

Э. А. Кравченко
Н. Т. Кузнецов
В. М. Новоторцев

**ЯДЕРНЫЙ
КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС
В КООРДИНАЦИОННОЙ
ХИМИИ**



URSS



*Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 13-03-07012)*

**Кравченко Элеонора Александровна, Кузнецов Николай Тимофеевич,
Новоторцев Владимир Михайлович**

Ядерный квадрупольный резонанс в координационной химии.
М.: КРАСАНД, 2013. — 272 с.

Среди физических методов исследования строения и свойств веществ важное место занимают методы радиоспектроскопии, в том числе ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР). Отличительной особенностью метода ЯКР по сравнению с ядерным магнитным (ЯМР) и электронным парамагнитным (ЭПР) резонансами является то, что спиновый гамильтониан ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ) целиком определяется взаимодействиями в кристаллическом поле, и ЯКР-эксперименты не требуют приложения внешних магнитных полей. Метод ЯКР является прямым, наиболее эффективным и точным методом измерения параметров ЯКВ, которые обладают высокой чувствительностью к геометрическому и электронному строению исследуемых соединений и их физических свойствам. Настоящая книга представляет обобщение, главным образом, авторских результатов, полученных с применением импульсных методов ЯКР в области химии неорганических координационных соединений и комплексов. Показана высокая информативность спектральных параметров ЯКВ, способных выявить важные свойства и тонкие особенности исследуемых явлений даже в рамках существенно упрощенных теоретических подходов.

Помимо глав, посвященных решению традиционных задач координационной химии, отдельные разделы книги посвящены исследованию природы аномалий в магнитных свойствах диамагнетиков и анизотропных полупроводников на основе непереходных элементов V группы. Экспериментальные подходы, основанные на определении параметров ЯКВ, а также способы интерпретации спектров ЯКР позволяют получить информацию, которую трудно или невозможно получить другими методами.

Книга не предполагает профессиональных знаний в области радиоспектроскопии, и для детального изучения вопросов теории ЯКР заинтересованный читатель отсылается к обширной оригинальной литературе. Монография служит доступным источником информации и может быть интересна химикам, физико-химикам, кристаллохимикам, а также студентам и аспирантам.

ИЗДАНИЕ РФФИ НЕ ПОДЛЕЖИТ ПРОДАЖЕ

Издательство «КРАСАНД». 117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56.
Формат 60×90/16. Печ. л. 17. Зак. № К-520.

Отпечатано в ОАО «ИПК «Чувашия».
428019, Чувашская Республика, Чебоксары, пр-т Ивана Яковлева, д. 13.

ISBN 978-5-396-00543-3

© КРАСАНД, 2013

13387 ID 176002



Оглавление

Введение

Общие принципы спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Связь спектров ЯКР с кристаллохимией и электронным строением 6

- а) Кристаллографическая, химическая и магнитная неэквивалентность атомов в решётке и ее проявления в спектрах ЯКР 11
- б) Спектральные параметры ЯКР ^{75}As , $^{121,123}\text{Sb}$, ^{209}Bi и геометрия окружения центрального атома в координационных полимерах элементов VA группы 28
- в) Спектры ЯКР и фазовый состав образца 48
- г) Термоизомеризация и структурные превращения диаминодигалоплатины(II) по данным ЯКР ^{127}I 52
- д) Спектральные проявления экстремальных воздействий на вещество 66

Глава 1

Электронные эффекты геометрической перестройки координационных полиэдров в комплексных тетрахлоридах олова(IV), германия(IV) и кремния(IV) 71

- 1.1. Псевдооктаэдрические комплексы тетрахлорида олова(IV); определение *цис-транс* изомерии по спектрам ЯКР 72
- 1.2. Тригонально-бипирамидальные комплексы тетрахлорида олова(IV) 88
- 1.3. Пента- и гексакоординационные комплексы тетрахлоридов кремния(IV) и германия(IV) 90

Глава 2

Электронные эффекты процессов замещения и их структурные проявления в комплексах олова(IV) составов $R_nSnHal_{4-n}L_2$ и $[RSnHal_5]^{2-}$ ($R = Alk, Ph$; L – кислород- и азотсодержащие лиганды)..... 100

- 2.1. Сравнительные возможности и ограничения при использовании спектральных параметров ЯКР и данных рентгеноструктурного анализа для оценки электронных эффектов замещения 101
- 2.2. Спектральные и структурные эффекты алкильных (фенильных) заместителей в комплексных галогенидах олова(IV) 110
- 2.3. Спектральные проявления слабых меж- и внутримолекулярных взаимодействий в комплексах диалкил(дифенил)диодоолова(IV)..... 120

Глава 3

Электронные эффекты кратной связи и геометрия нитридо- и нитрозогалогенокомплексов осмия и рутения..... 127

- 3.1. Нитридогалогенокомплексы осмия 129
- 3.2. Комплексные нитрозопентагалогениды осмия и рутения 139

Глава 4

Кристаллохимия гексаиодоцирконатов/гафнатов(IV) щелочных металлов по данным ЯКР ^{127}I 150

- 4.1. Строение комплексов типа R_2MI_6 ($M = Zr, Hf$; $R = Li, Na, K, Rb, Cs$) в интервале температур 77–400 К 151
- 4.2. Структурные изменения комплексов при фазовых превращениях; влияние щелочных катионов 158
- 4.3. Различия в характере химических связей металл–галоген в парах комплексов цирконат–гафнат с одинаковыми катионами 164

Глава 5**Магнитные свойства кислородных соединений****висмута(III) по данным ЯКР ^{209}Bi 169**

- 5.1. Форма линий ЯКР ^{209}Bi в соединениях $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$,
 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в нулевом (земном) внешнем магнитном поле 170
- 5.2. Эксперименты ЯКР ^{209}Bi на монокристаллах 173
- 5.2.1. Зеемановские эксперименты ЯКР ^{209}Bi с использованием
ориентированного монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) 174
- 5.2.2. Эксперименты во внешних магнитных полях
с использованием монокристалла $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ 178
- 5.3. Эксперименты по регистрации огибающей
спинового эха (ОСЭ) 184
- 5.4. Влияние внешних магнитных полей на спиновую
динамику соединений с аномальными магнитными
свойствами 200

Приложение к главе 5**Расчетная модель ядерного квадрупольного****спинового эха 212****Глава 6****Результаты измерения намагниченности****в монокристалле $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 223****Заключение 236****Список литературы..... 240**