. J. Organometal. Chem., 1976, v. 110, p. 235.
33. Hauser K. H. Z. Naturforsch., 1961, B. 16a, S. 1190.
34. Henrici-Olive G., Olive S. Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), 1967, B. 56, S. 223.
35. Henrici-Olive C., Olive S. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4831.
36. Шусторович Е. М., Дяткина М. Е. Ж. неорг. химии, 1961, т. 6, с. 249.
37. Nussbaum M., Voigtlander J. Z. Naturforsch., 1965, B. 20a, S. 1411.
38. Nussbaum M., Voigtlander J. Ibid., 1965, B. 20a, S. 1417.
39. Шусторович Е. М., Дяткина М. Е. Докл. АН СССР, 1960, т. 131, с. 113.
40. Peltham R. D., Sogo P., Calvin M. J. Chem. Phys., 1954, v. 26, p. 1354.
41. Грибов Б. Г., Козыркин Б. И., Кривосицкий А. Д., Чиркин Г. К. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, с. 91.
42. Prins R., Reinders F. J. Chem. Phys. Letters, 1969, v. 3, p. 45.
43. Karimov Y. U., Chibrikov V. M., Shchegolev I. F. J. Phys. Chem. Solids, 1963, v. 24, p. 1683.
44. Anderson S. E., Drago R. S. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3656.
45. Ammeter J. H., Swalen J. D. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 683.
46. Солодовников С. П. Ж. структ. химии, 1961, т. 2, с. 282.
47. McConnell H. M., Holm C. H. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 314.
48. Prins R., Van Voorst J. D. Chem. Phys. Letters, 1967, v. 1, p. 54.
49. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975, с. 238.
50. Voigtlander J., Schimilschek E. Z. Elektrochem., 1957, B. 61, S. 941.
51. Ammeter J. H., Bucher R., Oswald N. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7833.
52. Абрагам А. А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т. 1. М.: Мир, 1972, с. 505; т. 2, 1973, с. 238.
53. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. М.: Химия, 1976, с. 192.
54. Ammeter J. H. J. Magn. Res., 1978, v. 30, p. 299.
55. Ammeter J. H., Oswald N., Bucher R. Helv. Chim. Acta, 1975, v. 58, p. 671.
56. Freyberg D. P., Robbins J. L., Raymond K. N., Smart J. C. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 892.
57. Solodovnikov S. P., Nesmeyanov A. N., Volkenau N. A., Kotova L. S. J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 447.
58. Clack D. W., Warren K. D. Ibid., 1978, v. 152, p. C-60.
59. Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Grey N. B. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3603.
60. Rohmer M. M., Veillard A., Wood M. H. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 29, p. 466.
61. Bagus P. S., Walgren U. I., Almlof J. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 4628.
62. Gächter B. F., Königstein I. A., Aleksanjan V. T. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 4628.
63. Retig M. F., Drago R. S. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3432.
64. Anderson S. E., Matwiyoff N. A. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 13, p. 150.
65. McLachlan D. D. Mol. Phys., 1960, v. 3, p. 233.
66. Lyatijov I. R., Solodovnikov S. P., Babin V. N., Materikova R. B. Z. Naturforsch., 1979, B. 34b, S. 863.
67. Materikova R. B., Babin V. N., Solodovnikov S. P., Lyatijov I. R., Petrovsky P. V., Fedin E. I. Ibid., 1980, B. 35b, S. 1415.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, им. А. Н. Несмеянова Москва