На правах рукописи

Кравченко Элеонора Александровна

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯКР СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IV, V И VIII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

02.00.04. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ Диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук Институт Общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Официальные оппоненты:	член-корреспондент РАН Гехман Александр Ефимович (ИОНХ РАН)
	доктор химических наук Шевельков Андрей Владимирович (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова)
	доктор физико-математических наук Мефед Анатолий Егорович (Учреждение Российской академии наук Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН)
Ведущая организация	Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита диссертации состоится 22 ноября 2011 года в **11 часов на** Заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и Неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и Неорганической химии им. Н.С. Курнакова. Автореферат см. на сайте ВАК

Автореферат разослан 21 октября 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук, доцент

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Параметры ядерных квадрупольных взаимодействий (ЯКВ), которые определяют пространственную конфигурацию кристаллического электрического поля вокруг исследуемого ядра, отличаются уникальной чувствительностью к характеру электронного распределения, особенностям геометрического строения соединений и динамическим характеристикам кристаллической решётки. Данная область науки носит отчетливо выраженный междисциплинарный характер, о чем говорит разнообразие оригинальных подходов, разрабатываемых для изучения ЯКВ в самых различных областях - от ядерной физики до геологии. Целый ряд физических методов используется для опосредованного изучения ЯКВ: эффект Мессбауэра, ЯМР, методы возмущенных угловых у-корреляций, микроволновой спектроскопии и др.. Однако метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) является прямым и наиболее точным методом измерения параметров ЯКВ.

Несмотря на высокие требования к аппаратуре ЯКР, которая должна сохранять стабильность и высокую чувствительность во всем диапазоне частот квадрупольных взаимодействий (от сотен кГц до тысяч мГц), интерес к этой области исследований не ослабевает. В последнее десятилетие значительно возросло внимание к фундаментальным аспектам изучения ЯКВ в материалах с полезными свойствами. Увеличилось число работ, связанных с изучением кристаллов с особыми физическими свойствами, – органических сверхпроводников, спиновых стекол, а также материалов с разнообразными типами магнитного упорядочения. Предпринимаются активные усилия по разработке приборов ЯКР для дистанционного обнаружения азотсодержащих взрывчатых веществ и наркотиков.

В представленной диссертации разработаны экспериментальные подходы, основанные на определении параметров ЯКВ, а также способы интерпретации спектров ЯКР для получения информации, которую трудно или невозможно получить другими методами. В области координационной химии получена количественная информация о распределении электронной плотности в большом числе соединений непереходных и переходных элементов, включая комплексы с кратными связями. Аномалии в магнитных свойствах, выявленные в неорганических соединениях элеиентов VA группы, указывают на новые направления поиска решения современных актуальных задач. Учет магнитных свойств диамагнитных матриц может оказаться существенным для объяснения необычных магнитных свойств разбавленных магнитных полупроводников, а обнаруженное в результате легирования увеличение времени фазовой памяти спинов (времени спин-спиновой релаксации) в таких соединениях указывает на новое направление поиска материалов, используемых для создания магнитной памяти на основе ядерных спинов.

3

Цель работы: развитие экспериментальных подходов и способов интерпретации спектров ЯКР для количественного анализа электронных эффектов в результате замещения или изменения координационного числа (кч) центрального атома в координационных соединениях элементов IV и VIIIB групп, в том числе с кратносвязанными лигандами; выявление и количественная оценка различий в электронном строении близких аналогов – гексаиодокомплексов циркония и гафния (IV) со щелочными катионами, а также определение их структурных отличий в разных кристаллических модификациях; анализ кристаллохимических свойств неорганических соединений элементов VA группы с полимерными фрагментами в кристаллической решетке на основе спектров ЯКР; исследование природы неизвестных ранее магнитных свойств, обнаруженных в соединениях элементов VA группы, которые принято считать диамагнитными.

Научная новизна полученных результатов.

–Впервые определены параметры ЯКВ на ядрах ⁷⁵As, ^{121,123}Sb, ²⁰⁹Bi, ³⁵Cl, ^{79,81}Br, ¹²⁷I для большого числа координационных и неорганических соединений элементов IV, VA и VIIIB групп, многие из которых включены в известный справочник параметров спектров ЯКР (Landolt–Bornstein, V. 20. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy Data. 1987. H. Chihara, N. Nakamura), в Каталог спектров ЯКР ³⁵Cl соединений фосфора, содержащих связь P–Cl (И.А. Кюнцель, Г.Б. Сойфер. Препринт–Пермь: Изд-во ТГУ. Пермское отделение. 1991) и вошли в базу данных NQR Spectra Database. Japan Association for International Chemical Information (JAICI).

–Для неорганических соединений элементов VA группы с полимерными фрагментами в структурах установлена взаимосвязь между параметрами спектров ЯКР центральных атомов (⁷⁵As, ^{121, 123}Sb, ²⁰⁹Bi), их электронным и геометрическими строением, а также физическими свойствами. Метод ЯКР впервые использован для исследования последействия экстремальных условий (высоких температур и давлений) на стеклообразные сульфиды мышьяка. Выявлены локальные структурные изменения и определены условия рождения новых кристаллических модификаций, сопоставлены особенности их кристаллохимических характеристик.

– Впервые на основе данных ЯКР проведены систематические количественные оценки перераспределения электронной плотности, в том числе по *σ*- и *π*-системам валентных орбиталей, в результате замещения или геометрической перестройки координационных полиэдров с изменением кч центрального атома для комплексов непереходных элементов IV группы (Si, Ge, Sn) и комплексов переходных элементов VIII группы (Ru, Os) с кратносвязанными лигандами. Выявлены и охарактеризованы электронные эффекты, структурные проявления которых лежат ниже точности обнаружения их рентгеноструктурными методами.

– Впервые определены температурные области существования кристаллических

модификаций для близких аналогов – гексаиодоцирконатов и гафнатов(IV) щелочных металлов R_2ZrI_6 и R_2HfI_6 (R = Li, Na, K, Rb, Cs). С помощью ЯКР ¹²⁷I обнаружены неизвестные ранее фазовые переходы, проанализированы структурные отличия комплексов в разных кристаллических модификациях, определена роль катионов в их формировании. Количественно охарактеризованы тонкие отличия химических связей металл–иод в па́рах комплексов с одинаковыми катионами.

– В соединениях $RM_kA_lO_m$ (M = Bi, Sb; R = Ba, Cd; A = Al, B, Ge, Br, Cl) с валентными s- и p-электронами, которые принято считать диамагнитными, с помощью ЯКР и СКВИД-магнитометрии обнаружены магнитные свойства, не укладывающиеся в рамки известных физико-химических закономерностей. Установлено, что в этих соединениях, не содержащих атомов d- или f-элементов, существуют внутренние упорядоченные магнитные поля напряженностью до 250 Гс. Обнаруженные поля намного сильнее магнитных полей, создаваемых ядерными магнитными моментами (единицы Гс), но на порядки меньше, чем в обычных ферро- и антиферромагнетиках, что свидетельствует о существовании нового явления. Впервые найдено, что введение в кристалл такого соединения малых количеств (десятых долей мол. %) «магнитных» атомов d- или f-элементов приводит к радикальным изменениям в спиновой динамике ядер ²⁰⁹Bi: скорость ядерной спин-спиновой релаксации в результате легирования уменьшается почти на порядок.

– Получены первые данные об особенностях динамики ядерных спинов в традиционно считающихся диамагнитными кислородных соединениях висмута(III). На основе исследования практически неизученных процессов релаксации ядерного спина в многоуровневых системах с неэквидистантными уровнями энергии получены данные об особенностях влияния слабых внешних магнитных полей и легирующих парамагнитных атомов на характер релаксации ядерных спинов в соединениях с аномальными магнитными свойствами. Впервые наблюдалось замедление скорости ядерной спин-спиновой релаксации при введении в кристалл парамагнитных атомов переходных или редкоземельных элементов. Проведены первые эксперименты по исследованию процессов спин-решеточной релаксации ядер ²⁰⁹Ві в легированных монокристаллах Ві₄Ge₃O₁₂.

Практическая значимость работы. Разработаны экспериментальные подходы и способы интерпретации спектров ЯКР, позволившие в рамках единого метода решать разнообразные задачи координационной и неорганической химии. При исследовании с помощью ЯКР электронных эффектов комплексообразования и замещения в координационных соединениях элементов IV группы, в том числе с кратносвязанными лигандами, получена информация, существенно расширяющая представления, получаемые с помощью рентгеновских методов. Сопоставление

результатов ЯКР с данными рентгеновских исследований позволило получить количественные данные об изменении эффективного заряда, сопровождающего то или иное изменение межатомных расстояний, что, в свою очередь, помогло уточнить возможные пределы изменения структурных параметров под влиянием заместителей. Спектры ЯКР выявили электронные эффекты, структурные проявления которых лежат ниже точности рентгеновского эксперимента.

При проведении анализа кристаллохимических свойств координационных соединений элементов VA группы с полимерными фрагментами в кристаллической решетке получены результаты, определяющие взаимосвязь между параметрами спектров ЯКР, геометрическими характеристиками, электронным строением и физическими свойствами соединений, которая может быть полезной при поиске материалов с заданными функциональными свойствами. На примере стеклообразных мышьяка продемонстрирована перспективность метода ЯКР сульфидов для исследования последействия экстремальных условий (высоких температур и давлений) на вещество. При отсутствии принципиальных ограничений для использования в этой области метод дает важную информацию о локальных структурных изменениях, областях стабильности кристаллических модификаций и рождении новых, об их кристаллохимических характеристиках, в то время как дифракционные картины РФА в таких экспериментах очень сложны ДЛЯ индицирования.

С помощью ЯКР выявлены аномалии в магнитных свойствах соединений элементов VA группы, которые принято считать диамагнитными. В них обнаружено присутствие локальных магнитных полей, существенно превышающих поля ядерных магнитных моментов, что указывает на новые направления поиска решения современных актуальных задач. Изучение природы аномальных магнитных свойств у веществ с валентными s- и p-электронами, как и исследование влияния легирующих парамагнитных атомов на скорость потери спинами фазовой когерентности в таких соединениях важны для понимания необычных магнитных свойств материалов, используемых для спинтроники (например, разбавленных магнитных полупроводников). Обнаруженное в результате легирования увеличение времени спинспиновой релаксации (времени фазовой памяти спинов) указывает на новое направление поиска материалов для создания магнитной памяти на основе ядерных спинов. Новые данные о магнитных свойствах соединений элементов VA группы дополняют наши знания в области материаловедения и позволяют по-новому классифицировать известные висмутсодержащие диамагнетики.

На защиту выносятся:

– результаты анализа взаимосвязи между спектральными параметрами ЯКР ⁷⁵As,

^{121, 123}Sb, ²⁰⁹Bi, ³⁵Cl, ^{79, 81}Br, ¹²⁹I, электронными характеристиками химической связи и кристаллохимическими особенностями неорганических координационных соединений элементов VA группы с полимерными фрагментами в кристаллической решетке, а также анион-катионных и молекулярных комплексов;

–данные количественного анализа перераспределения электронной плотности, в том числе по валентным *σ*- и *π*-орбиталям, в результате замещения или геометрической перестройки полиэдров с изменением кч центрального атома в молекулярных и анион-катионных галогенокомплексах элементов IV группы (Si, Ge, Sn). и анион-катионных комплексах переходных элементов VIII группы (Ru, Os) с кратносвязанными лигандами;

-систематические количественные данные об электронных эффектах замещения ацидолигандов в комплексах тетра- и гексагалогенидов олова (IV) на группы R (Alk, Ph), значительно превосходящие ацидолиганды по донорной способности;

-результаты анализа электронного распределения в комплексах R[OsNHal₄], R₂[OsNHal₅] и R₂[Os/RuNOHal₅] (Hal = Cl, Br, I), где нитридо- (N≡) и нитрозо- (NO≡) группы образуют тройную (псевдотройную) связь с центральным атомом;.

–результаты изучения динамики решетки комплексных соединений элементов IVB группы (Zr, Hf) и выявление в них ранее неизвестных фазовых переходов, а также анализа тонких отличий химических связей металл–галоген в близких аналогах – па́рах комплексных гексаиодоцирконатов и гафнатов(IV) с однинаковыми катионами;

–результаты исследования аномальных магнитных свойств неорганических соединений элементов VA группы с валентными s- и p-электронами, обнаруженных с помощью измерения параметров ЯКВ; особенности ядерной релаксации в соединениях с аномальными магнитными свойствами.

Объекты исследования: Согласно задачам данной работы изучены координационные и неорганические соединения элементов VA группы с полимерными фрагментами в кристаллической решетке составов A₂X₃, MAX₂ и M_3AX_3 (M = Cu⁺, Ag⁺, Tl⁺; A = As, Sb, Bi; X = S, Se), α - и β -Sb₂O₄, Ba_kBi_lA_mO_n (A = Al, B, Ge, Br, Cl), молекулярные и анион-катионные гетеролигандные комплексы VA и IV групп SbF₃.xMHal (M = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺; Hal = F, Cl), (NPCl₂)₃.SbCl₅ $(NPCl_2)_3$. TaCl₅, $(NPCl_2)_4$. SbCl₅, 2SbCl₅. P₂O₃Cl₄, MCl₄L, MHal₄L₂, Cat₂[RSnHal5]²⁻, R_n SnHal_{4-n}L₂ (M = Sn, Ge, Si; Hal = Cl, Br, I; R = Alk, Ph; Cat – одновалентный катион, L – кислород- и азотсодержащие донорные лиганды; n = 1, 2; $M_2(Zr/Hf)I_6$ (M = Li⁺, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), комплексы осмия и рутения с кратносвязанными лигандами Cat[OsNHal₄], Cat₂[OsNHal₅] и Cat₂[Os/RuNOHal₅] (Cat – одновалентный катион, Hal = Cl, Br, I).

Апробация работы. Результаты диссертации были доложены и опубликованы в трудах следующих конференций, симпозиумов и совещаний: XV Международный Конгресс по координационной химии (Москва, 1973); V Всесоюзное совещание "Физические и математические методы в координационной химии" (Кишинев, 1974); 1й Советско-Индийский Симпозиум "Актуальные проблемы спектроскопии магнитного резонанса неорганических материалов" Душанбе, 1982); Всесоюзная конференция по магнитному резонансу в конденсированных средах (Казань, 1984); IV, V, VI Всесоюзные совещания "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1986; 1988; 1990); VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI Международные Симпозиумы по спектроскопии ЯКР (Москва, 1981; Кингстон, Канада, 1983; Дармштадт, ФРГ 1985; Канпур, Индия, 1988; Такаяма, Япония, 1989; Лондон, Великобритания, 1991 (приглашенный доклад); Цюрих, Швейцария, 1993 (приглашенный доклад); Провиденс, США, 1995; Пиза, Италия, 1997; Лейпциг, Германия, 1999; Хиросима, Япония, 2001 (приглашенный доклад); XX, XXVIII Конгрессы Ампера "Магнитный резонанс и родственные явления" (Таллин, 1979, Кентербери, Великобритания, 1996); Специализированный Коллоквиум Ампера "ЯМР и ЭПР широких линий в твердых телах" (Словения, 2003); XIII Объединенная по Международная Конференция сверхтонким взаимодействиям И XVII Международный Симпозиум по ядерным квадрупольным взаимодействиям (Бонн, Германия, 2004); XIV Объединенная Международная Конференция по сверхтонким взаимодействиям и XVIII Международный Симпозиум по ядерным квадрупольным взаимодействиям (Бразилия, 2007); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 2007; XXXVIII Международная Конференция по координационной химии (Израиль, Иерусалим, 2008).

Работа проводилась при поддержке Программ ОХНМ РАН (2003-2005 и 2006-2008) и Президиума РАН (N° 20), программы JSPS (Япония, 1997) и РФФИ (проекты 96-03-34238, 96-03-34280, 02-03-33280).

Личный вклад автора. Соискателю принадлежит основная роль в постановке задач и выборе направлений исследований. Автором выполнена основная часть экспериментальных исследований, интерпретация, обработка и анализ полученных результатов.

Основное содержание диссертации опубликовано в 99 работах, включющих монографию; 65 статей в международных и реферируемых отечественных научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, в том числе 4 обзора; 3 статьи в сборниках научных трудов и 30 тезисов докладов на международных и отечественных научных конференциях.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, шести глав, включающих краткий обзор литературы по теме каждой главы, выводов, списка цитируемой литературы. Объем составляет 230 страниц и включает 38 таблиц, 50 рисунков. Список цитируемой литературы включает 200 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определены актуальность, выбор объектов исследования, цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость результатов, степень их апробации и личный вклад автора.

ГЛАВА 1. Спектры ЯКР и их связь с кристаллохимией и электронным строением соединений элементов VA группы. В этой главе кратко описаны основы интерпретации спектров ЯКР ⁷⁵As,^{121,123}Sb,²⁰⁹Bi, ³⁵Cl для комплексных и неорганических соединений элементов VA группы с полимерными фрагментами в структуре. Показана связь спектральных характеристик ЯКР – частот переходов, констант квадрупольной связи ККС = $e^2 Qq_{zz}/h$ и параметров асимметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП) $\eta = |q_{xx}-q_{yy}|/q_{zz}$ – с характером химической связи, особенностями электронного строения и кристаллохимическими свойствами соединений: числом кристаллографически независимых позиций квадрупольного атома в структуре и их заселенностью; геометрией окружения этого атома; фазовым составом образца; состоянием окисления центрального атома; последействием экстремальных условий (высоких температур и давлений) на вещество.

1.1. Кристаллографическая, химическая и магнитная неэквивалентность атомов в решётке и её проявления в спектрах ЯКР. Спектроскопия ЯКР оперирует рядом структурно чувствительных параметров (частотный сдвиг, мультиплетность, расщепление, ширина линии, температурная зависимость резонансных частот). В спектрах ЯКР существует соответствие между числом линий спектра и числом неэквивалентных позиций, занятых атомом в кристаллической решетке. При этом химическая неэквивалентность атомов вызывает значительные (до 40–50%) расщепления в спектрах ЯКР из-за различия в электронном строении, например, мостиковых и концевых атомов (табл. 1). Для химически одинаковых атомов в кристаллографически неэквивалентных позициях расщепления в спектрах ЯКР из-за различиях расщепления в спектрах ЯКР обусловлены эффектами кристаллического поля, которые включают вклады в ГЭП кулоновских взаимодействий, сил дисперсии, невалентных взаимодействий и др..

Таблица 1. Частоты ЯКР⁸¹Вг (мГц) димеров NbBr₅ и TaBr₅.

I wormige It Incite			
Соединение	Концевой атом Br	Мостиковый атом Br	
NbBr ₅	50.53(8); 52.11(4)	87.96; 88.39; 89.07	
TaBr ₅	54.98(2) 55.30; 56.59	90.30	

Такие расщепления редко превышают 5% (см. расщепления в группах частот концевых и мостиковых атомов Br в табл. 1). Ситуация, при которой позиции атомов в кристалле отличаются лишь направлением осей ГЭП, (такие атомы называют магнитно неэквивалентными), выявляется в спектрах ЯКР наложением слабого постоянного магнитного поля H_e . В табл. 2 приведен спектр ЯКР ^{121,123}Sb соединения CdSb в нулевом внешнем магнитном поле. Синглетные лнии для каждого перехода

ruomida 2. Chekip miti bo coedimentin Cubo nph 500 K.								
Част	оты переходов	, мГц	<i>e²Qq/h</i> , мГц	η,%				
$\Delta m = 1/2 - 3/2$	$\Delta m = 3/2 - 5/2$	$\Delta m = 5/2 - 7/2$]			
45.70	84.55		285.4	25.2				
31.34	50.43	77.45	363.7	25.2				
		Частоты переходов $\Delta m = 1/2 - 3/2$ $\Delta m = 3/2 - 5/2$ 45.7084.5531.3450.43	Частоты переходов, мГц $\Delta m = 1/2 - 3/2$ $\Delta m = 3/2 - 5/2$ $\Delta m = 5/2 - 7/2$ 45.70 84.55 31.34 50.43 77.45	Частоты переходов, мГц $e^2 Qq/h$, мГц $\Delta m = 1/2 - 3/2$ $\Delta m = 3/2 - 5/2$ $\Delta m = 5/2 - 7/2$ 45.7084.55285.431.3450.4377.45363.7	Частоты переходов, мГц e^2Qq/h , мГц η ,% $\Delta m = 1/2 - 3/2$ $\Delta m = 3/2 - 5/2$ $\Delta m = 5/2 - 7/2$ 285.425.245.7084.55285.425.231.3450.4377.45363.725.2			

Таблица 2. Спектр ЯКР ^{121,123}Sb соединения CdSb при 300 К.

указывают на единственное кристаллографическое положение атомов Sb в элементарной ячейке. Однако, магнитное поле *H*_e выявляет в ней 4 пространственно различных тензора ГЭП и, соответственно, 4 дублета в спектре ЯКР (рис. 1). Ионная



Рис. 1. Зеемановские расщепления линии перехода $\Delta m = 3/2 - 5/2$ в спектре ЯКР ¹²¹Sb монокристалла CdSb в произвольной ориентации в магнитном поле H = 480 Э (сплошная линия) и исходная линия в нулевом поле (пунктир).

природа соединения PBr₅ ([PBr₄]⁺. Br⁻) отчетливо выявлялась по мультиплетности и расщеплениям линий ЯКР ³⁵Cl (табл. 3). При этом различие в электронном строении атомов брома в катионах с ковалентными связями [PBr₄]⁺ и анионах Br⁻ отражалось в низкочастотном сдвиге частот ЯКР для аниона Br⁻ более в 180 мГц.

Таблица 3. Частоты ЯКР⁸¹Вг соединений, содержащих ионы Вг⁻, при 77К.

Соединение	ν, мГц	Отнесение
PBr ₅	200.35, 199.71, 198.96, 198.89	$[PBr_4]^+$
	19.42	Br

Температурная зависимость линий ЯКР может дать более полную структурную

информацию. Её анализ для продукта взаимодействия пирофосфорилхлорида (ПФХ) $P_2O_3Cl_4$ со SbCl₅ показал, что он является молекулярным комплексом состава 2SbCl₅. $P_2O_3Cl_4$. Изменение мультиплетности спектра ЯКР ³⁵Cl при –125°C (рис. 2) выявляет в нем фазовый переход с повышением симметрии молекулы. Две линии в группе Sb–Cl, образовавшиеся из слившихся дублетов, угасают при –30 ÷ –40°C из-за вращения или



Рис. 2. Температурная зависимость частот ЯКР ³⁵Cl комплекса 2SbCl₅.P₂O₃Cl₄

либраций одного из октаэдров SbCl₅O вокруг оси Cl_{акс}–Sb–O. Вторая акцепторная группа такой возможности, видимо, не имеет, т.к. относимые к ней сигналы ЯКР видны до $+30^{\circ}$ C (рис. 2). Две линии, не меняющие наклона при прохождении через область фазового перехода, следует отнести к аксиальным атомам Cl; высокочастотные сигналы относятся к группам PCl₂ донорного лиганда ПФХ. Схема строения комплекса, который должен обладать указанными особенностями – существованием для одной из двух групп внутримолекулярной координации ClPCl...SbCl₅, препятствующей вращению этой группы SbCl₅, и отсутствием таких препятствий для второй группы SbCl₅ – изображена на рис. 3, где одна из групп PCl₂ повернута на 180° относительно ее положения в свободной молекуле ПФХ.

Высокая точность измерения частот ЯКР позволяет независимое определение величин ККС и η для каждого из квадрупольных атомов, даже если их в структуре несколько и они содержат изотопы ядер с разными спинами и занимают в кристалле несколько позиций. Эта возможность отличает метод ЯКР от других методов измерения параметров ЯКВ. Однако, отнесение линий при расчете таких спектров оказывается сложной процедурой, особенно если измеренный набор частот по тем или иным причинам окажется неполным. Для решения таких задач была составлена прорамма расчета величин ККС и η на ЭВМ. Примером расчета является полный



Рис. 3. Схема строения комплекса 2SbCl₅.P₂O₃Cl₄ по данным ЯКР.

спектр ЯКР сегнетоэластика α -Sb₅O₇I (табл. 4), состоящий из 27 линий переходов для ядер ¹²¹Sb (спин *I* = 5/2), ¹²³Sb (*I* = 7/2) и ¹²⁷I (*I* = 5/2). Отнесение показало, что в

		Частот	20			
Атом	Изотоп	ν ₁	ν ₂	v ₃	<u>е 0</u> 9, мГц <u>h</u>	η,%
Sb I	¹²¹ Sb ¹²³ Sb	112,82 95,56	159,13 93,60	147,99	563,3 718,0	60,2
Sb II	¹²¹ Sb ¹²³ Sb	101,14 77,19	169,15 99,50	156,00	580,7 740,3	40,0
Sb III	¹²¹ Sb ¹²³ Sb	111,32 90,93	168,89 98,98	156,63	589,9 752,0	51,9
Sb IV	¹²¹ Sb ¹²³ Sb	88,94 58,71	169,26 101,50	154,74	568,8 724,9	19,95
SbV	^{\$21} Sb ^{\$23} Sb	89,79 59,11	171,26 102,75	156,54	574,5 733,2	19,5
I	127 I	16,25	23,55		82,4	58, 1

Таблица 4. Спектр ЯКР ^{121,123}Sb и ¹²⁷I соединения *α*-Sb₅O₇I при 77 К.

согласии с данными рентгеноструктурного анализа (PCA) структуру α -Sb₅O₇I составляют пять типов полиэдров атомов сурьмы и полиэдр атома иода, образующий кубооктаэдр из 12 атомов сурьмы¹. Положение атома I в центре этого полиэдра объясняет малую величину ККС ¹²⁷I.

1.2. Спектральные параметры ЯКР ⁷⁵As, ^{121,123}Sb, ²⁰⁹Bi и геометрия окружения центрального атома в координационных полимерах элементов VA группы. Результаты ЯКР-исследований неорганических соединений с полимерными образованиями в структурах к началу данной работы были особенно малочисленны. Их химические формулы отражают лишь количественное соотношение компонент, а вклады меж- и внутримолекулярных взаимодействий в ККС сравнимы по величине, как, например, в халькогенидах мышьяка, сурьмы и висмута составов A_2X_3 , M^IAX_2 и $M^I_3AX_3$ (M = Cu, Ag, Tl; A = As, Sb; X = S, Se). Полимерные фрагменты образуют в структуре цепочки (ленты) $(AX_2)_{\infty}$ или кольца $(AX_2)_n$, базовыми структурными единицами в которых являются пирамидальные группы AX_3 . На схеме строения

¹V. Krämer //Acta Crystallogr. 1975. V. B31. P. 234.

сульфида сурьмы Sb₂S₃ видно, что ленты (Sb₄S₆) $_{\infty}$ составлены из полиэдров Sb(1)S₃ – тригональных пирамид и полиэдров Sb(2)S₅ – искаженных квадратных пирамид (или ψ -октаэдро в с учетом неподеленной пары электронов (нпэ)) (рис. 4). Спектры ЯКР



Рис. 4. Схема расположения атомов в структуре Sb₂S₃.

⁷⁵As, ^{121,123}Sb, ²⁰⁹Bi халькогенидов состава A₂X₃ приведены в табл. 5. Для анализа их взаимосвязи с особенностями электронного строения удобно использовать Таблица 5. Спектры ЯКР двойных халькогенидов состава A₂X₃.

	T (16)	Изотоп	Част	оты пере	Гц)	eOalh		
	<i>г</i> (д)	HISTICH	1/2-3/2	3/2-5/2	5/2-7/2	7/2-9/2	(мГц)	ŋ (%)
Sh ₂ S ₂	77	121Sb(I)	47.71	95.41			318.0	
<u>7</u>		123Sb(I)	28.96	57.90	86.86		405.4	0.8
		121Sb(II)	42.98	73.29			250.7	
		128Sb(II)	32.27	43.13	67.45		319.4	37.7
Sb ₂ Se	77	121Sb(I)	40.91	81.78			272.7	0.0
	.	123Sb(I)	24.83	49.68	74.51		347.0	
		121Sb(II)	34.98	57.73			198.6	41.8
		123Sb(II)	27.02	33.92	53.30		253.3	
Bi ₂ S ₂	77	209Bi(I)	14.25	28.29	42.25	56.63	339.6	3.0
1012003	•	209Bi(II)	21.50	14.73	16.32	23.77	152,75	88.9
As-S-	300	75A8(T)	71.92				141	
110203	000	75As(II)	69.53				135	
As ₂ Se	. 77	78As(I)	60.25					
		75A8(II)	56.07					
As ₂ Te	3 300	75As(I)	41,12					

приближения полуэмпирической теории Таунса-Дэйли. Согласно последним параметры квадрупольных взаимодействий для атома Sb(1), образующего правильную тригональную пирамиду (рис. 5), равны

 $e^2 Qq_{zz}/e^2 Qq_0 = U_p = -3(b-a)\cos\alpha/(1-\cos\alpha) = 3s_1^2(a-b) = (a-b)(1-\operatorname{ctg}^2\theta),$ (1.1) где *a* – заселенность орбитали нпэ, *b* – заселенности орбиталей, участвующих в связях А—Х, $s_1^2 = \cos\alpha/(1-\cos\alpha)$. По условию нормировки $s^2 + 3s_1^2 = 1$. Очевидно, что когда нпэ атома A химически инертна (a = 2), соотношение (1.1) принимает вид

$$e^{2}Qq_{zz}/e^{2}Qq_{0} = U_{p} = 3s_{1}^{2}(2-b) = 3s_{1}^{2}(i+1) = 3(1+i)\cos\alpha/(1-\cos\alpha).$$
(1.2)

Участие нпэ в связи понижает величину ККС, увеличивая валентный ресурс центрального атома и, соответственно, его кч. Из табл. 5 видно, что для атомов A(2), участвующих во вторичных взаимодействиях, значения ККС понижены, а параметров η увеличены по сравнению с атомами A(1). Величина низкочастотного сдвига ККС для атома A(2) относительно атома A(1) в соединениях A₂X₃ служит,





Рис.5. Оси координат для тригональных групп АХ₃ или RAХ₃

таким образом, мерой способности атома A(2) к росту его кч путем образования донорно-акцепторных связей с атомами X соседних полиэдров. Показано, что как в двойных, так и в тройных соединениях этого типа нпэ стереохимически активна и дает существенный вклад в различие величин ККС для атомов A(1) и A(2).

Исследование спектров ЯКР ^{121,123}Sb комплексов состава SbF₃. xMHal (M = Na, K, Rb, Cs, NH₄) выявило в них полиэдры атомов Sb разнообразных геометрических конфигураций. Несколько наглядных примеров приведено в табл. 6. По имеющимся для ряда комплексов структурным данным было определено соответствие между конфигурацией полиэдра сурьмы и величинами ККС ^{121,123}Sb. Благодаря жесткой геометрии полиэдров параметры спектров ЯКР для разных структурных единиц явились характеристичными для всех комплексов, где они обнаружены. Так, анионные цепи в KSb₂F₇ (рис. 6) состоят из ψ -октаэдров (I) и тригональных ψ - бипирамид (II)². Аналогичные ψ -октаэдры по данным ЯКР присутствуют также в структурно неизученных комплексах KSbClF₃, RbSb₂F₇(I), RbSb₂ClF₆ (I) (табл. 6). Значения KKC, близкие к таковым для атомов Sb(II) в структуре KSb₂F₇, найдены для комплексов RbSb₂F₇, RbSb₂ClF₆ и CsSb₄F₁₃ (II), выявляя структурную аналогию соединений KSb₂F₇, RbSb₂F₇ и RbSb₂ClF₆. Комплекс CsSb₂F₇ образован димером из идентичных тригональных ψ -бипирамид³. Близкое по типу окружение атомов

²H. Mastin and R.R. Ryan // Inorg. Chem. 1971. V. 10. № 8. P. 1757.

³R.R. Ryan, S.H. Mastin and A.C. Larson //Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 2893.

	<u> </u>	стоты п	ереходо	в ЯКР, м	лГц	ккс	ккс	
	121	Sb	_	123_{Sb}		мГц	мГц	
Соединение	Δ <i>m</i> 1/2—3/2	Δm $_{3/2-5/2}$	Δm $1/2-3/2$	Δm 3/2-5/2	Δm 5/2-7/2	¹²¹ Sb	¹²³ Sb	η, %
SbF_3	80.66	160.9	49.17	97.64	146.59	536.7	684.2	4.3
KSb_2F_7 (I)	79.99	158.5	49.48	95.90	144.32	529.1	674.1	8.7
(II)	83.14	165.0	51.16	100.08	150.51	550.8	702.6	7.3
KSbClF ₃	79.78	158.9	49.15	95.92	144.22	530.1	674.1	7.2
$RbSb_2F_7$ (I)	79.90	157.5	49.68	95.54	143.97	526.1	672.5	9.8
(II)	82.37	163.2	50.95	98.88	148.77	544.8	694.9	8.6
RbSb ₂ ClF ₆ (I)	79.89	157.8	49.60	95.53	143.90	527.2	672.1	9.7
(II)	82.40	163.2	50.95	98.84	148.80	544.8	694.7	8.7
$NH_4Sb_2F_7$ (I)	79.93	159.1	48.97	96.53	145.02	530.8	677.0	5.9
(II)	80.94	161.3	49.63	97.65	146.67	538.0	684.9	6.3
$CsSb_2F_7$	79.42	154.9	50.44	93.56	141.55	518.5	661.8	13.8
$CsSb_4F_{13}$ (I)	79.47	155.1	50.44	93.55	141.53	519.0	661.6	13.8
(II)	83.12	163.1	52.26	98.50	148.80	545.3	695.2	12.2
NH ₄ SbClF ₃	78.03	155.7	47.57	94.46	141.80	519.3	661.9	4.0

Таблица 6. Спектры ЯКР ^{121,123}Sb фторокомплексов сурьмы(III) при 77 К.



• Sb; \bigcirc F.

Рис. 6. Анионные цепи в структуре KSb_2F_7 согласно данным³.

сурьмы существует и в комплеках $CsSb_4F_{13}(I)$ и NH_4SbClF_3 (табл. 6). Значение ККС $^{121,123}Sb$ для $NH_4Sb_2F_7$ (II), близкое к значению для исходного SbF_3 , указывает на тесное сходство в окружении атомов Sb в этих анионах. Таким образом спектры ЯКР $^{121,123}Sb$ струкурно неизученных комплексов SbF_3 .хMHal позволили обнаружить в них ψ -октаэдры, тригональные ψ - бипирамиды и ψ -тетраэдры в качестве полиэдров, образующих анионные цепи.

1.3. Спектры ЯКР и фазовый состав образца. Спектральные проявления экстремальных воздействий на вещество. В первой части раздела приведены результаты ЯКР-исследования отличий друг от друга оксидов α - и β -Sb₂O₄, в которых атомы сурьмы находятся в двух состояниях окисления, +3 и +5. В литературе дискутировался вопрос о том, являются ли они полиморфными модификациями одного состава или это индивидуальные фазы различной стехиометрии, близкой к Sb₂O₄. Аналогичные структуры обоих оксидов различаются лишь чуть более сильным искажением октаэдрического окружения атомов Sb(V) в α -Sb₂O₄, что отражают и

Таблица	Таблица 7. Спектры ЯКР ^{121,123} Sb α-Sb ₂ O ₄ и β-Sb ₂ O ₄ при 77К.							
Оксид (Этнесени	е Изотоп	Частоты	переходов	<u>, мГц</u>	<i>e²Qq/h</i> , мГц	η, %	
			1/2-3/2	3/2-5/2	5/2-7/2			
α -Sb ₂ O ₄	Sb(III)	¹²¹ Sb	77.1	184.4		497.8	17.4	
	. ,	123 Sb	50.0	89.3	135.6	634.9		
	Sb(V)	121 Sb	22.0	43.7		145.9	6.6	
	. ,	¹²³ Sb		26.5	39.9	186.1		
β -Sb ₂ O ₄	Sb(III)	121 Sb	72.3	138.5		464.8	18.5	
		123 Sb	47.3	83.2	126.6	592.8		
	Sb(V)	121 Sb	21.9	41.6		139.8	20.4	
	` '	123 Sb		25.1	38.2	179.1		

спектры ЯКР ^{121,123}Sb (табл. 7). Запись спектров, однако, выявила и еще одно важное

различие соединений: линии ЯКР 121,123 Sb для α -Sb₂O₄ оказалась гораздо более широкими (>1 мГц), чем для β -Sb₂O₄ (рис. 7), и повторный отжиг образца в запаянной



Рис. 7. Записи линий переходов в спектре ЯКР ¹²¹Sb соединения α -Sb₂O₄: ν_1 для Sb(V) (a) и ν_2 для Sb(III) (б) и линий тех же переходов в спектре β -Sb₂O₄ ((в) и (г)).

и откачанной ампуле в течение 250 часов при температуре около 520°C к сужению линий не привел. Следовательно, результаты ЯКР подтверждают данные о наличии в α -Sb₂O₄ сверхстехиометрического кислорода в статистически неупорядоченных позициях. Согласно этим данным α - и β -Sb₂O₄ являются фазами с различной стехиометрией, близкой к Sb₂O₄.

Во второй части раздела описаны резльтаты применения метода ЯКР ⁷⁵Аs к исследованию последействия экстремальных условий на стеклообразные сульфиды мышьяка As_2S_3 и As_2S_5 . На рис. 8 представлены последовательные изменения стеклообразного As_2S_3 , происходящие под давлением 40–70 кбар при росте температуры до 1000°C: стекло $As_2S_3 \rightarrow \alpha$ - As_2S_3 (фаза идентична природному минералу аурипигмент) $\rightarrow \alpha$ - As_2S_3 . γ - $As_2S_3 \rightarrow \gamma$ - As_2S_3 . Промежуточная фаза α - As_2S_3 . γ - As_2S_3 , образованная мостиковыми связями As^{α} ...S ... As^{γ} , из-за сложности дифракционных картин РФА фаза была определена как β - As_2S_3 (рис. 8 б). Спектр ЯКР ⁷⁵Аs этого образца при



Рис. 8. Записи спектров ЯКР ⁷⁵As образцов, идентифицированных методом РФА как α - (а), β - (б) и γ -As₂S₃ (в). Спектры образцов после отжига: γ -As₂S₃ (г) и β -As₂S₃ (д). Во вставке *справа* – спектр ЯКР ⁷⁵As природного минерала аурипигмент.

отжиге указал на отчетливую тенденцию к переходу β -As₂S₃ $\rightarrow \gamma$ -As₂S₃: линии α -фазы резко уменьшились, а линии γ -фазы существенно сузились (рис. 8 д). Обе модификации, α -As₂S₃ и γ -As₂S₃ (рис. 8 а, г) имеют, судя по данным ЯКР, сходные структурные черты, характеризующиеся двумя кристаллографически различными позициями атомов As(III). Аналогичными исследованиями было определено строение As₂S₅, образующегося из стекла при давлениях 40–70 кбар и температурах до 600 °C. При отсутствии ограничений для использования в этой области метод дает информацию об областях стабильности кристаллических модификаций, локальных структуных изменениях, рождении новых модификаций и их кристаллохимических особенностях.

ГЛАВА 2. Электронные эффекты перестройки координационных полиэдров MCl₄L₂ \rightarrow MCl₄L в комплексных тетрахлоридах олова, германия и кремния. В этой главе представлены результаты сравнительного изучения электронного строения псевдооктаэдрических (MCl₄L₂) и тригональнобипирамидальных (MCl₄L) хлорокомплексов, где M = Sn, Ge, Si.

2.1. Псевдооктаэдрические комплексы тетрахлоридов олова; определение *цис-транс-*изомерии по спектрам ЯКР. Исследование методом ЯКР электронных эффектов комплексообразования и замещения может дать информацию, существенно расширяющую представления, получаемые с помощью рентгеновских методов. Однако к началу настоящей работы количественные данные о перераспределении электронной плотности при изменении геометрии аддукта, связанном с изменением кч центрального атома, были малочисленными и отрывочными. Получение таких данных, например, для комплексов SnCl₄L₂ и SnCl₄L затруднялось отсутствием иис-транс-изомерии $SnCl_4L_2$. Из спектральных критериев комплексов экспериментального материала того времени следовало, что ΗИ частотные расщепления спектров или мультиплетность, ни температурные зависимости частот ЯКР не являются надежными критериями изомерии комплекса.

Однако, как следует из соображений симметрии, для экваториальных и аксиальных атомов хлора различны условия перекрывания орбиталей, и, значит, должны различаться значения параметров асимметрии ГЭП *η*. Единственная частота перехода для изотопов хлора со спином I = 3/2, однако, не позволяет одновременно найти значения ККС и η из известного выражения $v = e^2 Q q_{zz} (1 + \eta^2/3)^{1/2}/2h$, и задача измерения η на ядрах ³⁵Cl всегда рассматривалась как весьма актуальная. Величины η на ядрах ³⁵Cl могут быть найдены методом Зееман-анализа монокристаллов. Однако, эти эксперименты сложны, трудоемки и связаны с выращиванием монокристаллов комплексов тетрахлоридов олова, большинство которых, как, впрочем, и кремния и германия, гигроскопичны. Мы адаптировали к имеющейся у нас аппаратуре подход, основанный на Фурье-анализе огибающей квадрупольного спинового эха (ОСЭ) и расчете спектров медленных биений ОСЭ в слабых внешних магнитных полях (15-100 Э). С его помощью были измерены величины η в большом числе порошковых комплексов тетрахлоридов олова, кремния и германия. Знание величин η позволило оценить значения эффективных зарядов (- ρ , e) на атомах и выполнить достоверное отнесение линий спектра к экваториальным и аксиальным атомам хлора. Соотношения Таунса-Дейли, связывающие параметры ЯКР с характеристиками химической связи Sn-Cl, т.е. степенью ионного i, σ - и π - ковалентного характеров без учета *sp*-гибридизации орбиталей атомов хлора, имеют вид

$$U_{\rm p} = e^2 Q q_{\rm zz} / e^2 Q q_{\rm o} = |(N p_{\rm x} + N p_{\rm y})/2 - N p_{\rm z}| = \sigma - \pi/2 = (1 - i) - (3/2)\pi$$
(2.1)

$$\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz} = [3(Np_x - Np_y)]/[2Np_z - (Np_x + Np_y)] = 3(\pi_x - \pi_y)/[2\sigma - \pi].$$
(2.2)
Здесь $Np_z = 2 - \sigma$, $Np_x = 2 - \pi_x$; $Np_y = 2 - \pi_y$; $\pi_x + \pi_y = \pi$; $i + \sigma + \pi = 1$.

Типичные спектры ЯКР *цис-транс*-изомеров комплексов вместе с характеристиками связей Sn–Cl приведены в табл. 8, 9. Сравнение литературных данных, полученных с помощью Зееман-анализа монористаллов, с нашими результатами для порошковых образцов показало, что найденные обоими методами величины η близки. Из табл. 8 видно, что величины η для аксиальных атомов хлора в *цис*-изомерах комплексов

отличны от нуля на несколько процентов, характеризующих вклад в величину η

Таблица 8. Типичные спектры ЯКР ³⁵Cl *цис*-изомеров комплексов SnCl₄.L₂ при 77 K, усредненные по кристаллографически независимым позициям, и параметры связей M–Cl; $|\Sigma \rho, e|$ – суммарный эффективный заряд на атомах хлора.

Лиганд L	а/э	ν, мГц	η, %	Np _σ	$\Delta N p_{\pi}$	- <i>ρ</i> , e	$\Sigma \rho$, e
POCl ₃	a	21.13	2.3	1.61	0.01	0.60	2.40
	Э	19.41	11.4	1.63	0.03	0.60	
MeOH	a	20.09	2.6	1.63	0.01	0.62	2.50
	Э	17.68	12.6	1.66	0.03	0.63	
EtOH	a	20.34	3.8	1.62	0.01	0.61	2.46
	Э	17.62	21.3	1.66	0.045	0.62	

эффекта поля кристалла (внешних зарядов, стерических факторов и др.). На экваториальных же атомах хлора величины η в обоих изомерах были существенно выше и могли достигать 20%. Более того, частоты ЯКР для аксиальных

Таблица 9. Типичные спектры ЯКР ³⁵Cl *транс*-изомеров комплексов тетрахлорида олова SnCl₄.2L при 77 K, усредненные по кристаллографически независимым позициям (кроме L = Et₂O), и характеристики связей M–Cl.

		.	3.7			
Лиганд L	v, мГц	η, %	Np _σ	$\Delta N p_{\pi}$	- <i>ρ</i> , e	Σ <i>ρ</i> , e
ΤΓΦ	19.02	13.5	1.64	0.03	0.61	2.44
Et_2O	19.44	13.0	1.63	0.03	0.60	2.40
	19.47	13.6	1.63	0.03	0.60	
Et ₂ O ^a	19.34	11.4				
	19.44	11.6				
ΓΜΦΤ	17.90	10.6	1.66	0.02	0.64	2.56
дБС ^о	18.33	15.3	1.65	0.03	0.62	2.48

^{*}данные Зееман-анализа⁴ для монокристалла при 235 К; ⁰дибензилсульфид.

атомов хлора в *цис*-изомерах всех без исключения исследованных аддуктов оказались выше, чем для экваториальных (рис. 9). При этом соответствующие диапазоны частот



Рис. 9. Штрих-диаграммы частот ЯКР ³⁵Cl для комплексов *mpaнc*- SnCl₄.2L (a), *цис*- SnCl₄.2L (б), тригонально-бипирамидальных комплексов SnCl₄.L (в) и исходного тетрахлорида олова (г). Штриховые линии – частоты аксиальных, сплошные – экваториальных атомов хлора.

⁴Mishima M., Okuda T. //Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. V. 62. № 7. P. 2263

практически не перекрывались, так что для *цис*-изомеров частоты лежали в интервалах 17.5 мГц< v_{3KB} <19.8 мГц < v_{aKC} < 22.0 мГц, а для *транс*-изомеров в интервале 17.2 мГц < v_{3KB} < 19.4 мГц, близком к интервалу соответствующих частот в спектрах ЯКР *цис*- изомеров (рис. 9). Полученные результаты позволили установить два критерия для определения *цис*-изомерии комплексов SnCl₄L₂ по спектрам ЯКР: – наличие в спектре ЯКР ³⁵Cl пары линий с близкими к нулю значениями η , которые отвечают присутствию в комплексе атомов хлора в аксиальных позициях. Этот

критерий, очевидно, применим при возможности измерения величин η ; – присутствие в спектре ЯКР ³⁵Сl линий на частотах выше 19,8 мГц, что также

говорит о присутствии в комплексе аксиальных атомов Cl. Преимущество второго критерия состоит в том, что он не требует измерения величин η и, следовательно, более универсален.

2.2. Тригонально-бипирамидальные комплексы тетрахлорида олова(IV).

Найденный критерий изомерии комплексов SnCl₄L₂ позволил далее перейти к сравнительному изучению электронного строения комплексов одного акцептора с атомом олова в различных окружениях — гекса- и пентакоординационном. Штрихдиаграммы их частот ЯКР ³⁵Cl приведены на рис. 9. Типичный спектр ЯКР ³⁵Cl тригонально-бипирпмидального комплекса с характеристиками связей Sn–Cl дан в табл. 10. Геометрия комплекса MCl₄.L позволяет взаимодействие атома М лишь с одной р_π-орбиталью экваториального атома хлоа (3p_x), тогда как заселенность другой (3p_y) равна $Np_y = 2$. Обозначив $\pi_x = \pi$, получим в этом случае $\eta = 3\pi/(2U_p)$, так что

KOMILJICKCA SIICI4L	при // Кийсл	рдні О ч	511014.			1
Лиганд L	<i>v</i> , мГц	$\eta, \%$	$N \mathbf{p}_{\sigma}$	π	$-\rho$, e	$\Sigma \rho, e$
MeNO ₂	э 24.39 э 24.26 э 24.01	10.6 14.0 8.4	1.54 1.54 1.55	0.03 0.04 0.02	0.51 0.50 0.53	2.16
	a 20.21	4.5	1.63	0.01	0.62	
SnCl ₄	24.30, 24.23 24.14, 23.72	2.9 ⁶		>0.02	<0.54	<2.15

Таблица 10. Типичный спектр ЯКР 35 Сl и характеристики связей М–Сl для комплекса SnCl₄L при 77 К и исходнго SnCl₄.

величина η становится мерой π -характера связи М–Сl. Из табл. 10 видно, что спектры ЯКР тригонально-бипирамидальных комплексов заметно отличаются от спектров псевдооктаэдрических. Они содержат триплет от экваториальных атомов хлора в области частот, близкой к частотам исходного SnCl₄, и низкочастотный синглет от аксиального атома хлора. В обоих типах комплексов (табл. 8–10) величины η для экваториальных атомов Cl выше, чем для аксиальных, и пределы их изменений близки. Главное различие между комплексами состоит в заселенностях $3p_{\sigma}$ -орбиталей экваториальных связей Sn–Cl. В пятикоординационных комплексах они, в среднем, на 0.1е меньше, чем в псевдооктаэдрических. Суммарные величины эффективных зарядов на атомах хлора ($|\Sigma \rho$, e|) в псевдооктаэдрических комплексах больше (в среднем, на 0.3 е), чем в тригонально-бипирамидальных (табл. 8–10), что подтверждает общепринятое представление об относительно большей степени переноса заряда в псевдооктаэдрических аддуктах.

2.3. Пента- и гексакоординационные комплексы тетрахлоридов кремния и германия. Типичные спектры ЯКР ³⁵Cl и электронные характеристики связей М–Cl для пентакоординационных комплексов кремния и германия приведены в табл. 11.

Таблица 11. Типичные спектры ЯКР ³⁵Cl и характеристики связей М–Cl для комплексов MCl₄L и исходных MCl₄, усредненные по кристаллографически независимым позициям. В скобках – относительные интенсивности линий.

Соединение	<u>a</u>	ν, мГц	η, %	$\Delta N p_{\pi}$	<i>-ρ</i> , e	Σ <i>ρ</i> , e
	Э					
SiCl ₄ .Me ₃ N	Э	21.40(3)	38.43	0.1	0.47	2.06
	a	18.86	1.7	0.00	0.65	
SiCl ₄		20.39	2.7	>0.07	< 0.52	<2.08
GeCl ₄ .Me ₃ N	Э	24.77(3)	24.9	0.08	0.44	1.94
	a	20.59	2.0	0.005	0.62	
GeCl ₄		25.66	2.2	>0.04	< 0.47	<1.89

Хотя по виду они аналогичны спектрам комплексов олова(IV) (триплет и низкочастотный синглет), электронные характеристики экваториальных связей M–Cl в комплексах с разными атомами M отличны друг от друга. Значения η для них заметно возрастают в ряду Sn < Ge < Si, а частоты ЯКР ³⁵Cl для комплексов кремния ниже, чем для комплексов германия и олова, что объясняется увеличенным π -характером связей Si–Cl (см. (2.1) и (2.2)). В аддуктах германия π -связывание также имеет место, но выражено слабее, и еще меньше оно в комплексах SnCl₄L.

В сводной табл. 12 сопоставлены усредненные характеристики связей и

Таблица 12. Средние значения эффективных зарядов на атомах хлора(– ρ , е), заселенности их валентных 3р-орбиталей в комплексах MCl₄L и MCl₄L₂, а также изменения $\delta\rho$, δNp_{σ} , $\delta\Delta Np_{\pi}$ на экваториальных атомах хлора при переходе от MCl₄L к MCl₄L₂.

	Sn				Ge		Si			
MCl_4L_2	Npσ	$\Delta N p_{\pi}$	- <i>p</i> ,e	Npσ	$\Delta N p_{\pi}$	- <i>p</i> ,e	Npσ	$\Delta N p_{\pi}$	- <i>p</i> ,e	
Cl _{ЭКВ}	1.645	0.025	0.620	1.614	0.021	0.593	1.641	0.023	0.618	
Clarc	1.624	0.007	0.617	1.641	0.0	0.641	1.662	0.005	0.657	
MCl ₄ L										
Cl _{ЭКВ}	1.550	0.029	0.521	1.510	0.080	0.430	1.572	0.102	0.470	
Clarc	1.627	0.005	0.622	1.620	0.009	0.611	1.654	0.004	0.650	
St	nCl₄L→S	nCl ₄ L ₂		GeCl4L-	$GeCl_4L \rightarrow GeCl_4L_2$			$SiCl_4L \rightarrow SiCl_4L_2$		
δρ	δNpa	σ δΔλ	p_{π}	δρ	$\delta N p_{\sigma}$	$\delta\Delta N p_{\pi}$	δρ	$\delta N p_{c}$	$\delta \Delta N p_{\pi}$	
+0.099	+0.095	5 -0.00	4	+0.163	+0.104	-0.059	+0.148	+0.06	69 -0.079	

величины эффективных зарядов на атомах хлора для всех изученных шести- (MCl₄L₂) и пятикоординационных (MCl₄L) комплексов тетрахлоридов олова, кремния и германия. С ростом кч их центрального атома значения эффективных зарядов на экваториальных атомах хлора заметно возрастают, но в комплексах олова этот рост практически целиком обусловлен ростом заселенности $3p_{\sigma}$ - орбиталей атома хлора. В комплексах германия абсолютные величины вкладов $3p_{\sigma}$ - и $3p_{\pi}$ -систем в рост эффективного заряда на атоме Cl составляют 0.104 и 0.059, соответственно, а в комплексах кремния вклад $3p_{\pi}$ -орбиталей в увеличение заряда на атоме хлора уже превышает вклад $3p_{\sigma}$ -орбиталей (соответственно, 0.079 и 0.069). Данные ЯКР для пентакоординационных аддуктов SiCl₄L и GeCl₄L свидетельствуют, таким образом, о значительном вкладе π -характера в экваториальные связи Si-Cl и Ge-Cl, который оценивается, в среднем, как 0.1 и 0.08 е, соответственно.

ГЛАВА 3. Электронные эффекты замещения и их структурные проявления в комплексах олова(IV) составов $R_nSnHal_{4-n}L_2$ и [RSnHal₅]²⁻(R = Alk, Ph).

Следующий этап работы включал количественную оценку перераспределения электронной плотности в координационных соединениях олова(IV) при замещении одного или двух ацидолигандов на группы R, превосходящие эти лиганды по σдонорным свойствам. Были изучены ряды SnHal₄L₂ \rightarrow R_nSnHal_{4-n}L₂ и [SnHal₆]²⁻ \rightarrow [RSnHal₅]²⁻, где R = Alk, Ph; Hal = Cl, Br, I; L – кислород- и азотсодержащие лиганды. Для большинства комплексов, изученных методом ЯКР ³⁵Cl, ⁸¹Br, ¹²⁷I, известны данные РСА.. Сочетание двух экспериментальных методов, дающих независимую комплементарную информацию о таких свойствах соединений, как распределение электронной плотности и геометрическое строение соединений, позволило избежать косвенных оценок при изучении проблемы на количественном уровне.

3.1. Сравнительные возможности и ограничения при использовании спектральных параметров ЯКР и данных РСА для оценки электронных эффектов замещения. В начале раздела проведен анализ факторов, влияющих на точность результатов РСА и ЯКР и сопоставлены ограничения, накладываемые на параметры спектров ЯКР и межатомные расстояния при использовании их в качестве меры электронного влияния заместителей. Проанализированы основные источники погрешностей в определении атомных позиций методом РСА. Суммарный вклад систематических погрешностей и неупорядоченности (например, при статистическом замещении одного из атомов Наl метильной группой в комплексах типа MeSnHal₃ (ГМФТ)₂) мог понизить точность измерений настолько, что в хлоридах (а нередко и в бромидах) она оказывалась ниже уровня изучаемых электронных эффектов. Тем не

менее данные PCA чрезвычайно важны как для контроля отнесения линий в спектрах ЯКР, так и для оценки изменений эффективного заряда при том или ином изменении межатомных расстояний.

Анализ факторов, определяющих основные источники погрешностей при измерении спектров ЯКР (ошибка в измерении частоты перехода (нахождение точки максимума амплитуды резонансной линии), пренебрежение асимметрией ГЭП, температурная зависимость частот и вклад заряда катионов в частоту ЯКР для анионкатионных комплексов) показал, что для обсуждаемых соединений вносимая ими неопределенность не превышает нескольких процентов, и частотные сдвиги в результате замещения существенно превосходят ошибки измерения. Влияние заместителей является исключительно электронным эффектом, и изменение спектров ЯКР в результате замещения служит адекватной мерой такого влияния.

3.2. Спектральные и структурные эффекты алкильных (фенильных) заместителей в комплексных галогенидах олова(IV). Изветсно, что результирующее изменение характера связи Sn-Hal при введении заместителя R в анион $[SnHal_6]^{2-}$ или комплекс SnHal₄L₂ определяется характером электронного строения всего аддукта – величинами относительных энергий АО центрального атома, галогенов и заместителей, а также состоянием окисления центрального атома. Преобладающим может быть цис-, либо транс-ослабление, либо цис-ослабление, сопровождаемое относительно более слабым *транс*-влиянием, которое, в принципе, может проявляться как ослабление или упрочнение. С помощью ЯКР в изученных определены характер и направление влияния комплексах заместителей И количественное соотношение эффектов транс-и цис-влияния.

Для исходных и замещенных комплексов олова из спектров ЯКР оценивались эффективные заряды (ρ , е) на атомах галогенов, определялось их изменение ($\Delta \rho$) в результате введения заместителей R и относительное ослабление (упрочнение) связи Sn–Hal:

$$\Delta |\rho| / |\rho|, \% = [|\rho| (R_n Sn Hal_{4-n} L_2) - |\rho| (Sn Hal_4 L_2)] / |\rho| (Sn Hal_4 L_2).$$
(3.1)

Для сравнения электронных и структурных проявлений влияния заместителей аналогичным образом оценивалось относительное удлинение (укорочение) соответствующих связей Sn–Hal в структурно изученных соединениях:

 $\Delta d/d$, % = [$d(R_nSnHal_{4-n}L_2) - d(SnHal_4L_2)$]/ $d(SnHal_4L_2)$. (3.2) В табл.13 приведены данные ЯКР и РСА, наглядно отражающие закономерности, выявленные при исследовании большого числа комплексов. Практически во всех *транс*-влияние заместителя R проявлялось только как *транс*-упрочнение связей Sn–Hal: эффективный отрицательный заряд на атомах Hal в *транс*-положении к

Комплекс	<i>-ρ</i> , e	$\Delta \rho / \rho, \%$	d(Sn-Cl), Å	$\Delta d/d, \%$	Отнесение
$(NMe_4)_2SnCl_6$	0.696		2.424(3)		Cl–Sn–Cl
$(NMe_4)_2$ EtSnCl ₅	0.670	-3.7	2.407(3)	-0.7	Cl-Sn-Et
	0.753	+8.2	2.516(10)	+3.8	Cl-Sn-Cl
(MeNH ₃) ₂ SnCl ₆	0.712		2.417(3)		Cl-Sn-Cl
(MNH ₃) ₂ EtSnCl ₅	0.672	-5.6	2.426(1)	+0.4	Cl-Sn-Et
· · · · ·	0.769 ^a	+8.0	$2.521(1)^{a}$	+4.3	Cl-Sn-Cl
	\mathbf{L}	= ΓΜΦΊ			
$m pa Hc-SnCl_4L_2$	0.640		2.388(1)		Cl-Sn-Cl
<i>транс</i> -EtSnCl ₃ L ₂	0.620	-3.2	2.379(1)	-0.4	Cl-Sn-Et
<i>транс</i> -Me ₂ SnCl ₂ L ₂	0.810	+26.6	2.570(1)	+7.6	Cl-Sn-Cl
<i>транс-</i> SnBr ₄ L ₂	0.561		2.55(1)		Br–Sn–Br
<i>транс</i> -Me ₂ SnBr ₂ L ₂	0.791	+41.0	2.74(1)	+7.4	Br–Sn–Br
$uuc-SnI_4L_2$	0.537		$2.813(2)^{0}_{5}$		I-Sn-I
,	0.495		$2.782(2)^{0}$		I-Sn-O
m pa H c-Et ₂ SnI ₂ L ₂	0.782	+51.5	3.016(1)	$+7.8^{B}_{-}$	I-Sn-I
m pa H c-Ph ₂ SnI ₂ L ₂ (I)	0.695	+34.7	2.957(1)	+5.7 ^B	I-Sn-I
(II)	0.689	+33.5	2.938(1)	$+5.0^{B}$	I-Sn-I
		L = bipy			
<i>uuc-</i> SnBr ₄ L	0.630		2.565(1)		Br–Sn–Br
	0.536		2.540(1)		Br–Sn–N
<i>uuc</i> -Bu ₂ SnBr ₂ L	0.733	+36.7	2.714(1)	+6.8	Br–Sn–N
,		L = py			
<i>транс-</i> SnBr ₄ L ₂	0.563				Br–Sn–Br
<i>транс</i> -Et ₂ SnBr ₂ L ₂	0.770	+36.8			Br–Sn–Br
<u>транс-Me₂SnBr₂L₂</u>	0.766	+36.1	2.719(5)		Br–Sn–Br

заместителю R убывал по абсолютной величине ($\Delta |\rho| < 0$) по сравнению с зарядом в Таблица 13. Изменение характера связей Sn–Hal при замещении ацидолигандов.

 0 Среднее значение; 0 Для SnI₄(Ph₃PO)₂; B относительно SnI₄(Ph₃PO)₂.

незамещенных комплексах. Исключением исходных явился комплекс цис-EtSnCl₃(ДМСО)₂, в котором сильные донорные лиганды компенсировали эффект транс-упрочнения. Превалирующим эффектом замещения являлось ослабление (удлинение) связей Sn-Hal в *цис*-положении к заместителю R по сравнению со связями Sn-Hal в исходных незамещенных комплексах (табл. 13). Величина этого эффекта зависит от природы лиганда и варьирует в пределах 8-3% для моноалкилзамещенных хлоро- и 11-20% для бромокомплексов. При этом связи Sn-Hal в цисположении к заместителю R удлиняются, примерно, на 0.1 Å во всех комплексах независимо от природы галогена, что сопровождается увеличением отрицательного эффективного заряда на атомах хлора, брома и иода в среднем на 0.08, 0.1 и 0.12 е, соответственно, и свидетельствует о росте влияния заместителей в направлении Cl< Br<I. Введение второго заместителя R и образование комплекса R₂SnHal₂L₂ аддитивно увеличивает эффект ослабления (удлинения) связи Sn-Hal. В комплексах диалкилдихлоро-, дибромо- и дииодостаннатов он превышает 25, 40 и 50%, соответственно, и

сопровождается удлинением связей Sn-Hal, примерно, на 0.2 Å. Фенильные заместители ослабляют связи *цис*-Sn-Hal в меньшей степени, чем алкильные: различие в величинах эффективных зарядов на атомах I в комплексах диалкил- и дифенилдииодидов R₂SnI₂L₂ составляет, в среднем, 0.08 е. Данные ЯКР позволяют сопоставить масштаб эффектов *цис*-ослабления и *транс*-упрочнения: эффект приращения отрицательного заряда ($+\Delta |\rho|/|\rho|$) на атомах Hal (*цис*-ослабления связи Sn-Hal) в 2–3 раза превосходит эффект *транс*-упрочнения ($-\Delta |\rho|/|\rho|$).

В целом электронные эффекты замещения симбатны структурным проявлениям, хотя в монозамещенных хлорокомплексах олова(IV) укорочение связи Sn-Cl в *транс*сравнимо с погрешностью РСА. Для комплекса позиции К заместителю (MNH₃)₂EtSnCl₅ метод PCA не обнаружил *транс*-укорочения, тогда как согласно спектрам ЯКР ³⁵С1 *транс*-упрочнение связи Sn-Cl составило 5.6% (табл. 13). В спектрах всех исследованных комплексов частотные сдвиги для атомов хлора в транс-положении к заместителю превышали погрешность измерения, и эффект транс-упрочнения уверенно выявлялся в них по уменьшению эффективного заряда на соответствующем атоме хлора. О величине спектральных эффектов можно судить по тому факту, что различие частот ЯКР ⁸¹Вг для цис- и транс-атомов Вг в спектре $[RSnBr_5]^{2-}$ превышало 50 мГц. Как видно из данных для Me₂SnBr₂(py)₂, Et₂SnBr₂(py)₂ и Bu₂SnBr₂(bipy) (табл.13), влияние различных алкильных групп на ослабление связей Sn-Hal практически одинаково. Отсюда следует, что наблюдавшиеся для комплексов диалкилдибромостаннатов различия в *цис*-ослаблении связей Sn-Br от 22 до 41% обусловлены различием вкладов лигандов L в суммарный эффект *цис*-ослабления.

Интересно, что при введении в комплексы тетраиодидов олова фенильных заместителей величина η для атома I существенно возрастала. Введение фенильных групп, возмущавшее π -электронное облако атомов иода и не сопровождавшееся структурными изменениями, регистрируемыми методом РСА, является еще одним примером, когда спектры ЯКР выявляли электронные эффекты, структурные проявления которых лежат ниже точности рентгеновского эксперимента.

ГЛАВА 4. Электронные эффекты кратной связи и геометрия нитридо- и нитрозогалогенокомплексов осмия и рутения. Известно, что замещение одного из атомов галогенов на лиганд L в анионе $[MHal_6]^{2-}$, где M – атом переходного элемента, сопровождается преимущественным изменением связи M–Hal в *транс*положении к лиганду L, которое зависит от особенностей связывания L–M. Известны примеры и удлинения, и укорочения этой связи по сравнению со связями M–Hal в *цис*-положении к лиганду L. Мы исследовали оба случая, вводя в октаэдрический анион $[Os(Ru)Hal_6]^{2-}$ заместитель L, образующий кратную связь с атомом металла. В

25

качестве лигандов L брали нитридо- (N=) и нитрозо- (NO=) группы, образующие различные по электронному строению тройные (квазитройные) связи с атомами металла. Полученные комплексы $R_2[OsNHal_5]$, $R[OsNHal_4]$, $R_2[Os(Ru)NOHal_5]$ (Hal = Cl, Br, I; R– одновалентный катион) изучали методом ЯКР ³⁵Cl, ^{79, 81}Br, ¹²⁹I.

4.1. Нитридогалогенокомплексы осмия. Нитридолиганд образует с атомом Os кратную (тройную) связь, все компоненты которой имеют ковалентный характер, что обусловливает ее сильное *транс*-ослабляющее действие по сравнению со средней длиной экваториальной связи Os–Hal (табл.14). Приподнятость атома Os над экваториальной плоскостью в изученных комплексах затрудняет акцептирование p_{π} -

Таблица 14. Структурные параметры нитридогалогенокомплексов осмия (усреднены по кристаллографически независимым позициям экваториальных атомов галогенов).

Комплекс		<u> </u>	Угол (°)		
	Os≡N	Os–Hal _{экв}	Os-Hal _{акс}	N≡M-Hal _{экв}	
(Ph ₄ As)[OsNCl ₄]	1,60	2,31	_	104,6	
$K_2[OsNCl_5]$	1,61	2,36	2,61	96,2	

электронной плотности с экваториальных атомов галогенов. Это, а также большая π донорная способность нитридолиганда и отсутствие вакансий на d*_{ϵ} -орбиталях предполагают читсый σ -характер связей Os–Hal в этих комплексах. О пренебрежимо малом вкладе π -характера в связи Os–Hal свидетельствует и корреляция между частотами ЯКР ³⁵Cl и значениями экваториальных расстояний Os–Cl (рис.11). Этот





Факт при отсутствии в комплексах меж- и внутрианионных вторичных контактов позволили считать величины η для атомов Hal равными нулю. В табл. 15 приведены спектры ЯКР ³⁵Cl, ⁸¹Br, ¹²⁷I некоторых из изученных нитрозокомплексов вместе со

спектрами исходных соединений. Спектр ЯКР ³⁵Cl комплекса K₂[OsNCl₅] подтверждает наличие в анионе зеркальной плоскости симметрии, хотя сигнала от аксиального атома хлора нам обнаружить не удалось. Однако, вид полных спектров ЯКР ⁸¹Br для комплексов Rb₂[OsNBr₅] и (NH₄)₂[OsNBr₅], указывающих на драматическое (более чем на 90 мГц) понижение частоты ЯКР для *транс*-атома Br относительно средней частоты экваториальных атомов (табл. 15), и учет соотношения v(⁸¹Br)/v(³⁵Cl) ~ 7 позволили заключить, что частота ЯКР для аксиального атома хлора должен лежать в инервале 7.5–9 мГц, где чувствительность спектрометра не оптимальна.

Таблица 15. Спектры ЯКР ³⁵Cl, ⁸¹Br, ¹²⁷I нитридогалогенокомплексов и исходных гексагалгенокомплексов осмия при 77 К.

Комплекс	$(v^{35}Cl / e^2Qq/h^{127}I)$ мГц	Комплекс	$(v^{81} \text{Br} / e^2 Qq/h^{127} \text{I}) \text{ м} \Gamma \mu$
K ₂ [OsNCl ₅]	20.225; 20.42 ^{a} ; 20.785	Rb ₂ [OsNBr ₅]	140.205; 141.0 ^a ; 144.36
	_		49.28 ⁰
$K_2[OsCl_6]$	16.88	(NH ₄) ₂ [OsNBr ₅]	137.63 ^a ; 141. <u>2</u> 1; 146.37
$K_2[RuCl_6]$	17.35		41.22 ⁶
$K_2[OsI_6]$	471.2	$K_2[OsBr_6]$	113.52; 111.07

^а – линии двойной интенсивности; ⁶ – частоты ЯКР для аксиальных атомов брома, остальные – для экваториальных

Как видно из рис. 11, частоты ЯКР ³⁵Cl для аниона $[OsCl_6]^{2-}$ отклонялись от корреляции, свидетельствуя об акцептировании электронной плотности с валентных $3p_{\pi}$ -орбиталей атомов хлора на разрыхляющие d*_ε -орбитали комплекса. Расчет нитридогалогенокомплексов велся нами без учета sp-гибридизации орбиталей атомов галогенов (табл. 16). Как видно из результатов расчета, большая прочность и устойчивость группировки Os=N приводит к постоянству величины ее заряда для каждой группы галогенидов (хлоридов, бромидов, иодидов), даже если те заметно отличаются по своим кристаллохимическим свойствам (табл. 14). Значения энергии уровня Os4 $f_{7/2}$, оцененные методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), указали на более высокий положительный заряд на атоме Os в нитридокомплексах, чем в K₂[OsCl₆]⁵. Отсюда следует, что чем сильнее величина заряда на атоме Os в исходных гексагалогенидах, тем выше будет отрицательный заряд на нитридолиганде.

4.2. Комплексные нитрозопентагалогениды осмия и рутения. *Транс*ослабляющее влияние нитрозогруппы намного слабее, чем лиганда $N \equiv$, поскольку в квазитройной связи $M \cong$ NO лишь одна π -компонента является ковалентной. Она образует с атомом M химическую связь с сильными π -акцепторными и слабыми σ -донорными свойствами. Слабость структурных эффектов и отсутствие надежных

⁵Нефедов В.И., Тришкина Е.М., Синицын М.Н. и др.// ДАН СССР. 1986. т. 291 № 3. С. 614; Нефедов В.И., Синицын М.Н., Салынь Я.В. и др.// Корд. хим. 1975. Т. 1 № 1. С. 1618.

Таблица 16. Данные РЭС⁵ и средние значения эффективных зарядов (ρ , е) на атомах галогенов в исходных гексагалогенидах, нитридогалогенокомплексах осмия и группировке Os=N, рассчитанные по спектрам ЯКР.

Комплекс		p(Cl),e <i>p</i> (M≡N),e	e Os 4 <i>f</i> _{7/2} , эВ	Комплекс	ρ (Br/I),e	<i>ρ</i> (M≡N),e	Os 4 <i>f</i> _{7/2} , эВ
(Ph ₄ P)[OsNHa (Bu ₄ N)[OsNH	al ₄] al ₄]	-0.59 -0.59	9 +1.36 +1.35	54.8		-0.53 -0.53	+1.12 +1.10	54.3
K ₂ [OsNCl ₅]		-0.63	$b + 1.27^{a}$	55.1	Rb ₂ [OsNBr ₅]	-0.56	+1.08	54.6
		-0.8] -0.8]	$5 +1.36^{\circ}$ $5 +1.36^{\circ}$ $4 +1.34^{\circ}$		(NH ₄) ₂ [OsNBr ₅]	-0.83 -0.56 -0.87^{Γ}	+1.12	54.6
					$R_2[OsNI_4]^{\pi}$	-0.41	+0.64	53.6
Комплекс	<i>ρ</i> (Ha	l),e	π(M–Hal)	<i>ρ</i> (M),e	Os4 <i>f</i> 7/2, 9B Ru3p3/2, 9B			
K ₂ [OsCl ₆]	-0.5	57	0.08	+1.43	54.0			
$K_2[RuCl_6]$	-0.5	56	0.08	+1.38	464.6			
$K_2[OsBr_6]$	-0.5	53	0.08	+1.18	53.1			
K ₂ [OsI ₆] ²⁻	-0.4	17	0.08	+0.81	52.1			

Примечания: ^{**a**, **б**, **в**}для частот ЯКР аксиального атома Cl v = 7.5, 8 и 9 мГц, соответственно (см. текст); для частот ЯКР аксиального атома Br; среднее значение для двух соединений (табл. 16).

отнесений частот колебаний в некоторых важных областях колебательных спектров оставляли открытыми многие вопросы электронного строения комплексов. Прямая связь спектров ЯКР с параметрами химической связи позволила нам оценить σ - и π -характер связей M–Hal, рассчитать значения эффективных зарядов на атомах Hal, центральных атомах и группах NO и сравнить особенности электронного распределения в анионах осмия и рутения.

Нитрозокомплексы отличаются от нитридоокомплексов меньшими значениями углов L–Os–Cl_{экв} (96.2° в K₂[OsNCl₅] и 92.7° в K₂[OsNOCl₅], небольшим увеличением средних значений экваториальных связей Os-Cl (от 2.36 до 2.38 Å) и значительно меньшим различием длин аксиальных и экваториальных связей M-Hal. Эти особенности кристаллохимии, а также пониженные частоты ЯКР для экваториальных атомов Hal в спектрах нитрозокомплексов (табл. 17) по сравнению с аналогичными нитридокомплексами уже не позволяют считать нулевым π-характер связей M-Hal в нитрозогалогенидах. Согласно результатам квантовохимических расчетов⁶ *π*- характер связей M-Hal в нитрозокомплексах рутения отличен от и π - характер нуля, аксиальной связи Ru-Cl превышает *п*-характер экваториальных связей. Понижение частоты ЯКР для аксиальных атомов Hal относительно частот для экваториальных (табл. 17) подтверждает участие *п*-системы связи металл-аксиальный атом галогена в *транс*-упрочнении (уменьшаются заселенности валентных p_x- и p_y- орбиталей (см. (2.1)). Упрочнение же по σ -механизму привело бы к росту частоты аксиального атома

pj i i i i i i i i i i i		0011411 011			•••••	
	$v^{35}Cl,$	⁸¹ Br, мГц	-	<u>v ¹²⁷I, мГц</u> .		
Комплекс	M = Os	M = Ru	Комплекс	1/2-3/2 3/2-5/2	<i>e²Qq/h</i> , мГц	$\eta, \%$.
K ₂ [MNOCl ₅]	17.92	17. 585° _	K ₂ [OsNOI ₅]	151.19 301.20	1004, 61	5.5
	18.11(2)	18.892(2) ⁰		155.43 310.18	1034.30(2)	4.1
	19.00	18.945 °		162.51 323.89	1080.27	5.2
	13.64 ^{<i>a</i>}	13.77 °		118.28 ^a 234.73 ^a	783.37	7.8
$K_2[OsNOBr_5]$	119.85	117.31	K ₂ [RuNOI ₅]	146.66 292.09	974.28	5.7
	121.74(2)	120.34(2)		152.55 304.42	1015.08(2)	4.1
	127.60	127.61		162.23 323.38	1078.49	5.1
	90.97 ^a	91.61 ^a		119.04 ^a 236.59 ^a	789.43	6.9
			1			

Таблица 17. Спектры ЯКР ³⁵Cl, ⁸¹Br, ¹²⁷I комплексных итрозопентагалогенидов осмия и рутения при 77 К. В скобках – относительные интенсивности резонансных линий.

^а частоты ЯКР аксиальных атомов галогенов, остальные– экваториальных; ^бчастоты, измеренные в работе: Дресвянкин Б.В., Никольский А.Б. // В сб. Радиоспектроскопия. Пермь. 1983. Вып. 15. С. 145–146.

Наl по сравнению с частотами экваториальных. Однако, следует учитывать, что величина π -характера связей M–Hal в нитрозопентагалогенидах, по крайней мере, не выше, чем в исходных гексагалогенидах осмия и рутения, поскольку электронное строение позволяет рассматривать их как комплексы с «квази»-d⁶-конфигурацией, в отличие от комплексов [MHal₆]²⁻ с электронной d⁴-конфигурацией.

Учитывая вышесказанное, мы провели расчет электронного распределения в нитрозогалогенокомплексах осмия и рутения на основе данных ЯКР, варьируя лхарактер экваториальных связей M-Hal в пределах, не превышающих величин *π*характера связей M-Hal в исходных гексагалогенидах (табл. 18). При расчетах хлоро- и броморутенатов, где обнаружено слабое (0.02 Å) *транс*-укорочение связи Ru–Cl, мы допускали возможность *о*- и *п*-вкладов в *транс*-упрочнение связи Ru–Hal, поскольку в литературе утверждается, что вклад в упрочнение связи *транс*-Ru-Cl по σ -механизму является существенным⁶. В хлоро- и бромокомплексах осмия К₂[OsNOHal₅] длины цис- и транс-связей Os-Hal одинаковы в пределах точности эксперимента, а в K_2 [OsNOI₅] обнаружено слабое (0.02 Å) удлинение связи *транс*-Os-I'. Энергии уровней Os4 $f_{7/2}$ и Ru3 $p_{3/2}$ в соответствующих па́рах K₂[MHal₆] и K₂[OsMOHal₅] по данным РЭС близки⁵ (см. табл. 16, 18). Это позволило нам использовать в расчетах нитрозокомплексов величины зарядов центральных атомов, оцененные из данных ЯКР для K₂[MHal₆]. На рис.12 приведены модели, ЯКР. Экваториальные связи M-Hal имеют рассчитанные на основе данных небольшую величину π-характера. Для аксиальной связи M–Hal она несколько выше

⁶Никольский А.Б., Барановский В.И., Иванова Н.В.и др.//Ж. неорг. хим. 1974. Т. 19(1) С. 263; Иванова Н.В., Никольский А.Б. // Коорд. хим. 1975. Т. 1(5). С. 697.

⁷Саломов А.С., Михайлов Ю.Н., Канищева А.С. и др.//Ж. неорг. хим. 1988. Т. 33(10). С. 2608; Михайлов Ю.Н., Канищева А.С., Светлов А.А.// Ж. неорг. хим. 1989. Т. 34(11). С. 2803.

Таблица. 18. Усредненные значения спектральных параметров ЯКР ³⁵Cl, ⁸¹Br, ¹²⁷I и межъядерных расстояний M–Hal для нитрозокомплексов осмия и рутения при 300 К; π-характер связей M–Hal, эффективные заряды (ρ, е) на атомах и группах NO и данные РЭС.

Анион	$v({}^{35}\text{Cl}, {}^{81}\text{Br})$ $e^{2}Qq/h({}^{127}\text{I}),$ MΓų	− <i>p</i> (Hal),e	π (M–Hal)	-ρ(NO\\$),e	d(M–Hal), Å	Os 4f _{7/2} , Ru 3p _{3/2} , 3B
K ₂ [OsNOCl ₅]	18.15	0.64÷0.61	0.02 ÷0.04	0.23 ÷0.39	2.380(3)	53.7
	14.10	0.64 ÷0.61	0.07 ÷0.09		2.386(3)	
K ₂ [OsNOBr ₅]	122.10	0.60 ÷0.57	0.01÷0.03	0.16 ÷0.31	2.519(3)	53.2
	91.08	0.60 ÷0.57	0.08 ÷0.10		2.521(3)	
K ₂ [OsNOI ₅]	1033.50	0.52 ÷0.44	$0.02 \div 0.07$	0.12÷0.5	2.719(2)	53.0
	782.20	0.62 ÷0.54	0.025 ÷0.08		2.740(2)	
K ₂ [RuNOCl ₅]	18.20	0.65 ÷0.62	0.01 ÷0.03	0.17 ÷0.32	2.372(8)	464.8
	14.00	0.63 ÷0.60	0.08 ÷0.095		2.359(2)	
K ₂ [RuNOBr ₅]	120.80	$0.61 \div 0.58$	$0.01 \div 0.03$		2.517(3)	464.2
2[91.90	0.60 ÷0.57	$0.08 \div 0.10$		2.511(3)	
$K_2[RuNOI_5]^-$	1020.80	0.52 ÷0.45	$0.02 \div 0.07$		2.717(3)	463.3
	789.43	0.60 ÷0.53	$0.04 \div 0.08$		2.722(2)	
1						



Рис. 12. Схемы распределения электронной плотности в анионах нитрозопента-галогенидов осмия и рутения, рассчитанные по данным ЯКР в пренебрежении sp-гибридизацией валентных орбиталей атомов галогенов.

и достигает величины π-характера в исходных гексагалогенидах (0.07–0.10). Заряд нитрозогруппы отрицательный с интервалом вероятных значений от –0.12 до –0.5 е. Согласно результатам расчета укорочение связи Ru–Cl_{акс} при упрочнении по σ-

системе приводит к росту отрицательного заряда NO-группы. В иодокомплексе осмия $K_2[OsNOI_5]$ величина π -характера экваториальных связей Os–I почти такая же, как аксиальных, а отрицательный заряд на аксиальном атоме I выше, чем на экваториальных, что согласуется с данными PCA⁷: аксиальная связь Os–I удлинена в этом комплексе до значения d = 2.740(2) Å по сравнению со средней длиной экваториальных связей d = 2.719(2) Å.

ГЛАВА 5. Кристаллохимия гексаиодоцирконатов и гафнатов(IV) щелочных металлов. Тонкая чувствительность параметров ЯКР к характеру электронного окружения ядра была использовна нами для выявления различий в электронном и геометрическом строении близких аналогов – гексаиодокомплексов циркония и гафния(IV) со щелочными катионами.

5.1. Строение комплексов $R_2[Zr(Hf)I]_6$ (R = Li, Na, K, Rb, Cs) в интервале температур 77–400 К. Спектры ЯКР ¹²⁷I соединений, исследованные в интервале температур (77–400 К), показывают (табл. 19), что в этом интервале мультиплетность Таблица 19.Спектры ЯКР ¹²⁷I гексаиодоцирконатов (гафнатов) щелочных металлов.

		R_2 2	ZrI ₆			[R_2H	fI₀	
R	T, K	Часто перехода Диг=1/2-3/2	оты ов, мГц Δ <i>т</i> =3/2-5/2	e ² Qq/h, мГц	17,%	Част переход Дm=1/2-3/2	оты цов, мГц Д <i>т =</i> 3/2-5/2	е ² Qq/h, мГц	η,%
Li	77 300	48.15 49.29	96.03 98.17	320.2 327.4	4.7 5.8	53.65 54.52	107.08 108.68	357.0 362.2	4.0 5.5
Na	77 300 а 300 б	55.00 55.67 65.50 62.51 51.69	109.79 111.10 111.95 106.05 101.08	366.1 370.4 383.0 363.15 338.35	3.9 4.0 37.5 38.1 13.1	60.27 60.66	120.23 120.96	400.9 403.4	4.5 4.7
K	77 300	55.32 56.71 61.96 55.25 56.70 60.11	107.51 109.52 113.33 108.85 110.52 113.42	359.8 366.8 383.3 363.1 369.8 381.6	14.0 16.4 27.2 10.8 14.1 21.7	60.40 61.25 66.32 60.17 61.01 64.32	118.22 119.10 123.28 118.61 119.62 122.61	395.2 398.7 415.6 396.1 400.0 411.8	13.1 14.9 24.5 10.1 12.8 19.5
Pb	77 300 373	53.38 55.16 56.02 53.75 52.84 52.40	106.57 106.82 108.04 106.25 105.61 104.73	355.1 357.5 362.1 354.9 352.0 349.1	4.3 16.3 17.1 9.5 2.4 0.0	58.30 59.96 60.75 57.25 58.22 57.12 ^B	116.315 116.73 118.95 114.52 115.68, 114.14 ^B	387.9 390.75 395.0 381.7 386.0 380.5 в	4.3 14.6 15.3 0.0 7.2 2.6 ^B
Cs	77 300	52.29 53.85	104.53 107.69	348.5 359.0	1.9 0.8	57.71 58.74	114.99 117.40	383.0 391.4	4.3 0.0

Примечание: а) После охлаждения до 77 К; б) после нагрева выше +65³C;

в) данные при 403 К.

некоторых из них меняется, указывая на существование фазовых переходов (фп). Для солей лития и цезия зависимости ККС ($e^2Qq/h^{-127}I$) от температуры даны на

рис.13. Синглетные линии указывают на присутствие в структурах правильных октаэдров $[ZrI_6]^{2-}$ и $[HfI_6]^{2-}$ во всем интервале температур. Решетки комплексов кубические объемноцентрированные (Im3m, z = 8 для Li_2MI_6 и $O_h^5 = Fm3m$, z = 4 для Cs_2MI_6). Прямые ККС(t) имеют положительный (аномальный) наклон. На t_{2g}^* -орбиталях комплексов (конфигурация d^0) имеются вакансии, акцептирующие p_{π^-} электронную плотность с атомов иода с образованием d_{π} - p_{π} связей, и рост величин ККС с температурой происходит из-за ослабления π -характера связей M–I в результате тепловых движений и увеличения заселенности p_{x^-} и p_{y} -орбиталей атомов иода (см. (2.1)). Более сильная аномальная температурная зависимость величин ККС 127 I в цирконатах вызвана более высоким π -характером связей Zr–I по сравнению со связями Hf–I в аналогичных гафнатах.

Для комплексов Na₂ZrI₆ и Na₂HfI₆ спектры ЯКР ¹²⁷I изменяются с температурой существенно иным образом (рис. 14). При низких температурах атомы иода в обоих комплексах эквивалентны, т.е. октаэдры $[ZrI_6]^{2-}$ и $[HfI_6]^{2-}$, как и в солях лития,



Рис. 13. Температурные зависимости величин ККС ¹²⁷I для комплексов $I - R_2 ZrI_6$ и $2 - R_2 HfI_6$; R = Li (*слева*) и Cs (*справа*).

правильные. При нагревании цирконата до +65°C, а гафната до +90°C в обоих происходят фп 1^{го} рода. Они характеризуются разрывом кривых температурных зависимостей ККС ¹²⁷I и появлением триплетов, каждая линия которых характеризуется большой величиной параметра асимметрии ГЭП η (табл. 19). Это означает, что в точке фп происходит искажение анионных октаэдров. При дальнейшем нагреве высокотемпературная (вт) и низкотемпературная (нт) фазы сосуществуют, а затем сигналы ЯКР ¹²⁷I сначала нт, а затем и вт фаз ослабевают и исчезают в шумах. При охлаждении образцов вт фаза Na₂ZrI₆ существует вплоть до

-80°С, тогда как линии нт фазы появляются вновь лишь при -90°С, выявляя наличие у обеих фаз обширных областей гистерезиса (рис.14). Аналогичное температурное поведение, но с более узкой областью гистерезиса наблюдалось для соли гафния.



Рис. 14. Температурные зависимости ККС ¹²⁷І для соединений: *a*) Na₂HfI₆ и б) Na₂ZrI₆ при нагревании образцов (*слева*) и при их охлаждении (*справа*). Пунктиром показаны области гистерезиса.

Для иодокомплексов K₂ZrI₆ и K₂HfI₆ вид спектров ЯКР ¹²⁷I снова существенно меняется (рис. 15 а, б). Анионные полиэдры $[ZrI_6]^{2-}$ и $[HfI_6]^{2-}$ искажены во всем интервале температур, на что указывают триплетные спектры и низкая симметрия солей (по данным РФА не выше моноклинной). Естественно предположить, что причиной искажения октаэдров являются межионные взаимодействия. Удлинение валентной связи М–I, участвующей в этих взаимодействиях, приводит к уменьшению ее р π -d π -характера и росту частоты ЯКР. Относительно возросший σ -характер связи увеличивает отрицательный вклад в температурный коэффициент соответствующей кривой, меняя ее наклон. На рис. 15 а, б хорошо видно отличие в наклоне верхней кривой (отрицательный) от наклона нижних компонент триплета (положительный). И, наконец, в пользу наличия межионных контактов в структурах этих соединений говорят увеличенные значения параметров асимметрии η для высокочастотных

линий (табл. 19) атомов иода, участвующих в межионных взаимодействиях

5.2. Структурные изменения комплексов при фазовых превращениях; влияние щелочных катионов. В солях рубидия измерение температурных зависимостей величин ККС ¹²⁷I выявило целый ряд фп (рис. 15 в, г). Помимо двух фп, обнаруженных на кривых нагревания ДТА в виде слабых эндотермических пиков, $(-18 \text{ и} + 81^{\circ}\text{C} \text{ для Rb}_2\text{ZrI}_6 \text{ и} - 23 \text{ u} + 81^{\circ}\text{C} \text{ для Rb}_2\text{HfI}_6)$, кривые ККС(*t*) выявляют еще по одному, при +12 и +25°C для солей циркония и гафния, соответственно. Спектры ЯКР



Рис. 15. Температурные зависимости величин ККС ¹²⁷І для соединений: *a*) K₂ZrI₆, *б*) K₂HfI₆, *в*) Rb₂ZrI₆ и *г*) Rb₂HfI₆. Стрелками показаны точки фазовых переходов. Во вставках температурные зависимости спектральных расщеплений ККС $\Delta(1)$ и $\Delta(2)$ ниже точек ф.п.1 и ф.п.2, соответственно.

¹²⁷I нт модификаций солей рубидия содержат три линии, указывая на симметрию соединений ниже тетрагональной (рис. 15 в, г). С ростом температуры происходит фп с повышением симметрии решетки до тетрагональной и уменьшением до двух числа кристаллографически различных позиций атомов иода. По данным индицирования рентгенограмм наиболее вероятными пространственными группами при комнатной температуре являются *P4/mnc* или *P4nc*. Похожие зависимости спектров *ЯКР* от температуры наблюдались для многих комплексов состава R₂MHal₆ со структурой антифлюорита⁸. Показано, например, что при охлаждении K₂ReCl₆ ниже точки фп из кубической в тетрагональную фазу, спектр которой состоит из двух линий *ЯКР* ³⁵Cl (рис. 16 а), происходит поворот октаэдров [ReCl₆]^{2–} на малый угол *θ* вокруг оси *z* (рис. 16 б, в) без искажения правильной конфигурации. Величина спектрального

⁸Armstrong R.L. and van Driel, H.M// Adv. Nucl. Quadrupole Res. 1975. Vol. 2. P. 179

расщепления (Δv) при таком фп линейно зависит от температуры в интервале нескольких градусов ниже точки фп t_0 : (Δv) ~ $A\theta^2$ ~ ($t - t_0$). Оценка таким способом угла поворота θ октаэдров дала величину θ ~ 4° для K₂ReCl₆, θ ~ 7° для K₂PtBr₆ и θ ~ 11° для (NH₄)₂PtBr₆. При этом октаэдры [MHal₆]²⁻ остаются правильными даже при переходе к структурам с более низкой симметрией, чем тетрагональная⁸.



Рис. 16. Температурные зависимости частот ЯКР ³⁵Cl в соединении K_2ReCl_6 (a) и ориентация анионов[$ReCl_6$]²⁻ в соединении K_2ReCl_6 в кубической (б) и тетрагональной (в) фазах.

Вновь обращаясь к комплексам рубидия, видим, что в некотором интервале ниже точек фп 1 и 2 спектральные расщепления растут в линейной зависимости от температуры (рис. 15 в, г). Следует полагать, что эти переходы также происходят путем поворота октаэдров $[MI_6]^{2-}$ вокруг осей элементарной ячейки. Небольшой скачок частоты (порядка 500 кГц для переходов $\Delta m = 1/2-3/2$) в точке вт фазового перехода указывает на присутствие, помимо поворота октаэдров, и других вкладов в изменение ГЭП (объемных эффектов, эффектов *π*-характера связи М–Наl и др.).

5.3. Различия в характере химических связей металл–галоген в па́рах комплексов с одинаковыми катионами. Найдено, что при тесной структурной аналогии и полной идентичности температурных изменений в па́рах цирконат–гафнат с одинаковыми катионами величины ККС ¹²⁷I в цирконатах всюду, примерно, на 10% ниже, чем в соответствующих гафнатах, хотя значения атомных (Zr = 1.55, Hf = 1.55), ионных (Zr⁺⁴ = 0.79, Hf⁺⁴ = 0.78) радиусов и электро отрицательностей (χ_{Zr} = 1.22, χ_{Hf} = 1.23) центральных атомов, чрезвычайно близки друг к другу. При этом спектры ЯКР любой пары соединений выявляют у цирконатов больший вклад положительной составляющей в зависимость ККС(*t*), чем у гафнатов. Оценка параметров химической связи металл–иод в па́рах комплексов циркония и гафния показала, что значительная разница в частотах и величинах ККС для атомов иода в па́рах цирконат –гафнат с одинаковыми катионами может быть обусловлена незначительным (1.5%) отличием в величинах *i*- или π -характера связей М–I. Учитывая однако более сильную аномальную зависимость от температуры спектров ЯКР ¹²⁷I комплексов циркония, следует полагать,

что меньшие величины ККС 127 I в цирконатах обусловлены более высоким π -характером связей Zr–I в сравнении со связями Hf–I в родственных па́рах.

ГЛАВА 6. Магнитные свойства кислородных соединений висмута(III) по данным ЯКР ²⁰⁹Ві. В этой главе изложены результаты изучения магнитных свойств соединений составов $Ba_k Bi_l A_m O_n$ (A = Al, B, Ge, Br, Cl), а также некоторых соединений сурьмы(III). С помощью подходов, основанных на изучении ЯКВ, в них обнаружены магнитные свойства, не имеющие объяснения в рамках известных физико-химических закономерностей. Данные СКВИД-магнитометрии также выявили ранее неизвестные магнитные свойства у таких соединений: в монокристалле α -Bi₂O₃ обнаружена анизотропная парамагнитная восприимчивость и резкий рост намагниченности после охлаждения кристалла в магнитном поле («field cooling»)⁹.

6.1. Изучение формы линий ЯКР ²⁰⁹Ві в нулевом внешнем магнитном поле. Спектр ЯКР ²⁰⁹Ві (спин I = 9/2) состоит из 4х линий переходов между пятью дважды вырожденными уровнями энергии | ± m> (рис.17 а). Внешнее магнитное поле Hснимает двукратное вырождение квадрупольных уровней энергии по магнитному квантовому числу m (рис. 17 б), и каждая линия перехода ± $m \rightarrow \pm (m+1)$ при m > 1/2расщепляется на дублет с разностью частот

$$\Delta v = 2\gamma H \cos\theta, \tag{6.1}$$

где γ -гиромагнитное отношение квадрупольного ядра, θ -угол между направлением поля **H** и осью $q_{z z}$ ГЭП. Нижние уровни $m = \pm 1/2$ в поле H смешиваются с образованием новых состояний ψ_+ и ψ_- и появлением на месте исходной линии квадруплета с частотами

$$v_{\alpha} = 6A/h - 1/2(3-f) \gamma H\cos\theta$$

$$v_{\beta} = 6A/h - 1/2(3+f) \gamma H\cos\theta$$

$$v_{\alpha}' = 6A/h + 1/2(3-f) \gamma H\cos\theta$$

$$v_{\beta}' = 6A/h + 1/2(3+f) \gamma H\cos\theta$$
(6.2)

где $A = e^2 Q q_{zz}/[4I(2I-1)]$ и $f = [1 + (I + 1/2)^2 tg^2 \theta]^{1/2}$. Таким образом, характерным признаком зеемановских расщеплений, который исключает кристаллографическую неэквивалентность атомных позиций как причину расщеплений, служит квартет линий для нижнего перехода v_1 и дублет для остальных переходов ($v_{2...}v_k$) (рис. 17 б). На том же рисунке справа представлена запись линий ЯКР ²⁰⁹Ві для соединений α -Ві₂O₃ и Ві₃O₄Вг, сделанная в нулевом магнитном поле. Форма линий, однако, типична для спектров в магнитных полях: квартет для нижней линии v_1 и дублеты для вышележащих переходов v_2 , v_3 . Это указывает на присутствие в соединениях внутреннего

⁹V.I. Nizhankovskii, A.I. Kharkovskii, V.G. Orlov // Ferroelectrics. 2002. V. 279. P. 175.



Рис. 17. Схемы квадрупольных уровней и переходов между ними для ядра ²⁰⁹Bi (спин I = 9/2) во внешнем магнитном поле H = 0 (а) и $H \neq 0$ (б). Запись линий v_1 - v_3 в поле H = 0 для порошка Bi₃O₄Br (*вверху*) и мелких монокристаллов α -Bi₂O₃ (*внизу*).

источника расщеплений –локального магнитного поля H_{loc} , чье направление фиксировано относительно направления спина ядра, поскольку такие расщепления наблюдались как для монокристаллов, так и для порошков.

Расщепления спектров ЯКР ²⁰⁹Ві в нулевом магнитном поле были позже обнаружены и для других соединений ($Bi_2Al_4O_9$, $Bi_2Ge_3O_9$). Атомы висмута в их структурах занимают единственную позицию, исключая кристаллографическую неэквивалентность как причину расщеплений. Как показала оценка величин расщеплений, они созданы полями H_{loc} от 20 до 250 Гс, которые заметно больше полей, создаваемых магнитными моментами ядер (единицы Гс), что говорит о существовании нового явления.

6.2. Эксперименты ЯКР ²⁰⁹Ві на монокристаллах. Расщепления в нулевых магнитных полях, выходящие за пределы неоднородного уширения линий и обусловленные сравнительно сильными полями H_{loc} , наблюдались лишь в небольшом числе соединений. Однако спектры ЯКР ²⁰⁹Ві монокристаллов Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) и Bi₃B₅O₁₂ имели особенности, которые могли быть связаны с присутствием в них полей H_{loc} , и эти особенности были подробно изучены.

6.2.1. Зеемановские эксперименты ЯКР ²⁰⁹Ві с использованием монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$. О присутствии H_{loc} в монокристалле BGO говорили особенности расщепелений его спектров ЯКР в зеемановских полях H_e . Спектр ЯКР ²⁰⁹Ві монокристалла BGO в нулевом поле приведен в табл. 20. При одновременном воздействии полей H_{loc} и H_e на спиновую систему ядер висмута следует ожидать усложнения спектра, изображенного на рис. 17 б. Проведенный математический анализ ожидаемых зеемановских расщеплений спектров ЯКР учитывал свойства симметрии тензора ГЭП. В элементарной ячейке BGO (пр. гр. $I\overline{4} 3d$) 16 атомов висмута занимают позиции *с*-типа на оси 3-го порядка, характеризующиеся 4-мя типами магнитно неэквивалентных тензоров ГЭП. Диагонализация последних

 	····		/ 1		I	
Част	оты пере	еходов, м	иГц	<i>e²Qq/h</i> , мГц	η, %	
ν_1	v_2	V_3	v_4			
21.18	42.31	63.47	84.61	507.8	0.0	

Таблица 20. Спектр ЯКР ²⁰⁹Ві соединения Ві₄Ge₃O₁₂ при 77 К.

определяет направление компонент $q_{z'z'}(x', y', z'$ -система главных осей тензора ГЭП) относительно осей кристалла x, y, z (рис. 18). Это направление описывается углами Эйлера θ и φ . Показано, что для $H_e \perp H_{rf}$ расщепление Δ_e компонент дублетов во внешнем поле H_e описывается формулой

$$\Delta_e = \frac{2g_{Bi}\mu_B}{h}H_e(-\sin\theta\cos\phi\sin\alpha + \cos\theta\cos\alpha), \qquad (6.3)$$

которая для $H_e \parallel H_{rf}$ имеет вид

ядер Ві.

$$\Delta_e = \frac{2g_{Bi}\mu_B}{h}H_e\sin\theta\sin\phi. \qquad (6.4)$$

Здесь $g_{\rm Bi} = \mu_{\rm Bi}/(I\mu_{\rm B})$, $\mu_{\rm B}$ – ядерный магнетон Бора, $\mu_{\rm Bi} = 4.0797 \mu_{\rm B}$ – магнитный момент



Рис. 18. Взаимное расположение систем декартовых координат: лабораторная система (~) и система кристаллографических осей (*слева*); система кристалло-графических и главных осей ГЭП (') (*справа*).

Из (6.4) следует, что при $H_e \parallel H_{rf}$ для перехода v_2 должен наблюдаться единичный дублет. Однако, данные эксперимента (рис. 19) показали, что обе линии дублета имеют расщепление Δ_i , которое обусловлено полем H_{loc} и описывается формулой

$$\Delta_{\rm i} = 2g_{\rm Bi}\mu_{\rm B}H_{\rm loc}\cos\theta_{\rm loc}/h. \tag{6.5}$$

Оценка по этой формуле величины проекции H_{loc} на главную ось z' ГЭП дала величину $H_{loc}\cos\theta_{loc} = (30 \pm 5)$ Гс. При этом форма экспериментальной линии при моделировании воспроизведилась наиболее точно, если выражение $H_{loc}\cos\theta_{loc}$

добавлялось к соотношениям для угловых параметров главных осей 4х тензоров ГЭП следующим образом: θ , ϕ , $H_{loc}\cos\theta_{loc}$; $\pi-\theta$, ϕ , $-H_{loc}\cos\theta_{loc}$; θ , $\pi-\phi$, $H_{loc}\cos\theta_{loc}$; $\pi-\theta$, $\pi-\phi$, $-H_{loc}\cos\theta_{loc}$. Как нетрудно видеть, это соответствует антиферромагнитному упорядочению полей H_{loc} в кристалле BGO.



Рис. 19. Экспериментальные (*верхний ряд*) и модельные (*нижний ряд*) линии переходов в спектрах ЯКР ²⁰⁹Ві монокристалла ВGO в зеемановском поле H= 450 Э: $H \perp H_{rf}$, $\alpha = -45^{\circ}$ (а, г); $\alpha = -90^{\circ}$ (б, д); $H \parallel H_{rf}$ (в, е), угол α произвольный. Δi –расщепление в поле H_{loc} .

6.2.2. Эксперименты с использованием монокристалла Bi₃B₅O₁₂. В спектре ЯКР ²⁰⁹Ві кристалла Bi₃B₅O₁₂ каких-либо расщеплений, указывающих на пристуствие H_{loc} , не было обнаружено ни в нулевом, ни в зеемановском поле. На существование H_{loc} в нем указали аномалии в соотношении интенсивностей линий ЯКР для атомов висмута, занимающих в структуре две кристаллографические позиции, Bi(1) и Bi(2)¹⁰. Заселенность позиций атомов Bi(1), лежащих на зеркальной плоскости, вдвое ниже, чем позиций атомов Bi(2) общего типа (рис. 20), и линии ЯКР для атомов Bi(2) в спектре кристалла должны иметь двойную интенсивность по сравнению с линиями для атомов Bi(1). Величины же η для атомов Bi(1), имеющих более высокую локальную симметрию окружения, должны быть меньше, чем для атомов Bi(2) (табл. 21). Однако в наблюдавшихся спектрах соотношение интенсивностей линий было обратным (рис. 21). Для выяснения причин несоответствия был выполнен расчет интенсивностей линий ЯКР при $H_e = 0$, т.е. в чисто квадрупольном спектре, в зависимости от направления радиочастотного поля H_{rf} относительно осей ГЭП. Ориентация последних относительно осей кристалла для атомов Bi(1) и Bi(2) была

¹⁰S.Filatov, Yu. Shepelev, R. Bubnova et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 515

найдена из зеемановского эксперимента и показана на рис. 21. Вероятности перехода



Рис. 20. Проекция структуры $Bi_3B_5O_{12}$ вдоль кристаллографической оси *а*. • – атомы висмута, \circ – атомы кислорода, \circ – атомы бора.

W (и интенсивности линий) в чисто квадрупольном спектре зависят от ориентации осей ГЭП относительно направления $H_{\rm rf}$ как

$$W = 2D\cos^{2}\theta + 1/2\sin^{2}\theta [G + 2J\cos^{2}\phi], \qquad (6.6)$$

где θ и ϕ – полярные углы между направлением H_{rf} и главными осями ГЭП, а *D*, *G* и *J* – коэффициенты, зависящие от η и *m*. По расчету отношение интенсивностей линий

Таблица 21. Спектр ЯКР ²⁰⁹Ві соединения $Bi_3B_5O_{12}$ при 300 К в нулевом магнитном поле. В скобках даны соотношения интенсивностей линий v_2 , ожидаемые на основе данных PCA¹⁰.

Атом	Частоты переходов, мГц								
	ν_1	v_2	V3	V_4	<i>e²Qq/h</i> , мГц	$\eta, \%$			
Bi(1)	35.50	53.03(0.55	6) 82.09	109.90	661.4	19.3			
Bi(2)	71.60	52.20(1)	72.20	101.50	632.7	65.7			

 v_2 для атомов Bi(1) и Bi(2) $r = I^{\text{Bi}(1)}/I^{\text{Bi}(2)}$ в нулевом поле должно быть меньше 1 и различным для положений кристалла $H_{\text{rf}} \perp b$ и $H_{\text{rf}} \parallel b$. В эксперименте же это отношение было не меньше 2 и одинаковым для обоих положений кристалла (рис. 21). Следовательно, спектр ЯКР кристалла Bi₃B₅O₁₂ в нулевом поле не является чисто квадрупольным, что служит косвенным указанием на существование в нем внутреннего поля H_{loc} , подобного полю в α -Bi₂O₃ и BGO. Поле это, однако, мало и не обнаруживается ни в нулевом (созданные им расщепления не выходят за пределы неоднородного уширения линий), ни в зеемановсих полях, полностью подавляющих эффект ($H_e >> H_{\text{loc}}$).

6.3. Эксперименты по регистрации огибающей квадрупольного спинового эха. В этой ситуации оказался возможным альтернативный подход к решению задачи, который позволил обнаружить слабые (в пределах неоднородного уширения)



Рис. 21. Зеемановские расщепления ($H_e \perp H_{rf}$, H = 300 Э) линий ЯКР ²⁰⁹Ві переходов v₂ для позиций Ві(1) и Ві(2) (табл. 21) в спектре монокристалла Ві₃В₅О₁₂ (линии 2): $H_{rf} \parallel b$; $H_e \parallel q_{zz} \parallel a$. Пунктир 1– соответствующие линии при $H_e = 0$. На схемах показаны направления осей ГЭП в образце.

расщепления линий, вызванные локальным полем H_{loc} при $H_e = 0$. Такие расщепления регистрируются в виде низкочастотных биений огибающей спинового эха (ОСЭ). Запись в нулевом поле выявила отчетливую модуляцию ОСЭ линии v_2 для атома Bi(1). Однако, оценка величины и направления H_{loc} с помощью моделирования ОСЭ оказалась сложной из-за низкой симметрии решетки Bi₃B₅O₁₂, приводящей к значительному росту мультиплетности спектра ЯКР во внешнем магнитном поле. Поэтому в качестве объекта для построения модели был выбран порошковый образец Bi₂Ge₃O₉ (структурный тип бенитоита, пр. гр. P6₃/m)¹¹, в решетке которого все атомы Bi не только кристаллографически (табл. 22), но и магнитно эквивалентны. Ранее на

Т, К	Частот	ы пере	еходов,	мГц	2		
	v_1	v_2	V_3	v_4	<i>e²Qq/h</i> , мГц	$\eta, \%$	
77	25.7	51.6	77.35	103.2	618.8	0.0	
300	25.25	50.5	75.7	101.0	605.9	0.0	

Таблица 22. Спектр ЯКР ²⁰⁹Ві соединения Ві₂Ge₃O₉ в нулевом магнитном поле.

присутствие в этом соединении полей H_{loc} указала расщепленная на квартет форма линии ЯКР ²⁰⁹Ві перехода v₁ ($\Delta m = 1/2 - 3/2$) в нулевом поле. Биения на кривых ОСЭ подтвердили существование поля H_{loc} в Bi₂Ge₃O₉ (рис. 22). Расчет формы ОСЭ с помощью программы, разработанной в рамках формализма матрицы спиновой плотности, показал, что модельная кривая ОСЭ (2) (рис.22) хорошо согласуется с наблюдаемой (1) при H_{loc} = (65 ± 5) Гс и угле между осью q_{zz} ГЭП и направлением H_{loc} = (83±1)[°].

Моделирование формы ОСЭ линии ν_2 для атома Bi(1) в соединении Bi₃B₅O₁₂ с

¹¹B.C. Grabmaier, S.Haussühl, P.Klüfers // Z. Kristallogr. 1979. Bd. 149. S. 261.



Рис. 22. Экспериментальная (1) и расчетная (2) кривые ОСЭ линии перехода v_1 (табл. 22) для порошкового образца $Bi_2Ge_3O_9$ в нулевом внешнем магнитном поле.

более сложной структурой¹⁰, дали для этого соединения величину $H_{\text{loc}} \approx 2.5 \ \Gamma \text{c}.$

Модуляции ОСЭ наблюдались также для соединении BaBiO₂Cl, спектр ЯКР ²⁰⁹Bi которого приведен в табл. 23. Хотя симметрия его кристаллической решетки низкая (орторомбическая, *Cmcm*, Z = 4)¹², ориентация осей ГЭП для всех 4х позиций атомов Bi совпала с ориентацией осей кристалла, и включение внешнего магнитного поля оставляло позиции атомов Bi эквивалентными. Наилучшее согласие между расчетной и экспериментальной формой ОСЭ достигалось при $H_{loc} = (4.5 \pm 1)$ Гс.

Таблица 23. Спектр ЯКР ²⁰⁹Ві порошка ВаВіО₂СІ в нулевом магнитном поле.

	1		1		2			
Соединение	Т, К	Часто	Частоты переходов <i>v</i> , мГц,				$\eta, \%$	
		ν_1	v_2	V_3	V_4			
BaBiO ₂ Cl	300	33.43	36.44	57.50	77.67	470.25	33.3	

Таким образом, эксперименты по регистрации ОСЭ позволили обнаружить слабые (< 5 Гс) локальные магнитные поля в ряде соединений. При этом, несмотря на малую величину поля в Bi₃B₅O₁₂ ($H_{loc} \approx 2.5$ Гс), оно привело к заметному отклонению в соотношении интенсивностей линий v₂Bi(1)/v₂(Bi(2) от их соотношения в чисто квадрупольном спектре ЯКР ²⁰⁹Bi. Причина отклонения понятна из экспериментов на монокристалле BGO, выявивших сильный рост интенсивности линий ЯКР ²⁰⁹Bi в зеемановских полях (рис. 23 а). Было установлено, что в кристалле с аномальными магнитными свойствами под влиянием внешних магнитных полей происходит замедление спада ОСЭ (рис. 23 б), приводящее к росту амплитуды эха. Подобное замедление спада ОСЭ и рост интенсивности линии v₂Bi(1), произошли в кристалле Bi₃B₅O₁₂ под действием поля *H*loc. В следующем разделе об этом будет сказано более подробно.

¹²M.A. Kennard, J. Darriet, J. Grannec et al.// J. Solid State Chem. 1995.V. 117. № 1. P. 201

Существование аномальных магнитных свойств обнаружено также в некоторых соединениях сурьмы(Ш) (например, в CdSb $H_{loc} \le 10.0$ Гс). Однако, из-за трудностей эксперимента, связанных со слабостью полей H_{loc} в этих соединениях, их магнитные свойства изучены значительно слабее.

6.4. Влияние внешних магнитных полей на спиновую динамику кристаллов с аномальными магнитными свойствами. Упомянутый выше рост интенсивности линий ЯКР во внешних магнитных полях также является проявлением аномальных



Рис. 23. Рост интенсивности линии v_1 в спектре ЯКР ²⁰⁹Ві кристалла ВGO во внешних магнитных полях H_e . Напряженности (Э) указаны числами (а); ОСЭ для перехода v_2 в нулевом магнинтом поле (1) и в поле $H_e = 30$ Э (2) (б).

магнитных свойств соединений. Из-за зеемановского расщепления уровней полем H_e (рис. 17 б) обычно наблюдается уширение линии и уменьшение амплитуды сигнала ЯКР. Однако, в спектре монокристалла ВGO, в котором $H_{loc} \sim 25-30$ Гс, включение внешнего поля H_e вызвало существенный рост интенсивности линий (рис. 23 а) и значительное замедление спада кривой ОСЭ (рис. 23 б). В импульсном эксперименте вклад в амплитуду спин-эха дает лишь однородное уширение линии, и характер спада ОСЭ фактически определяет эффективное время спин-спиновой релаксации (T_2^*).

Естественно возникал вопрос, каким будет влияние магнитного поля на спинспиновую релаксацию и интенсивность спектральной линии, если «магнитные» атомы d- или f-элементов ввести в кристаллическую решетку образца BGO. Для выяснения этого вопроса были исследованы монокристаллы BGO, легированные атомами Cr (0.015 мол.%), Gd (0.2 мол.%), Pr (0.2 мол.%) и Nd (0.5 мол.%). Хотя легирование привело лишь к уширению линий ЯКР, оставив неизменными значения e^2Qq/h и η , характер спада ОСЭ претерпел заметные изменения (рис. 24). Для легированных образцов он существенно замедлился, а эффективное время спинспиновой релаксации T_2^* возросло. Зависимость амплитуды спинового эха I от (величины поля H_e и температуры t) для линии перехода v_2 была феноменологически представлена в виде

$$I(\tau, H_{\rm e}, t) \sim A(\tau, H_{\rm e}, t) \cdot e^{-\tau/T_2^*},$$
 (6.7)

где $A(\tau, H_e, t)$ – предэкспоненциальная функция, которая слабо зависит от τ , и $T_2^*(H_e, t)$ – эффективное время спин-спиновой релаксации, зависящее от условий



Рис. 24. Огибающие спинового эха перехода v_2 (табл. 20) для легированных (Pr – \blacksquare , Nd – \blacktriangle , Gd – \bullet) и нелегированного (\circ) монокристаллов ВGO в поле $H_e = 0$ (1) и $H_e = 30$ Э (2).

проведения эксперимента. В табл. 24 приведены значения параметров A и T_2^* , которые

Таблица 24. Значения параметров А и *T**₂, использовавшиеся при моделировании экспериментальных кривых (рис. 24). В верхней строке указаны легирующие атомы, нл – нелегированный образец.

Кристалл	НЛ	нл	НЛ	Нл	Cr	Cr	Pr	Pr	Nd	Nd	Gd	Gd
<i>Н</i> е, Э	0	9	15	30	0	30	0	30	0	30	0	30
А, произв.ед.	75	75	75	75	20	20	35	35	23	23	27	30
T^{*}_{2} , мксек	50	60	75	100	300	400	400	500	400	500	220	280

использовались при моделировании данных эксперимента. Как видно из таблицы, для нелегированного образца BGO внешнее магнитное поле H_e не влияет на величину предэкспоненциальной функции A, но заметно увеличивает эффективное время T_2^* . Легирование же кристалла «магнитными» атомами уменьшает значения A и сильно (до 8 раз) замедляет скорость спин-спиновой релаксации T_2^* по сравнению со скоростью в нелегированном кристалле, хотя в кристалл введены дополнительные источники релаксации, которые, как естественно ожидать, должны приводить к ее ускорению. Полученный результат указывает на легирование как возможность увеличивать время T_2^* , которое характеризует скорость потери спинами фазовой когерентности (длительности обмена информацией между спинами) и служит важным параметром при поиске материалов, перспективных для квантового компьютинга и спинтроники.

Естественный интерес представлял и вопрос о влиянии легирования парамагнитными атомами на спин-решеточную релаксацию ядер висмута в кристалле BGO. Пологий минимум вблизи 5–7 К, обнаруженный для нелегированного образца на кривой зависимости скорости ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} от температуры (рис. 25 а), был интерпретирован как прямое



Рис. 25. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1 для нелегированного кристалла BGO (линия v_2); **—** эксперимент, сплошная кривая - расчет (а). Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 (линия v_2) для нелегированного (нл) и легированных кристаллов BGO (б).

свидетельство существования в BGO парамагнитных центров. Анализ их вклада в T_1^{-1} и оценка величины характерного масштаба расщепления электронных уровней центров кристаллическим электрическим полем (КЭП) образца позволили заключить, что такими центрами в кристалле являются дырки в р-электронной оболочке атомов кислорода. Существование парамагнитных центров в кислородных висмутовых соединениях, по-видимому, является одной из причин аномалий их магнитных свойств.

Исследования температурной зависимости спин-решеточной релаксации в легированных монокристаллах BGO (0,015 мол % Cr, 0,5 мол % Nd и 0,2 мол % Gd) показали (рис. 25 б), что вблизи комнатной темперауры механизм релаксации определяется, главным образом, колебаниями решетки, и значения T_1^{-1} для всех образцов близки. Вблизи 4.2 K, где вклад колебаний решетки в спин-решеточную релаксацию пренебрежимо мал, у всех образцов, включая нелегированный, становится заметным вклад механизма, обусловленного взаимодействием спинов ядер с парамагнитными центрами. При этом значения T_1 у чистого кристалла на 2-3 порядка меньше, чем у легированных. Для легированных образцов в КЭП образца является

одним из основных параметров электронного вклада в T_1^{-1} . Оценка расщеплений и анализ их вклада в T_1^{-1} позволили определить различия в механизмах спинрешеточной релаксации. Показано, что для образца, легированного атомами Nd, максимум в области температур 30–40 К на кривой $T_1(t)$ (рис. 25 б) обусловлен влиянием КЭП на состояние электронной оболочки иона Nd³⁺. Кривая $T_1(t)$ для кристалла, легированного атомами Gd (рис. 25 б), ниже 77 К не зависит от температуры из-за отсутствия мультиплетного расщепления основного состояния ионов Gd³⁺ и, как следствие, эффектов КЭП. Для образца, легированного хромом, кривая $T_1(t)$ указывает, в согласии с характером расщеплений в КЭП уровней легирующих ионов хрома Cr³⁺ и Cr⁴⁺, на заметный вклад эффектов КЭП в процесс релаксации ядерного спина (рис. 25 б).

Все полученные данные указывают на то, что источником аномалий в магнитных свойствах соединений является их электронная система. Как и в интенсивно исследуемых оксидах переходных и редкоземельных элементов, электронные и магнитные свойства оксидных висмутовых соединений являются результатом взаимного влияния многих факторов, – особенностей кристаллической структуры, электронных корреляций, обменных и суперобменных взаимодействий, орбитальных степеней свободы. Сильное замедление скорости ядерной спинспиновой релаксации в результате легирования соединений парамагнитными атомами свидетельствует об уменьшении флуктуаций в их электронной системе, и дальнейшее изучение процессов релаксации ядерного спина может дать новую информацию о свойствах электронной системы и, следовательно, о природе аномального магнетизма кислородных соединений висмута(III).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

С помощью подходов, основанных на измерении параметров ЯКВ, предложены решения ряда задач координационной и неорганической химии, которые трудно или невозможно получить другими методами.

1. Впервые определены аналогии и различия в электронном строении комплексов хлорного олова, кремния и германия с центральными атомами, имеющими кч 5 и 6. Показано, что с ростом кч центрального атома отрицательные эффективные заряды на экваториальных атомах Cl в комплексах всех трех элементов заметно (примерно, на 0.1 е) возрастают, тогда как заряды на аксиальных атомах меняются незначительно. При этом вклад $3p_{\pi}$ -системы в рост эффективных зарядов на экваториальных атомах хлора возрастает в направлении Cl < Ge < Si.

2.Впервые количественно охарактеризованы электронные эффекты замещения ацидолигандов в псевдооктаэдрических комплексах тетра- и гексагалогенидов олова

(IV) на группы R (Alk, Ph), превосходящие ацидолиганды по донорной способности. Определено соотношение эффектов *транс-* и *цис-*влияния заместителей (последний в 2-3 раза сильнее). Показано, что *транс-*влияние в спектрах ЯКР проявляется только как *транс-*упрочнение, при том что структурные проявления эффекта в хлоро-, а иногда и в бромокомплексах лежат ниже точности обнаружения их методами PCA.

3. Впервые на основе данных спектроскопии ЯКР проведен количественный анализ электронного распределения в системах R[OsNHal₄], R₂[OsNHal₅] и R₂[Os/RuNOHal₅] (Hal = Cl, Br, I), где нитридо- (N=) и нитрозо- (NO=) группы образуют тройную (псевдотройную) связь с центральным атомом.. Найдено, что нитридолиганд несет небольшой отрицательный заряд ($\rho \le -0.1 e$), а величины заряда группировки Os=N существенно постоянны для каждой группы галогенидов (хлоридов, бромидов, иодидов). Согласно рассчитанным моделям электронного распределения в анионах нитрозокомплексов [(Os/Ru)NOHal₅]²⁻ заряд нитрозогруппы отрицательный, а аксиальные связи M–Hal (Hal = Cl. Br) обладают заметно большей величиной π -характера (0.07–0.1), чем экваториальные (0.01–0.04).

4. Охарактеризована взаимосвязь между спектральными параметрами ЯКР ⁷⁵As, ^{121, 123}Sb, ²⁰⁹Bi неорганических координационных соединений элементов VA группы с особенностями их электронного строения и кристаллохимическими свойствами: числом кристаллографически независимых позиций квадрупольного атома в структуре и их заселенностью; геометрией окружения этого атома; фазовым составом образца; состоянием окисления центрального атома. Показана перспективность метода для анализа последействия экстремальных условий (высоких температур и давлений) на вещество.

5. В гексаиодоцирконатах и гафнатах(IV) щелочных металлов методом ЯКР ¹²⁷I выявлены ранее неизвестные фазовые переходы, дан количественный анализ тонких отличий химических связей металл–галоген в па́рах близких аналогов – гексаиодоцирконатов и гафнатов(IV) с однинаковыми катионами. Показано, что эти отличия обусловлены незначительным (1.5%) превышением π -характера связей Hf–I в соответствующих комплексах.

6. Получены новые данные о магнитных свойствах соединений элементов VA группы, которые позволяют по-новому классифицировать известные висмутсодержащие диамагнетики. В соединениях состава $Ba_k Bi_l A_m O_n$ (A = Al, B, Ge, Br, Cl), которые принято считать диамагнитными, обнаружены аномальные магнитные свойства, в частности, локальные магнитные поля величиной до 250 Гс. Первые результаты исследований аномальных магнитных свойств получены с помощью анализа формы линий ЯКР ²⁰⁹Ві в нулевых полях, моделирования расщеплений спектров

монокристаллов во внешних (зеемановских) полях, а также анализа огибающих квадрупольного спинового эха. Установлено, что аномальный рост интенсивности сигнала спин-эха в спектре монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) во внешних магнитных полях обусловлен особенностями релаксации спинов ядер ²⁰⁹Bi. Найдено, что в магнитном поле порядка 30 Э происходит почти двукратное увеличение эффективного времени ядерной спин-спиновой релаксации (T_2^*), обусловливающее рост интенсивности линий ЯКР ²⁰⁹Bi. К еще большему (почти восьмикратному) увеличению времени T_2^* , вместо ожидаемого сокращения, приводит легирование кристалла "магнитными" атомами редко-земельных или переходных элементов.

Содержание работы изложено в следующих основных публикациях:

Монография

1. Yu.A. Buslaev, L. Kolditz, **E.A. Kravchenko** «Nuclear Quadrupole Resonance in Inorganic Chemistry»// Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1987. P. 1–237.

Статьи в журналах, рекомендованных перечнем ВАК:

1. **E.A.Kravchenko**, S.A. Dembovskii, A.P. Chernov, G.K. Semin "NQR ⁷⁵As Spectra of Several Inorganic Chalcogenides"// Physica Status Solidi. 1969. V. 31. K19–K21.

2. Yu.A. Buslaev, E.A. Kravchenko, V.B. Lazarev, S.F. Marenkin. "^{121,123}Sb NQR of Te-Doped *p*-CdSb "// Physica Status Solidi B. 1971. V. 47, K125–126.

3. Buslaev Yu.A., **Kravchenko E.A**., Lazarev. NQR ^{121,123}Sb of Alkali Metal Thio- and Selenoantimonates.// Proceedings of the XV International Congress on Coordination Chemistry. Moscow. 1973. V. 1. P. 122–1232.

4. Maksyutin Yu.K., Guryanova E.N., **Kravchenko E.A**., Semin G.K. "A ³⁵Cl Nuclear Quadrupole Resonance Study of the cis-trans Isomerism of Tin Tetrachloride Complexes". // The Journal of the Chemical Society. D. Chemical Communications. 1973. N^o 13. P. 429–430.

5. Вигдоров А.С., **Кравченко** Э.А. О возможности исследования методом ЯКР соединений с большим числом кристаллографически независимых положений квадрупольных атомов в структуре.// Координационная химия. 1977. Т. 3. N^o 9. C. C. 1275–1278.

6. **Кравченко** Э.А., Климаков А.М., Поповкин Б.А. Спектр ЯКР сегнетоэластика α-Sb₅O₇I. // Координационная химия. 1978. Т. 4. № 5. Р. 708–711.

7. Кравченко Э.А., Моргунов В.Г., Демина Л.А., Долгих В.А. «Исследование строения диоксида сурьмы Sb_2O_4 методом ЯКР ^{121,123}Sb». // Журнал неорганической химии. 1979. Т. 24. N^o 9. C. 2337–2340.

8. Kravchenko E.A., Timofeeva N.V. and Vinogradova G.Z. «Crystal Modifications of

Arsenic and Antimony Sulfides Appearing at High Pressure and Temperature». //Journal of Molecular Structure. 1980. V. 58. P. 253–262.

9. **Кравченко** Э.А, Моргунов В.Г., Новодережкина Т.Л., Куликовский Б.Н., Гиляров О.Н., Лебедев В.Г. «Исследование методом ЯКР ³⁵Cl и ^{121,123}Sb комплексов пирофосфорилхлорида (P₂O₃Cl₄) с четыреххлористым оловом и пятихлористой сурьмой». // Журнал неорганической химии. 1983. Т. 28. № 5.С. 1174–1180.

10. **Кравченко** Э.А, Моргунов В.Г., Мухаметшина З.Б., Чибрикин В.В., Ягодин Г.А. «Строение и фазовые переходы в комплексных гексаиодоцирконатах (гафнатах)(IV) щелочных металлов по данным ЯКР ¹²⁷I». // Журнал общей химии. 1985. Т. 55. N°12. С. 2425–2435.

11. **Kravchenko E.A.,** Morgunov V.G., Mukhametshina. Z.B., Chibrikin V.V., Yagodin G.A. «Temperature Dependence of NQR Spectra and Phase Transitions in Complex Alkali Metal Hexaiodozirconates and Hafnates(IV)».// Zeitschrift fur Naturforschung: Physik. Physikalische Chemie. Kosmophysik. 1986. B. 41A. S. 294–298.

12. Yu.A. Buslaev, **E.A. Kravchenko**, L. Kolditz «Nuclear Quadrupole Resonance in Inorganic Chemistry»//Coordination Chemistry Reviews. 1987. V. 82. P. 1–237.

13. **E.A. Kravchenko**, M.Yu. Burtzev, M. Meisel «³⁵Cl und ^{121,123}Sb-NQR-spektroscopische Untersuschungen der Wechselwirkung zwischen SbCl₃ bzw. SbCl₅ und Phosphoryl- sowie Thiophosphorylchloriden».// Zeitschrift fur anorganische und Allgemeine Chemie. 1987. B. 547. S. 173–178.

14. **Кравченко** Э.А., Бурцев М.Ю., Синицын М.Н., Светлов А.А., Кокунов Ю.В, Буслаев Ю.А. «Взаимное влияние.лигандов в нитридо- и нитрозокомплексах осмия и рутения о данным ЯКР». // Доклады Академии Наук СССР. 1987. Т. 294. N^o 1. C. 130–137.

15. Буслаев Ю.А., **Кравченко** Э.А., Моргунов В.Г., Бурцев М.Ю., Фешин В.П., Долгушин Г.В., Лазарев И.М., Воронков В.Г. «Параметры асимметрии градиента электрического поля на ядрах ³⁵Cl в пятикоординационных комплексах тетрахлоридов элементов IVA группы». // Доклады Академии Наук СССР. 1988. Т. 301. N^o 6. C. 1408–1413.

16. Buslaev Yu.A., **Kravchenko E.A.,** Burtzev M. Yu., Aslanov L.A. «Ligand Influence in Alkyl Tin(IV) Halide Complexes».// Coordinaton Chemistry Reviews. 1989. V. 93. P. 185–204.

17. **Кравченко** Э.А., Моргунов В.Г., Бурцев М.Ю., Буслаев Ю. А. «Сравнительные особенности строения и химических связей в псевдооктаэдрических и тригональнобипирамидальных комплексах тетрахлорида олова по данным ЯКР». // Журнал общей химии. 1990. Т. 60. № 9. С. 1945–1956. Kravchenko E.A., Orlov V.G. «Local Magnetic Fields in Some Bismuth Compounds.
 A Survey of Experimental Evidences».//Zeitschrift fur Naturforschung: Physik.
 Physikalische Chemie. Kosmophysik. 1994. Bd. 49A. S. 418–424.

19. **Kravchenko E.A.**, Burtzev M.Yu. «Electronic Characteristics of Sn-Hal Bonds in Hexa- and Pentacoordinate Tin(IV) Adducts of Type $R_nSnHal_{4-n}L_x$ ».// Zeitschrift fur Naturforshchung: Physical Sciences. 1996. V. 51A. P. 641–645.

20. Kharkovskii A.I., Nizhankovskii V.I., **Kravchenko E.A**., Orlov V.G. «Magnetic Properties of Bismuth Oxide α -Bi₂O₃».// Zeitschrift fur Naturforschung: Physik. Physikalische Chemie. Kosmophysik. 1996. Bd. 51A. S. 665–666.

21. Kravchenko E.A., Burtzev M.Yu., Yatsenko A.V., Aslanov L.A. «Crystal Structures and NQR Spectra of Molecular Adducts $(Et/Ph)_2SnI_2L_2$ (L = $(CH_3)_2SO$ and $[(CH_3)_2N]_3PO$) Exhibiting Large ¹²⁷I Asymmetry Parameters».// Main Group Metal Chemistrty. 1997. V. 20. No 5. P. 339–344.

22. П.Н. Дьячков, Э.А. Кравченко «Неэмпирический квантовохимический расчет влияния заместителей в октаэдрических комплексах олова».//Координационная химия. 1997. Т. 23.№ 11. С. 828–830.

24. **Кравченко** Э.А., Бурцев М.Ю., Буслаев Ю.А. «Спектры ЯКР ³⁵Cl и ⁸¹Br хлоро- и бромокомплексов германия(IV)». // Химическая физика. 1998. Т. 17. № 3. С. 21–24.

25. **E.A.Kravchenko**, V.G.Orlov, Fam Suan Hai, Yu.F.Kargin. ²⁰⁹Bi NQR and Magnetic Properties of Bismuth Oxide-Based Compounds. // Zeitschrift fur Naturforschung: Physik. Physikalische Chemie. Kosmophysik. 1998. Bd. 53A. S. 504–513.

26. **Кравченко** Э.А., Буслаев Ю.А. «Электронные эффекты замещения и изменения координационного полиэдра в галогенсодержащих аддуктах непереходных элементов IV группы».// Успехи химии. 1999. Т. 68. № 9. С. 787–805.

27. **E.A.Kravchenko**, Yu.F.Kargin, V.G.Orlov, T.Okuda, K.Yamada. Local Magnetic Fields in $Bi_4Ge_3O_{12}$. ²⁰⁹Bi NQR in Weak Magnetic Fields.// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2001. V. 224. N^o 3. P.249–259.

28. Gary Wulfsberg, Katherine D. Parks, Oren P Anderson, T.A. Babushkina, S.I.Gushchin,

E.A. Kravchenko, V.G. Morgunov. «Weakly Coordinating Anions: Crystallographic and NQR Studies of Halogen-Metal Bonding in Silver, Thallium, and Potassium Halomethane-sulfonates» // Inorganic Chemistry. 2002. V. 41. P. 2032-2040.

29. **Э.А. Кравченко,** С.Ф. Маренкин, И.Г. Сидельникова, С.Г. Михайлов «Зееманспектры ЯКР ¹²¹Sb монокристалла CdSb»// Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48. N 5. C. 818–823.

30. **E.A. Kravchenko**, V.G. Morgunov, Yu.F. Kargin, A.V. Egorysheva, V.G. Orlov, M.P. Shlykov. NQR Indications of Unconventional Magnetism in Some Bismuth-Based

Diamagnets.// Applied Magnetic Resonance. 2004. V. 27. № 1-2. P. 65-75.

31. **E.A. Kravchenko**, V.G. Orlov, V.G. Morgunov, Yu.F. Kargin, A.V. Egorysheva, and M.P. Shlykov «Local Magnetic Fields in Some Bismuth-Based Diamagnets. A Survey of NQR Data»// Hyperfine Interactions. 2005. V.158. (№ 1–4). P. 181–187.

32. V.G. Orlov, M.P. Shlykov, **E.A. Kravchenko**, S.F. Marenkin, S.A. Varnavskii "Magnetism-related properties of CdSb revealed by the Zeeman ¹²¹Sb NQR spectra"//Hyperfine Interactions. 2005. V.159. №1–4. P.173–179.

33. **Э.А.Кравченко**, В.Г. Орлов, М.П. Шлыков. «Магнитные свойства кислородных соединений висмута(Ш)»// Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. С. 86–104.

34. **Э.А. Кравченко**, В.Г. Моргунов, В.Г. Орлов, Ю.Ф. Каргин «Огибающие квадрупольного спинового эха в монокристаллах Bi₄Ge₃O₁₂, легированных атомами переходных и редкоземельных элементов» // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 2007. Т. 86 № 5. С. 390–392.

35. **Kravchenko E.A**., Orlov, V.G., Morgunov, V.G., and Shlykov, M.P. «Zero-Field Splittings of NQR Spectra for Bismuth(III) Oxy Compounds Revealed by Quadrupole Spin Echo Envelopes»// Hyperfine Interactions. 2007. V. 180. № 1–3. P. 7–10.

36. **E.A. Kravchenko**, Tetsuo Asaji, V.G. Orlov, Yu.F. Kargin «²⁰⁹Bi NQR Studies of Low-Temperature Spin-Lattice Relaxation in Bi₄Ge₃O₁₂ Single Crystal»// Solid State Communications. 2008. v. 148. P. 319–321.

37. Gary Wulfsberg, **Eleonora Kravchenko**, V.G. Morgunov, Susie Miller, Oren Anderson, Taylor Barnes, and Rachell Briggsl. "Silver Dichloroacetate: A Compound with an Extra-odinary Range of Weak Ag-Cl Bonding Interactions and ³⁵Cl NQR Frequencies"// Inorganica Chimica Acta. 2008. V. 361. P. 2471–2482.

38. В.Г. Орлов, Г.С. Сергеев, Tetsuo Asaji, Э.А. Кравченко, Ю.Ф. Каргин «Ядерная квадрупольная спин-решеточная релаксация в кристаллах Bi₄Ge₃O₁₂, легированных атомами d- или f-элементов. Эффекты кристаллического поля в соединениях с аномальными магнитными свойствами».//Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2010. Т. 137. № 2. С. 336-340.

Статьи в сборниках научных публикаций:

39. Ю.А. Буслаев, Э.А. Кравченко, В.Б. Лазарев, С.Ф. Маренкин, А.В. Салов. «Изучение методом ЯКР ^{121,123}Sb соединения CdSb и системы Na₂S–Sb₂S₃». // Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов. Минск: Наука и техника. 1973. С. 262–266.

40. Дьячков П.Н., **Кравченко Э.А**, Лазарев В.Б., Левин А.А. «К вопросу о химической связи и спектрах ЯКР некоторых полупроводников с неподеленными парами». // В сборнике «Ядерный квадрупольный резонанс». Редактор Гречишкин

В.С. Калининградский государственный университет. 1977. Т. 2. С. 59-64.

41. Э.А. Кравченко, В.Г. Моргунов, В.Г. Орлов, Ю.Ф. Каргин «ЯКР как метод исследования аномальных магнитных свойств соединений висмута(III)»// в Сборнике трудов II Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии». Москва 2009. С. 310–315.

Тезисы докладов на международных конференциях:

42. **Kravchenko E.A.**, Morgunov V.G., Nurgaliev B.Z., Popovkin B.A. «²⁰⁹Bi NQR Signals of Two Powdered Bismuth Oxyhalides in Weak Magnetic Fields». // VII International Symposium on NQR Spectroscopy. Canada, Kingston 1983. Abstracts of papers. BP04.

43. **Kravchenko E.A**., Morgunov V.G., Mukhametshina. Z.B., Chibrikin V.V., YagodinG.A. "Temperature Dependence of NQR Spectra and Phase Transitions in Complex Alkali Metal Hexaiodozirconates and Hafnates(IV)».// VIII International Symposium on NQR Spectroscopy. West Germany, Darmstadt 1985. Abstracts of papers. P. 38.

44. Buslaev Yu.A., **Kravchenko E.A**. On Ligand Influence in Transition and Main Group Element Octahedral Complexes According to NQR.// IX International Symposium on NQR Spectroscopy. India, Kanpur 1988. Abstracts of papers. H2.

45. **Kravchenko E.A**., Morgunov V.G., Burtzev M.Yu., Buslaev Yu.A. «NQR Study on Geometry and Chemical Bonding in Pseudooctahedral and Trigonal-Bipyramidal Complexes of Tin Tetracholride». // X International Symposium on NQR Spectroscopy. Japan, Takayama 1989. Abstracts of papers. VP 29.

46. **Kravchenko E.A**., Buslaev Yu.A. "NQR and X-ray study of alkyl tin(IV) halide complexes"//X International Symposium on Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. Japan, Takayama 1989. Abstracts of papers. VP. 28.

47. **Kravchenko E.A**., Burtzev M. Yu. "Electron Effects of Complexation in Some Halogenocompounds".// XI International Symposium on NQR Spectroscopy. UK, London 1991. Abstracts of papers. I 6:4.

48. **Kravchenko E.A**., Orlov V.G. "Local Magnetic Fields in Some Bismuth Compounds. A Survey of Experimental Evidences.//XII International Symposium on NQR Spectroscopy. Switzerland, Zurich 1993. Abstracts of papers. P. 22–23..

49. Kravchenko E.A., Burtzev M.Yu. "Electronic Characteristics of Sn-Hal Bonds in Hexa- and Pentacoordinate Tin(IV) Adducts of Type $R_nSnHal_{4-n}L_x$ ". // XIII International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions. USA, Providence 1995. Abstracts of papers. P 103–104.

50. **Kravchenko E.A**. "Adducts (Et/Ph)₂SnI₂L₂ Exhibiting Large EFG Asymmetry Parameters at the ¹²⁷I Sites".//XIV International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions. Itlay, Pisa 1997. Abstracts of papers. P. O24.

51. **Kravchenko E.A**., Orlov V.G. "Local Magnetic Fields in Bi₄Ge₃O₁₂. ²⁰⁹Bi NQR in Weak Magnetic Fields".//XV International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions. Germany. Leipzig 1999. Abstracts of papers. P. O28.

52. **Kravchenko E.A** «Zeeman ²⁰⁹Bi and ^{121,123}Sb NQR Spectra of Bi₃B₅O₁₂ and CdSb Single Crystals»// XVI Int. Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions. Japan, Hiroshima 2001. Abstracts of papers I-1-3. P.4–5.

53. V.G. Orlov, M.P. Shlykov, **E.A. Kravchenko**, S.F. Marenkin, S.A. Varnavskii "Magnetism-related properties of CdSb revealed by the Zeeman ¹²¹Sb NQR spectra"// XIII International Conference on Hyperfine Interactions & XVII International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions. Germany, Bonn 2004. Programme and Abstarcts. P-G-9.

54. **E.A. Kravchenko** «Zero-Field Splittings of NQR Spectra for Bismuth(III) Oxy Compounds Revealed by Quadrupole Spin Echo Envelopes» // XIV International Conference on Hyperfine Interactions & XVIII Internatonal Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions. Brazil, Iguassu Falls 2007. Program and Abstarcts. OG-2. 55. V.G. Orlov, **E.A. Kravchenko**, V.G. Morgunov. «Local Magnetic Field Characteristics in Bi₄Ge₃O₁₂ and BaBiO₂Cl Found by Modeling The Time Dependence of the Quadrupole Spin Echo Amplitude»// XIV International Conference on Hyperfine Interactions & XVIII International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions. Brazil, Iguassu Falls 2007. Program and Abstarcts. D. 164. P-G-2.

56. Кравченко Э.А, Орлов В.Г., Моргунов В.Г. « Методы исследования аномальных магнитных свойств неорганических соединений, основанные на измерении ядерных квадрупольных взаимодействий»// XVIII Менделеевский Съезд по общей и прикладной химии. Москва 2007. Тезисы докладов. Т. 4. С. 33.

57. **E.A. Kravchenko**, V.G. Morgunov, V.G. Orlov "Nuclear Quadrupole Resonance as a Tool for Detecting Unusual Magnetism in Main Group V Element Coordination Compounds"//XXXVIII International Conference on Coordination Chemistry. Israel. Jerusalem 2008. Abstracts. P. 43.

Благодарность: Автор выражает глубокую благодарность академику Н.Т. Кузнецову за стимулирующий интерес к работе и ценные советы.