

ОБЗОРЫ

УДК 543.422.25:546.92

ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М.А. Федотов*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: olga@catalysis.ru

Статья поступила 6 февраля 2015 г.

В представленном обзоре приведены основные данные ЯМР платиновых металлов $^{99,101}\text{Ru}$, ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{187}Os , ^{195}Pt и донорных атомов лигандов ^1H , ^{13}C , $^{14,15}\text{N}$, ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P в водных растворах комплексов. Представлен системный анализ возможностей и подходов спектроскопии ЯМР в жидкой фазе, уделено внимание технике измерения параметров ЯМР жидкостей в приложении к водным растворам комплексов платиновых металлов. Введено понятие "координатного сдвига", важного при интерпретации спектров ЯМР комплексов платиновых металлов. Обзор содержит энциклопедическую базу данных ЯМР за 50-летний период, т.е. с момента первого наблюдения спектров ЯМР платиновых металлов вплоть до 2013 г. и некоторых работ 2014 г.

DOI: 10.15372/JSC20160320

Ключевые слова: $^{99,101}\text{Ru}$, ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{187}Os , ^{195}Pt ЯМР, комплексы платиновых металлов, водные растворы, координатный сдвиг, неорганические лиганды, аминокислотные лиганды, радиоактивные отходы.

ВВЕДЕНИЕ

Уровень технологического развития страны во многом определяется тем, насколько широко используются в технологиях и изделиях платиновые металлы и их соединения. Во многих случаях использование платиновых металлов экономически и технологически выгоднее, чем альтернативные решения без них. Обычно стоимость изделий, потребительские свойства которых определяются используемым в них платиновым металлом, гораздо выше стоимости металла; так, в цене многих гетерогенных катализаторов доля стоимости платины составляет незначительную часть от стоимости самого катализатора.

Среди других физических методов исследования метод ЯМР является наиболее избирательным, что в наибольшей мере проявляется при исследовании жидких образцов.

Основное внимание в обзоре уделено изучению методами ЯМР комплексов платиновых металлов с неорганическими лигандами и данным, полученным прямыми измерениями резонанса ядер платиновых металлов. Все показанные спектры ЯМР, кроме спектров ^{15}N , сняты на природном содержании изотопов.

ОСОБЕННОСТИ ЯМР ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Все платиновые металлы имеют магнитные изотопы, свойства ядер которых приведены в табл. 1. ЯМР всех платиновых металлов, кроме ^{195}Pt , имеет крайне низкую чувствительность, поэтому ЯМР иридия в растворах пока не обнаружен, а прямые измерения ЯМР на $^{99,101}\text{Ru}$, ^{103}Rh , ^{187}Os и ^{105}Pd сделаны сравнительно недавно [1–4].

Свойства ядер магнитных изотопов элементов подгруппы платины, используемых в химических исследованиях [5]

Изотоп	Спин	NA ^A , %	Sens ^B	Q, барн	Частота ЯМР Ξ эталона, МГц ^C	Эталон
¹³ C	1/2	1,1	1	—	25,145020	1 % TMS/CDCl ₃
⁹⁹ Ru	3/2	12,7	0,13	0,076	4,605127	K ₄ [Ru(CN) ₆]/D ₂ O, 293 К
¹⁰¹ Ru	5/2	17,1	0,51	0,44	5,162344	K ₄ [Ru(CN) ₆]/D ₂ O, 293 К
¹⁰³ Rh	1/2	100	0,06	—	3,16	Ξ = 3,16 МГц
¹⁰³ Rh					3,186447, δ 8358 м.д.	Rh(Acac) ₃ /CDCl ₃ нас.
					3,155671, δ -1370 м.д.	Rh металл
¹⁰⁵ Pd	5/2	22,2	0,47	0,6	4,58572	[PdCl ₆] ²⁻ /HCl:HNO ₃ , 298 К
¹⁸⁷ Os	1/2	1,6	0,004	—	2,282331	0,98 М OsO ₄ /CCl ₄
¹⁹¹ Ir	3/2	37,3	0,02	1,5	1,718	ЯМР не наблюдался
¹⁹³ Ir	3/2	62,7	0,04	1,4	1,971	ЯМР не наблюдался
¹⁹⁵ Pt	1/2	33,8	6,4	—	21,4	Rh(Acac) ₃ /CDCl ₃ нас.
¹⁹⁵ Pt					21,496784	Ξ = 21,4 МГц
					(δ 4522 м.д.)	1,2M Na ₂ PtCl ₆ /D ₂ O

^A Природное содержание, %.

^B Чувствительность относительно ¹³C.

^C Частота ЯМР в магнитном поле, в котором частота ЯМР ¹H тетраметилсилана точно равна 100 МГц.

Q — электрический ядерный квадрупольный момент.

Для определения строения комплексов используются химические сдвиги (ХС) ЯМР металла и атомов лигандов, реже ширина линий (W, Гц) и наблюдаемые константы спин-спинового взаимодействия (ССВ) $J(M-X)$, Гц.

Изменение ХС ядер платиновых металлов от окружения показано на рис. 1.

Тенденции экранирования для платиновых металлов общие: наименее экранированы комплексы с кислородным окружением металла, а наиболее — с сульфидо-, циано- и иодиолигандами (см. рис. 1). Соответственно, замещение лиганда в первой координационной сфере комплекса на O-лиганд сдвигает линии ЯМР в слабое поле, а на лиганд S или I — в сильное поле.

Измерения ЯМР на ядрах платиновых металлов осложнены большим диапазоном ХС (см. рис. 1), низкой чувствительностью ядер, большой шириной линий квадрупольных ядер, долгим временем релаксации ядер со спином 1/2 и большим температурным коэффициентом ХС (до 2 м.д./К).

Из-за больших диапазонов ХС платиновых металлов даже на наиболее "сильном" ядре из них — ¹⁹⁵Pt — практически нельзя снять спектр высокого разрешения, охватывающий все воз-

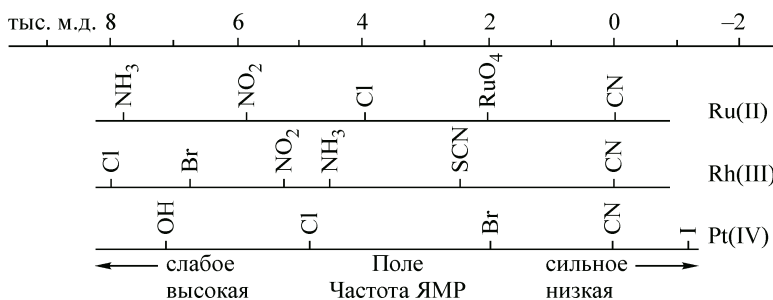


Рис. 1. Тенденции химических сдвигов комплексов платиновых металлов ML₆ относительно M(CN)₆ⁿ⁻

возможные окружения металла. Съемку приходится проводить в диапазоне 1÷2 тыс. м.д. и затем пересчитывать данные к общепринятому эталону. Образцы для ЯМР платиновых металлов желательно готовить с концентрациями, близкими к насыщению. Хотя ранние измерения ЯМР ^{195}Pt выполнены на спектрометрах с полем ≈ 2 Т, сигнал других ядер в этом поле можно было получить только в результате многодневного накопления. Приемлемыми спектрометрами ЯМР для платиновых металлов являются спектрометры с полем ≥ 9 Т.

Вследствие большого диапазона пересчет ХС при переходе от одного эталона к другому надо рассчитывать по формуле [6]:

$$\delta = \delta^A \frac{\Xi^A}{\Xi} + 10^6 \frac{\Xi^A - \Xi}{\Xi}, \quad (1)$$

где δ — ХС в шкале эталона с ХС Ξ ; δ^A — ХС в шкале эталона с ХС Ξ^A .

ЯМР платиновых металлов, как правило, не наблюдается в тех состояниях окисления, в которых атом металла парамагнитен. В случае полиядерных соединений, в которых парамагнетизм скомпенсирован, ЯМР на ядрах металлов можно наблюдать и в таких состояниях окисления. Реально для химических исследований можно использовать для ЯМР изотопы ^{99}Ru , ^{103}Rh и ^{195}Pt .

В тех случаях, когда наблюдение ЯМР на ядре металла затруднено или невозможно, для определения концентрации и свойств комплексов платиновых металлов используют ЯМР ядер лигандов.

Высокое постоянство поля криомагнитов позволяет снимать спектры ЯМР платиновых металлов без ЯМР-стабилизации поля (Lock). Более того, использование D_2O в качестве растворителя при применении Lock'a может уширить линии в измеряемых спектрах и внести заметную ошибку при определении химического сдвига из-за смещения резонанса ^2D за счет состава и кислотности раствора (до 10 м.д.).

Для обнаружения образования коллоидных частиц платиновых металлов в растворах можно использовать ЯМР примесного иона Cs^+ и эффект Гиндаля [7].

Ядерная магнитная релаксация также может быть полезной для интерпретации спектров ЯМР платиновых металлов. Комплексы Pt(II) и Pt(IV) резко различаются по временам релаксации из-за вклада анизотропии ХС. Ширина линии ЯМР ^{99}Ru управляется квадрупольным механизмом релаксации, и увеличение молекулярной массы приводит к увеличению характерного времени вращения комплекса τ_c и сокращению времен релаксации T_1 и T_2 , т.е. к уширению линии по всем механизмам, кроме спин-вращательного механизма релаксации. Вхождение лиганда с квадрупольным ядром в координационную сферу металла со спином 1/2 действует аналогичным способом. Учет этих правил используется для оптимизации времени регистрации спектров и их интерпретации. Оценка времени релаксации T_2 следует из ширины линии ЯМР, в то время как оценка T_1 требует времени на порядок больше, чем для записи спектра ЯМР.

КООРДИНАТНЫЙ СДВИГ В КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

При изучении комплексов в системе $\text{Rh}^{\text{III}}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ [8] было обнаружено, что ХС ЯМР ^{17}O координированной воды ($\text{H}_2\text{O}^{\text{C}}$) в $[\text{RhCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{3-x}$ ($x = 1\div 5$ + изомерия, всего 8 комплексов) имеет только два значения, -99 ± 1 и -141 ± 1 м.д. В комплексах вода расположена на двух координатах комплекса ($\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{Cl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{OH}_2$), и постоянство ХС ЯМР ^{17}O означает слабое влияние состава комплекса на ХС донорного атома на определенной координате. Различие в ХС этих координат возникает из-за *транс*-влияния, типичного для комплексов платиновых металлов. Такое же примерное постоянство ХС донорного атома на одинаковых координатах обнаружено для донорных атомов азота этилендиаминовых комплексов платины(IV) с разным набором лигандов [9].

Спектр ЯМР ^{14}N одного из комплексов серии состава *транс*- $[\text{Pt}en\text{Cl}_2\text{NH}_3\text{NO}_2]$ показан на рис. 2. Видно, что ХС линий двух атомов N этилендиамина в районе -360 м.д. четко различаются из-за различия лигандов в *транс*-положении; это значит, что аммиак находится в плоскости

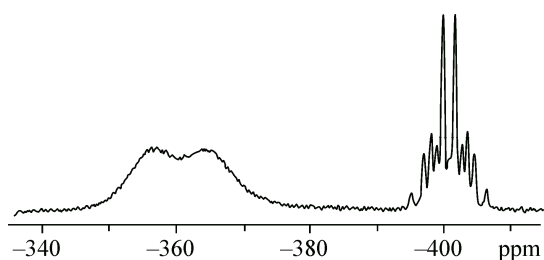


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{14}N водного раствора $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2\text{NH}_3\text{NO}_2]$ при 323 К [9]

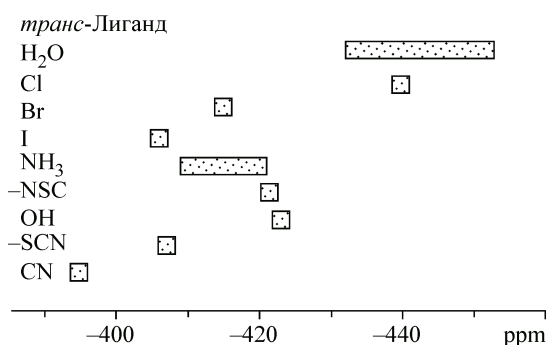


Рис. 3. Диаграмма координатных сдвигов ЯМР $^{14,15}\text{N}$ аммиака в комплексах родия(III). Для несвязанного аммиака $\delta(\text{NH}_3) = -383$ м.д. [7]

этилендиамина. Линия NH_3^{C} при -400 м.д. расщеплена на трех протонах и ядре платины (см. рис. 2) — редкий случай наблюдения ССВ координированного лиганда [9] (линия NO_2^{C} с ХС 6 м.д. не показана на рисунке и соответствует координате $\text{N}(\text{en})\text{—Pt—NO}_2$).

Таким образом, ХС донорного атома L в лиганде зависит от *транс*-лиганда X, металла M и самого лиганда L, т.е. от координаты комплекса. Это правило справедливо и для плоско-квадратных комплексов. ХС донорного атома на определенной координате X—M—L назван **координатным** сдвигом [9, 10].

Координатные сдвиги в комплексах Rh(III) разного состава на координате $\text{NH}_3\text{—Rh(III)—X}$ показаны на рис. 3; видно, что ХС азота выбранной координаты находится в узких пределах, а ХС координат с разными *транс*-лигандами различаются.

Эмпирическое правило координатного сдвига существенно расширяет возможности определения строения комплексов платиновых металлов. Так, были определены составы комплексов, образующихся при нитровании рутения, родия, палладия, иридия, платины [11—13] и нитратокомплексов родия [14] без выделения в твердую фазу и дальнейшего структурного анализа.

При замещении *транс*-лиганда меняется и константа ССВ, что было обнаружено в ЯМР ^{31}P фосфиновых комплексов платины [15], однако наблюдения ССВ в комплексах с лигандами N, O, NaI и S редки.

Для понимания положения линий на шкале ХС привлекается теория поля лигандов [16].

ЯМР ЯДЕР ЛИГАНДОВ В ИЗУЧЕНИИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

В комплексах наиболее используемыми лигандами являются лиганды с донорными атомами N, O, S, P и F (табл. 2). Меньше данных опубликовано о лигандах Se, Te и As. Донорный атом лиганда As вряд ли можно зарегистрировать методом ЯМР ^{75}As из-за большой ширины линии.

Углерод. В химии платиновых металлов метод ЯМР ^{13}C применяют для изучения комплексных соединений с CN, CO и другими содержащими углерод лигандами. Регистрация спектров C-лигандами не отличается от регистрации спектров обычных органических соединений. ХС атомов углерода в большинстве соединений лежит в диапазоне $0\text{—}240$ м.д. Сведения по ЯМР ^{13}C комплексов и металлоорганических соединений приведены в обзорах [17—19].

В большинстве органических лигандов углерод не является донорным атомом, поэтому его координационный сдвиг невелик. Однако и в этом случае сдвиги отражают различие координат. Примеры величин ХС в комплексах металлов с ацетилацетоном приведены в табл. 3. Координация вызывает экранирование атомов C в цикле и дезэкранирование в CH_3 -группах.

Влияние координации ацетилацетона и влияние растворителя на ХС атомов ^{13}C ацетилацетона близки по величине. Изменение ХС углерода как донорного атома при координации го-

Т а б л и ц а 2

Свойства ядер магнитных изотопов лигандов [5]

Изотоп	Спин	NA ^A , %	Sens ^B	Q, барн	Диапазон химического сдвига, м.д.	Частота ЯМР ν , МГц ^C	Эталон
¹³ C	1/2	1,1	1	—	300	25,145020	1 % Si(CH ₃) ₄ /CDCl ₃
¹⁴ N	1	99,6	1,9	0,016	1000	7,226317	CH ₃ NO ₂ ,
¹⁵ N	1/2	0,4	0,007	—	1000	10,136767	Чистая жидкость ^{D, E}
¹⁷ O	5/2	0,037	0,012	-0,025	1500	13,556457	D ₂ O, Чистая жидкость
¹⁹ F	1/2	100	1570	—	7000	94,094011	CFCl ₃
³¹ P	1/2	100	125	0	700	40,480742	85 % H ₃ PO ₄

^A Природное содержание изотопа.

^B Чувствительность относительно ¹³C при природном содержании изотопа.

^C Частота сигнала ЯМР в поле, в котором частота ЯМР ¹H тетраметилсилана равна ровно 100 МГц.

^D Зависит от температуры и растворителя.

^E Применяется для органических веществ, $\delta = 6$ м.д. от NO₃⁻ в 0,1М в CDCl₃; для неорганических веществ удобнее использовать 1,5—2М раствор Mg(NO₃)₂.

Т а б л и ц а 3

Химические сдвиги ЯМР ¹³C в ацетилацетонатах металлов (растворы в CHCl₃)

Соединение	$\delta(\text{CO})$, м.д.	$\delta(\text{CH})$, м.д.	$\delta(\text{CH}_3)$, м.д.	Ссылка
H-Acac	192,4	101	24,8	[18]
Co(Acac) ₃	189	97,9	27,8	[18]
Rh(Acac) ₃	189	99,4	26,7	[10]
Pd(Acac) ₂	186,9	101,3	24,8	[10]

Т а б л и ц а 4

Константы спин-спинового взаимодействия в комплексах Pt(IV) [22]

Соединение	¹ J(¹⁹⁵ Pt— ¹³ C), Гц
<i>fac</i> -[PtMe ₃ (H ₂ O) ₃] ⁺	791
<i>fac</i> -[PtMe ₃ (NO ₂) ₃] ²⁻	691
<i>fac</i> -[PtMe ₃ (CN) ₃] ²⁻	499
<i>cis</i> -[PtMe ₂ (H ₂ O) ₄] ²⁺	511
[PtMe ₂ (H ₂ O) ₃ OH]	635
[PtMe ₃ Br(H ₂ O) ₃]	592

раздо больше; диапазоны ХС донорного атома Ph (м.д.) 120÷190, Me 30÷50, CO 150÷280, CN 40÷80 [20, 21], Cp 70÷125 [19].

Константы ССВ ¹J(C—H) зависят от заряда на ядре и *s*-характера орбиталей атома С, участвующих в образовании связи, и лежат в пределах 90—320 Гц. КССВ с платиновыми металлами отражают взаимное влияние лигандов (табл. 4).

Хотя время релаксации ¹³C в органических соединениях может достигать до 100 с, в комплексах платиновых металлов $T_1 \leq 10$ с. Измерение T_1 является эффективным методом различения линий атомов С в спектрах ЯМР [17].

Азот. Два магнитных изотопа с магнитными моментами $I = 1$ (¹⁴N) и $I = 1/2$ (¹⁵N) существенно расширяют возможности ЯМР азота. В низких полях (≤ 2 Т) возможности метода ЯМР ¹⁴N ограничены большой шириной линий при низкой симметрии окружения атома N. Для ЯМР ¹⁵N требуется обогащение образца изотопом или долгое накопление из-за низкого природного содержания и больших времен релаксации. Подавление протонов не усиливает сигнал связанных с ними ядер ¹⁵N из-за отрицательного гиромангнитного отношения последнего, но дает выигрыш за счет уменьшения времени релаксации и слияния мультиплетов. В высоких полях эффективность ЯМР ¹⁴N гораздо выше. Чувствительность ЯМР ¹⁴N в поле ≥ 7 Т позволяет при ширине линий менее 1 кГц работать с концентрациями $\geq 0,05$ М.

Данные ЯМР азота отражены в ряде монографий и обзоров [23—26]. В качестве эталона для органических соединений используют нитрометан как внутренний эталон (его ХС меняется

Т а б л и ц а 5

Химические сдвиги ЯМР азота^А
координированных лигандов
в нитро- и пентаамминных комплексах [10]

Координата	Rh ^{III}	Ir ^{III}	Pd ^{II}	Pt ^{II}
O ₂ N—M—NO ₂	89—91	54—56	87—90	44—51
Cl—M—NO ₂	65—72	32—40	79—80	55—59
H ₂ O—M—NO ₂	42—59	13—21	47	
H ₃ N—M—NH ₃	-432	-442		
Cl—M—NH ₃	-440	-466		
H ₂ O—M—NH ₃	-451	-479		

^А м.д., относительно [NO₃⁻]; δ(NO₂⁻) =
= 234 м.д., δ(NH₃) = -383 м.д.

Т а б л и ц а 6

Координатные сдвиги аммиака (δ±2 м.д.)
в комплексах платиновых металлов [10]

Координата	Rh ^{III}	Ir ^{III}	Pd ^{II}	Pt ^{II}
H ₂ O—M—NH ₃	-432...-451 ^А	-479	-412	—
Cl—M—NH ₃	-440	-466	—	-40...-58
HO—M—NH ₃	-423	—	—	-56
SCN—M—NH ₃	-421	—	—	—
NCS—M—NH ₃	-407	—	—	—
H ₃ N—M—NH ₃	-409...-421	-442	-430	-36...-46
NC—M—NH ₃	-397	—	—	—
Br—M—NH ₃	—	—	—	-419

^А Показан диапазон ХС для данной координаты
разных комплексов, ХС жидкого аммиака -383 м.д.

от температуры и растворителя до 7 м.д.). В необезгаженных органических растворителях присутствует растворенный азот воздуха в концентрации ~0,1 М, давая узкую линию с химическим сдвигом -68÷-74 м.д. от нитрометана в зависимости от растворителя. Для водных растворов удобнее использовать ион NO₃⁻ как внешний эталон, положение линии которого близко к линии нитрометана. Растворимость N₂ в воде гораздо ниже, чем в органике, и появление в спектре линии азота N₂ обычно указывает на низкую концентрацию азотного соединения в образце. Изотопный эффект химического сдвига ¹⁴N ↔ ¹⁵N мал (не более 0,5 м.д.) [24], т.е. ХС азота на ядрах ¹⁴N и ¹⁵N практически одинаков.

Координация атома азота лиганда к металлу вызывает сдвиг линии ЯМР до 150 м.д. по сравнению со сдвигом свободного лиганда. Так, в амминных d⁶-комплексах Ru(II), Rh(III) и d⁸-комплексах Pt(II) высокополевой сдвиг достигает 100 м.д. от линии жидкого NH₃ [23, 26, 27].

Водородная связь с молекулами растворителя вызывает низкополевой сдвиг линии ЯМР азота при образовании связи через протон, соединенный с азотом, и высокополевой при образовании связи непосредственно с азотом [24], как при координации азота к металлу.

ХС азота на координатах X—M—NO₂ и X—M—NH₃ ряда металлов приведены в табл. 5.

Координатные сдвиги азота NH₃ для разных *транс*-лигандов и металлов показаны в табл. 6. Большие изменения ХС соответствуют лигандам, обладающим слабым *транс*-влиянием.

Спектры ЯМР азота использованы для идентификации нитрокомплексов платиновых металлов в растворах без их выделения в твердую фазу [11—13, 28]. Пример ЯМР ¹⁴N спектра для нитрокомплексов родия показан на рис. 4.

Спектр ЯМР ¹⁵N того же образца показывает, кроме основного комплекса Rh(NO₂)₆³⁻ (δ = 92 м.д., рис. 5), наличие многочисленных комплексов родия и их изомеров с координатами

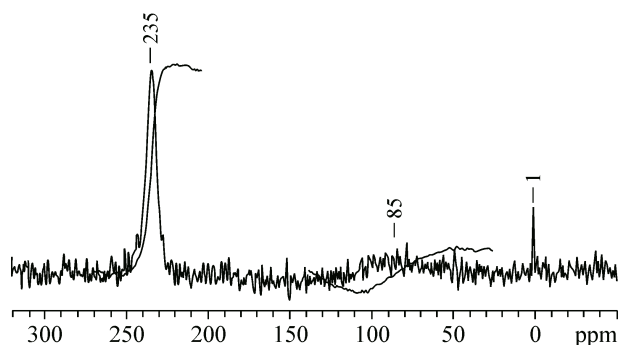


Рис. 4. Спектр ЯМР ¹⁴N после нитрования
раствора хлорида родия.
Линия 235 м.д. — свободный ион NO₂⁻; широкая
линия ≈ 85 м.д. — линия координированного
к родию иона NO₂⁻; узкая линия около нуля
относится к нитрату

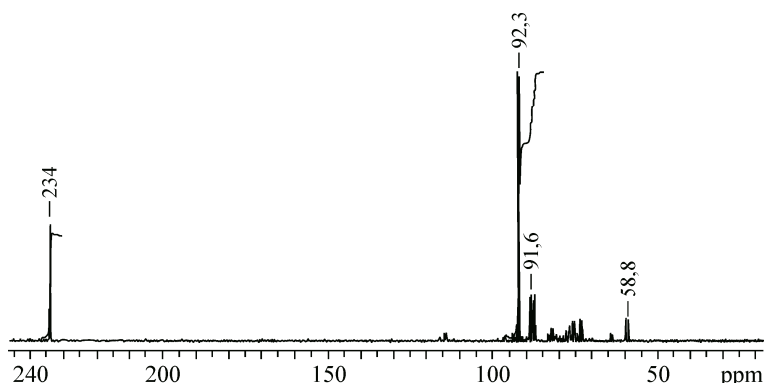


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{15}N того же образца, что на рис. 4. 234 м.д. — линия NO_2^- ; 0 м.д. — линия NO_3^- ; 87÷95 м.д. — линии на координате $\text{O}_2\text{N—Rh—NO}_2$; 77÷72 м.д. — линии на координате $\text{O}_2\text{N—Rh—Cl}$; 58 м.д. — линия азота на координате $\text{H}_2\text{O—Rh—NO}_2$; расщепление из-за ССВ $^{15}\text{N—}^{103}\text{Rh}$ (≈ 20 Гц) не видно из-за масштаба спектра

$\text{O}_2\text{N—Rh—NO}_2$, Cl—Rh—NO_2 и $\text{H}_2\text{O—Rh—NO}_2$. У лигандов с донорными атомами с квадрупольным ядром расщепление на ядре ^{103}Rh не наблюдается.

Сдвиг недонорных атомов N линейных амбидентатных лигандов (NCO^- , NCS^- , NNN^- , CNO^-) гораздо меньше сдвига координирующего атома N и обычно имеет противоположный знак. Ион NO_3^- обычно координируется монодентатно к платиновым металлам через атом кислорода, и сдвиг азота ≈ 8 м.д. в сильное поле [14], в то время как линии координированных ионов NO_2 сдвинуты на ≈ 200 м.д. и лежат в области химического сдвига NO_3^- [12].

Известны данные ЯМР N-связанного роданида с Rh, Ir, Pd, Pt. Линии координирующего атома N смещены на 8÷70 м.д. в сильное поле по сравнению со свободным лигандом SCN^- , в то время как концевые атомы N в S-координированных роданид-ионах имеют небольшой низкополевой сдвиг [29—31]. Обзор нитрозильных комплексов металлов дан в [24].

Изучены комплексы Pd(II), Pt(II) с аминокислотами при координации атомами N и O [32]. Координатные сдвиги азота аминокислот приведены в табл. 7.

Имеется определенная общность шкал ХС азота и ^{13}C . ХС азота, как и ^{13}C , определяет внутримолекулярный вклад. Тенденцию изменения ХС азота можно оценить, исходя из приближения средней энергии для парамагнитного вклада в экранирование [33]:

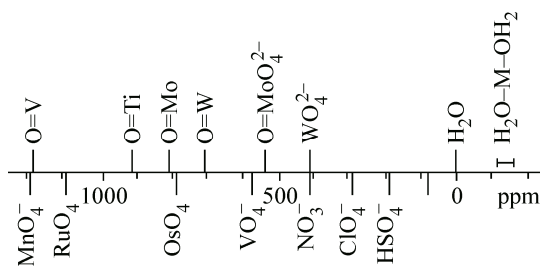
$$\sigma^P = \text{const} \frac{\langle r^{-3} \rangle_{3p} \text{Pu}}{\Delta E}. \quad (2)$$

Изменение электроотрицательности заместителя меняет $\langle r^{-3} \rangle$, поэтому наблюдается корреляция между ХС и электроотрицательностью заместителя. Изменение ΔE приводит к корреля-

Т а б л и ц а 7

Химические сдвиги ЯМР ^{14}N в комплексах с некоторыми аминокислотами L [LMCl₂], [LMClOH] (M = Pd(II), Pt(II)) в водных растворах [32]

L	M	$\delta^{14}\text{N}$, м.д. (W, Гц) свободного лиганда	$\delta^{14}\text{N}$, м.д. (W, Гц) N—M—Cl	$\delta^{14}\text{N}$, м.д. N—M—OH
Gly	Pd	-345(73)	-406(600)	-418
Ala	Pd	-332(90)	-387(450)	-403
Am	Pd	-336(98)	-394(550)	-408
Am	Pt	-336(98)	-336(460)	-421
Sar	Pd	-343(106)	-396(700)	—
Ser	Pd	-339(114)	-395(800)	—
Ser	Pt	-339(114)	-401(520)	-422

Рис. 6. Диаграмма химических сдвигов ЯМР ^{17}O [7]

ции δ/λ , где λ — длина волны в электронных спектрах поглощения. Более окрашенные соединения азота имеют меньшую величину ΔE и больший сдвиг в слабое поле. Фактор P_u определяется размытостью p -оболочек атома и связан со степенью ковалентности связи. Большие вклады в ХС азота дает взаимодействие неподеленной пары $n \rightarrow \pi^*$.

Константы ССВ с ядром ^{14}N наблюдаются редко из-за большой ширины линий ЯМР, и данные о них получены из ЯМР ^{15}N . При этом $J(\text{X}-^{14}\text{N}) = -0,713J(\text{X}-^{15}\text{N})$. Константы, как правило, уменьшаются по мере увеличения числа связей между атомами, содержащими выбранные ядра, но непоследовательно. Константы ССВ $^1J(\text{Rh}-^{15}\text{N}) \approx 20$ Гц, а $^1J(\text{Pt}-^{15}\text{N})$ превышают 600 Гц [7, 34].

Механизм ЯМ-релаксации ^{14}N — квадрупольный, и ширина линий донорного атома комплекса обычно $\gg 10$ Гц. Для ^{15}N время релаксации T_1 донорного атома $10 \div 60$ с.

Кислород. Число работ с использованием ЯМР ^{17}O превышает число работ по ЯМР других халькогенидов, вместе взятых. Небольшой квадрупольный момент ^{17}O во многих случаях приводит к временам релаксации, удобным для накопления сигнала в импульсных спектрометрах, и в поле ≥ 7 Т сигнал от образца с концентрацией определенных атомов О более 0,2 М на природном содержании изотопа может быть накоплен за 1—4 ч. При обогащении форм изотопом ^{17}O чувствительность ЯМР повышается до трех порядков в зависимости от степени обогащения.

Данные по ЯМР ^{17}O имеются в обзорах и монографиях [7, 35—37], диаграмма ХС приведена на рис. 6.

Довольно широкие линии ЯМР ^{17}O позволяют увеличивать объем образца без влияния неоднородного уширения, а небольшие величины T_1 — записывать сигнал ЯМР с высокой частотой накопления образцов в поле ≥ 7 Т с концентрацией кислорода $>0,1$ М на природном содержании изотопа. Снижение вязкости за счет нагревания и небольшого разведения невязким растворителем существенно улучшает возможности регистрации спектров.

Диапазон ХС ^{17}O в неорганических молекулах и ионах около 1700 м.д., а разнообразие связей даже в одном соединении приводит к многокомпонентным спектрам.

Примеси парамагнитных ионов в водном растворе сильно сдвигают линию ЯМР ^{17}O воды (до 3000 м.д./г-ион парамагнетика) [7], но их воздействие на ХС атомов О координированных лигандов гораздо меньше.

Линия воды—растворителя часто используется и как внутренний эталон в спектрах водных растворов, однако следует помнить о многих причинах, которые смещают линию воды. ХС воды зависит от растворенных ионов из-за вклада гидратных сфер ионов, изменения водородной связи и температурной зависимости ХС воды (изменение на -9 м.д. от 298 до 488 К [37]). Вклады парамагнитных ионов в ХС воды доходят до 3000 м.д. на г-ион парамагнетика [7]. Заметные сдвиги (до 10 м.д.) вызывает изменение кислотности водных растворов.

В спин-спиновом взаимодействии ^{17}O с другими ядрами доминирует контактное взаимодействие [36]. Константы ССВ $J(\text{X}-^{17}\text{O})$ можно определить только из спектров ЯМР ^{17}O , поскольку в спектре ядер X компоненты ССВ неразличимы из-за малого содержания ^{17}O . При обогащении по ^{17}O возможно определение $J(\text{X}-\text{O})$ и по спектру ЯМР на ядре X. Наблюдение констант ССВ осложнено квадрупольным уширением линий ЯМР ^{17}O и обменом соседнего ядра.

Координатные сдвиги атомов ^{17}O в аминокислотах приведены в табл. 8.

ХС ЯМР ^{17}O определяется изменением парамагнитного вклада в экранирование (2), хотя изменение диамагнитного вклада в разных соединениях достигает 50 м.д. [36]. В связи с определяющим значением парамагнитного вклада наблюдают корреляции $\delta - \Delta^{-1}$ [38], $\delta -$

Т а б л и ц а 8

Координатные сдвиги ЯМР ^{17}O в комплексах с некоторыми аминокислотами [LMCl₂] и [LMClOH] в водных растворах, M = Pd(II), Pt(II) [32]

L	M	$\delta(^{17}\text{O}) \text{COO}^1$, м.д.	$\delta(^{17}\text{O})\text{—O—M}$, м.д.	$\delta(^{17}\text{O}) \text{O—C=O}$, м.д.	$\delta(^{195}\text{Pt})$, м.д.
Gly	Pd	271	181	299	—
Ala	Pd	268	172	300	—
Am	Pd	270	174	300	—
Sar	Pd	272	179	303	—
Ser	Pd	270	178	302	—
Ser	Pt	270	166	301	-1397
Am	Pt	270	—	—	-1382

порядок π -связывания [39]; δ — атомный заряд [40]. Основным механизмом релаксации ^{17}O — квадрупольный, однако из-за разнообразия связей атомов O возможны и другие вклады в релаксацию. Времена релаксации ^{17}O не превышают долей секунды, для небольших комплексов ~10 мс. Они резко уменьшаются с ростом молекулярного веса комплекса и вязкости растворителя. Ширина линии воды резко меняется при переходе от истинного к коллоидному раствору.

Фосфор. Высокая чувствительность и специфичность ЯМР ^{31}P привели к разнообразному применению его в химии. Выпущен ряд монографий и обзоров по ЯМР ^{31}P и аспектам его применения [17, 41—44].

Высокая реакционная способность соединений фосфора обычно не позволяет использовать внутренний эталон в неорганических субстратах, поэтому используют внешний эталон — 85 % H_3PO_4 . Коррекцию на магнитную восприимчивость делают редко, поэтому различие с ранними измерениями ХС достигает ± 5 м.д. Кроме того, ранние работы выполнены в шкале σ , с противоположными знаками ХС по сравнению с современной шкалой δ . Влияние температуры на ХС ^{31}P невелико.

Диапазон ХС ^{31}P для P(III) 250 ÷ -460 м.д., для P(V) 100 ÷ -50 м.д., что связано с наличием неподеленной пары электронов у P(III). Экранирование фосфора обычно интерпретируют согласно [15, 41—46], с учетом углов связи, электроотрицательности заместителей и π -характера связи с заместителем. Если в ряду соединений меняется один из перечисленных параметров, наблюдается аддитивность ХС в этом ряду.

Имеются обширные данные о константах ССВ $J(\text{P—X})$ [15, 41, 45]. Они зависят от состояния окисления и по абсолютной величине больше у P(V): $^1J(\text{P—H}) = 400 \div 1100$ Гц по сравнению с 200 Гц для P(III). Константы ССВ увеличиваются с ростом электроотрицательности заместителя. Константы ССВ $^1J(\text{P—Rh}) \sim 10$ Гц, в то время как $^1J(\text{P—Pt}) 2000\text{—}4000$ Гц [15].

В комплексе $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{PO}_4]$ ХС ЯМР ^{31}P зависит от pH подобно зависимости для свободного фосфата [47]. С родием(III) фосфат образует полиядерные комплексы, в которых он преимущественно играет мостиковую роль [48]. На рис. 7 показан спектр ЯМР ^{31}P концентрированного раствора $\text{Rh}(\text{OH})_3$ в смеси азотной и фосфорной кислот. В спектре, кроме линии H_3PO_4 , обнаружено более 14 линий, что нельзя объяснить наличием только моноядерных комплексов родия с фосфатом.

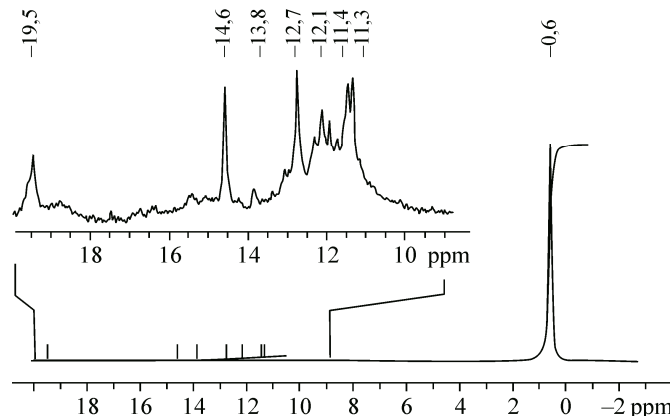


Рис. 7. Спектр ЯМР ^{31}P концентрированного раствора гидроксида родия(III) в смеси азотной и фосфорной кислот

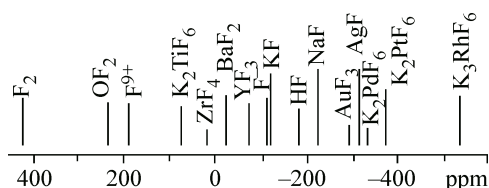


Рис. 8. Шкала химических сдвигов ЯМР ^{19}F [50]

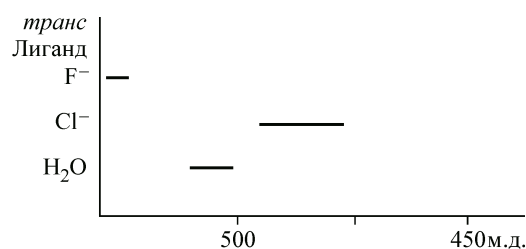


Рис. 9. Координатные сдвиги ^{19}F с некоторыми *транс*-лигандами по данным [55]

Набор фосфатных форм Rh(III) существенно меняется в зависимости от соотношения Rh/P, pH и температурной обработки.

Фтор. Фторидные соединения и комплексы платиновых металлов начали изучаться раньше других из-за высокой чувствительности ЯМР ^{19}F [49—55]. Эти соединения малорастворимы и реагируют с водой. Большая часть работ относится к изучению твердотельных соединений. Шкала ЯМР ^{19}F показана на рис. 8, а данные ЯМР ^{19}F для комплексов платиновых металлов приведены в обзоре [49] и табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Данные ЯМР ^{19}F комплексов платиновых металлов

Комплекс	$\delta^{19}\text{F}$, м.д. { $J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$, Гц}	Примечание	$J(^{19}\text{F}-\text{X})$, Гц	X	Ссылка
K_2RuF_6	5200±200	Твердый			[50]
RuF_6^{2-}	4376	H_2O			[49]
K_3RhF_6	-530±30	Твердый			[50]
RhF_6^{3-}	-521 {244}	40 % HF, 295 К	102	^{103}Rh	[52]
<i>цис</i> - $\text{RhF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$	-523 {234}, -553 {244}				[55]
RhF_6^{3-}	-528 {237} ^A	$\text{H}_2\text{O}^{\text{B}}$	104	^{103}Rh	[55]
$\text{RhF}_3\text{Cl}^{3-}$	-526 {236} (F- <i>транс</i> -F) -495 {226} (F- <i>транс</i> -Cl)				[55]
<i>цис</i> - $\text{RhF}_4\text{Cl}_2^{3-}$	-525 {237} (F- <i>транс</i> -F) -493 {226} (F- <i>транс</i> -Cl)				[55]
<i>fac</i> - $\text{RhF}_3(\text{H}_2\text{O})_3^0$	-502 {230}				[55]
<i>цис</i> - $\text{RhF}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$	-507 {238}				[55]
<i>цис</i> - RhFCl_5^{3-}	-477 {210}				[55]
<i>цис</i> - $\text{RhF}(\text{OH})_5^{3-}$	-501 {227}				[55]
<i>цис</i> - $\text{RhF}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	-510 {235}				[55]
K_2PdF_6	-326±20	Твердый			[49]
OsF_6	-89	Расплав, 313 К			[47]
OsF_6^{2-}	1126	H_2O			[52]
<i>цис</i> - OsF_4O_2	63 (F- <i>транс</i> -F) {138} 16 (F- <i>транс</i> -O)	HF б/в	35 59	^{187}Os	[54]
IrF_6	-205	Расплав, 313 К			[52]
K_2IrF_6	1150±100	Твердый			[50]
K_2PtF_6	-368±30	Твердый			[50]
$[\text{PtF}_6]^{2-}$	-325	$\text{PtF}_4/\text{BrF}_3$	1976	^{195}Pt	[56]

^A Температурный коэффициент химического сдвига $\leq 0,05$ м.д./К.

^B Смещение ХС в концентрированных кислотах на $\leq +2,5$ м.д.

Из данных ЯМР ^{19}F комплексов родия определены ХС на трех координатах: F—Rh—F , Cl—Rh—F , $\text{H}_2\text{O—Rh—F}$ (рис. 9). В работе [54] изучены оксофторидные комплексы осмия OsO_4F^- , $\text{OsO}_4\text{F}_2^{2-}$ и OsO_3F_3^- .

ЯМР КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЯДРАХ МЕТАЛЛОВ

Рутений. Для ЯМР рутения более выгодно использовать изотоп ^{99}Ru из-за меньшего квадрупольного момента его ядра, чем ^{101}Ru , несмотря на его меньшую чувствительность. Первые измерения ЯМР ^{99}Ru и ^{101}Ru сделаны в работах [2, 57]. Данные ЯМР некоторых форм рутения приведены в табл. 10.

Из табл. 10 следует то, что диапазон ХС рутения превышает 9000 м.д. Наиболее экранированы ядра карбонильных соединений, наименее — ядра аминовых комплексов рутения. Влияние смены растворителя сильнее, чем изменение кислотности раствора.

Изучены нитронитрозокомплексы Ru(II) и формы рутения в кислых водных растворах в присутствии нитратов и нитритов [60—63].

В спектрах ЯМР ^{14}N нитрованного раствора хлорида рутения координированный нитрат можно наблюдать до концентраций $\sim 10^{-3}$ М, а кислородные формы наблюдают в спектрах ЯМР ^{17}O при концентрации комплекса $\geq 0,1$ М на природном содержании ^{17}O [7].

Стандартное вещество $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по методике [64] без выделения в твердую фазу. Соли аниона $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ хорошо охарактеризованы в твердом состоянии и устойчивы в водных растворах [65], свойства комплекса изучены различными методами, в том числе и структурными [66, 67].

По данным ЯМР $^{14,15}\text{N}$, ^{17}O , ^{99}Ru комплексный ион $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ сохраняет свое строение в растворе, при этом происходит частичная акваатация комплекса (спектры ЯМР ^{17}O и ^{99}Ru приведены на рис. 10) [59]. Наблюдаемые линии ЯМР ^{99}Ru лежат внутри диапазона ХС комплексов Ru(II) . Температурный коэффициент ХС ^{99}Ru в комплексе $[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ около 1 м.д./К. В спектре ЯМР ^{17}O наблюдали две группы линий, соответствующие по соотношению линиям в спектре ЯМР ^{99}Ru : атомов О нитрогруппы (684 м.д., 8 атомов), группы NO^+ (369 м.д., 1 атом) и группы OH (125 м.д., 1 атом). Узкая линия 660 м.д. относится к свободному иону NO_2^- , вышедшему из комплекса в результате акваатации. Более слабые линии относятся к акваतिрованному комплексу [59].

Т а б л и ц а 10

Данные ЯМР ^{99}Ru

Соединение	Растворитель	δ ^{99}Ru , м.д. (W, Гц)	T, К; ссылка
KCl^{A}	Насыщенный / H_2O	11361	Комн. [58]
$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,3М / D_2O	0	297 [58]
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Насыщенный / D_2O	7821	297 [58]
$[\text{RuCl}_6]^{4-}$	H_2O	3967 (49)	295 [59]
$[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$	H_2O	5892 (150)	295 [7, 60]
$(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5\text{Cl}]$	Насыщенный / MeCN	1554	303 [58]
$\text{Cs}[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$	EtOH	1001	313 [58]
$\text{Cs}[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]$	0,3М / D_2O	1111	333 [58]
$\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_4$	0,3М пиридин	806	297 [58]
$\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_4$	0,3М / ацетон	1204	297 [58]
$\text{Cs}_2[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_4]$	0,3М / D_2O	252	333 [58]
RuO_4	Насыщенный / CCl_4	2021	297 [58]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	Насыщенный / C_6H_6	-1208	297 [58]

^A ^{39}K в шкале химических сдвигов ^{99}Ru .

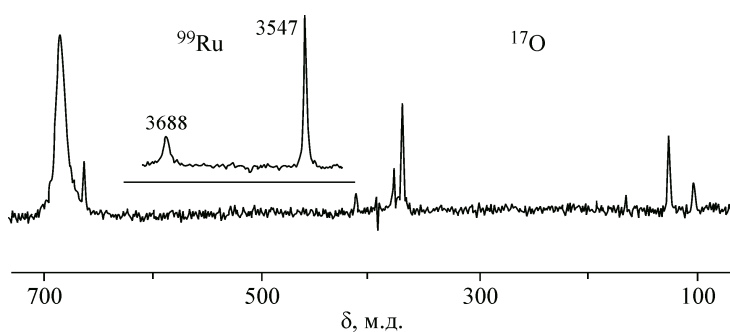


Рис. 10. Спектры ЯМР ^{99}Ru и ^{17}O водного раствора препарата $\text{Na}_2[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_4]$ (7,05 Т, 343 К) [59]

В спектре ЯМР ^{15}N раствора наблюдали две линии азота комплекса $[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$: линии на координате $\text{NO}_2\text{—Ru—NO}_2$ и группы NO в соотношении 4:1 (табл. 11), а более слабые линии ЯМР азота относятся к координатам $\text{NO}_2\text{—Ru—NO}_2$, $\text{NO}_2\text{—Ru—H}_2\text{O}$ и NO—Ru—OH в соотношении интенсивностей 2:1:1 акватированного комплекса $[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_3\text{H}_2\text{O}]^-$. Экстракция твердой фазы ацетоном не приводит к избавлению от продукта акватации. Итак, в водных и водно-ацетоновых растворах в равновесном состоянии существуют $[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ и $[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_3\text{H}_2\text{O}]^-$.

Из раствора "хлористого рутения" (47,0 % Ru) готовили два нитрованных раствора добавлением навесок $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (95 % ^{15}N) с отношением $\text{Ru}:\text{NO}_2^- = 1:6$ (раствор А) и $1:12$ (раствор В). В ходе нитрования растворы упаривали ($C_{\text{Ru}} = 0,35 \text{ M}$) для спектроскопии ЯМР. Экстракцию рутения проводили 50%-ым раствором ТБФ в гептане при соотношении фаз 1:1; реэкстракцию 1 М раствором $\text{Na}^{14}\text{NO}_2$ при том же соотношении фаз.

В спектрах ЯМР ^{15}N растворов с соотношением $\text{Ru}:\text{NO}_2$ 1:12 наблюдали группу линий NO^{C} , линию ионов NO_3^- ($\delta = 0$ м.д.), появившуюся из-за диспропорционирования HNO_2 в кислых средах, и линии с ХС 97÷94 м.д. (координата $\text{O}_2\text{N—Ru—NO}_2$) и 82÷79 м.д. (координата Cl—Ru—NO_2). Линий свободных NO_2^- или HNO_2 не обнаружено. По условиям накопления спектров ЯМР точное соотношение интенсивностей линий искажено, но в результате нитрования комплекс $[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]^{4+}$ не получен.

Экстракция трибутилфосфатом проходит быстро и обратимо; рафинаты устойчивы в течение полугода. Добавление к таким растворам $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (3 М $^{15}\text{NO}_2^-$ на 1 М Ru) и последующее нагревание приводит к доминированию формы $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ и появлению уширенной

Т а б л и ц а 11

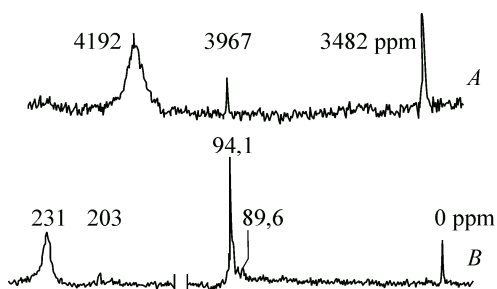
Данные ЯМР ^{15}N δ ($\pm 0,2$ м.д.) лигандов в нитрозильных формах рутения [59, 60]

Соединение	NO	$\text{NO}_2\text{—NO}_2$	$\text{NO}_2\text{—Cl}$	$\text{NO}_2\text{—H}_2\text{O}$	δ (^{99}Ru), м.д.
$[\text{RuNO}(\text{NO}_2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	-18,7	—	—	68,2	—
$[\text{RuNO}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$	-17,3	—	80,7	—	—
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-26 ^A	—	—	77 ^B	—
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-27,2	—	—	79,1 ^C	—
<i>цис</i> - $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)\text{Cl}_2\text{OH}]^{2-}$	-29,2	—	81,6	—	—
<i>транс</i> - $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]$	-23,9	94,0	—	—	—
$[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^-$	-32,7	96,3	—	80,1	3635 ^D
$[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}(\text{OH})]^{2-}$	-34,9	97,5	82,4	—	—
$[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$	-37,2	94,3	—	—	3500 ^D

^A Уширенные линии.
^B pH 0,4.

^C pH 4,0.
^D 303 К.

Рис. 11. Спектры ЯМР ^{99}Ru (A) и ^{15}N (B) раствора комплекса $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$ на промежуточной стадии нитрования [61]



линии избыточного нитрита [59]. В резкстрактах рутений находится в форме $[\text{Ru}^{15}\text{NO}(\text{}^{14}\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$. Таким образом, конечным продуктом нитрования является форма $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$.

Дискуссионным в химии нитрозокомплексов рутения является вопрос о возможности существования частиц с числом координированных нитрогрупп больше четырех. При увеличении равновесной концентрации NO_2^- доминирующей формой остается $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$. Только при соотношении $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}^{2-}:\text{NO}_2^- = 1:15$ в спектрах ЯМР ^{15}N появляются линии $-42,3$, $99,6$ и $100,8$ м.д., по интенсивностям удовлетворяющие стехиометрии $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_5]^{2-}$, но доля этой формы не более 10 %. Дальнейшее повышение равновесной концентрации NO_2^- приводит к росту pH до 8, где начинается конкурентное комплексообразование с OH^- и появление линий нитрозогрупп в области ХС $< -37,6$ м.д. при отсутствии соответствующих линий нитрогрупп. Соль $\text{K}_{4-x}\text{Na}_x[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]$ была синтезирована другим методом [68].

Кинетика нитрования комплекса $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$ изучена методами ЯМР ^{99}Ru и ^{15}N [61]. В спектре ЯМР рутения (рис. 11, A) наблюдали исходный комплекс $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$ ($\delta^{99}\text{Ru} = 4192$ м.д.), конечный в процессе нитрования $[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$, $\delta^{99}\text{Ru} = 3482$ м.д., а также примесный ион $[\text{RuCl}_6]^{4-}$. В спектре ^{15}N виден нитрующий агент NO_2^- ($\delta^{15}\text{N} = 231$ м.д.) и атомы N на координате $\text{O}_2\text{N}-\text{Ru}-\text{NO}_2$ комплекса $[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ ($\delta^{15}\text{N} = 94$ м.д.). В процессе нитрования образуются и нитритокомплексы рутения ($\delta^{15}\text{N} = 203$ м.д., рис. 11, B), возможно, являющиеся интермедиатом при образовании основной формы.

Из-за низкой чувствительности ЯМР рутения широкие линии несимметричных форм могут быть "утрачены" на фоне узких линий.

В ЯМР азота этих комплексов, кроме линий свободного нитрита или азотистой кислоты, наблюдали линии нитро- и нитрозолигандов. Данные ЯМР азота донорных атомов лигандов комплексов Ru показаны в табл. 11.

Состав комплексов, приведенных в табл. 11 и 12, был установлен по данным ЯМР ^{99}Ru , $^{14,15}\text{N}$, ^{17}O [59—63].

Т а б л и ц а 12

Данные ЯМР ^{99}Ru и ^{17}O некоторых нитронитрозо-форм рутения

Комплекс рутения	Растворитель	$\delta^{99}\text{Ru}$, м.д. (W, Гц)	$\delta^{17}\text{O}$, м.д. ^A	T, K, ссылка
$[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_2]^{3-}$	H_2O	3555 (785)		295 [61]
$[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	$\text{CO}(\text{CH}_3)_2$	3488 (133)	691; 354; 119	323 [59]
$[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	H_2O	3500 (68)	681; 368; 123	303 [59]
$[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]^-$	H_2O	3635 (140)	684; 378; 103	303 [59]
<i>mer</i> - $[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_3\text{OH}]^{2-}$	H_2O	3615 (300)	684; 378; 102 ^B	295 [63]
<i>транс</i> *- $[\text{Ru}(\text{NOOH})(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{OOH}]^-$	H_2O	3704 (170)	678; 320	295 [63]
$[\text{Ru}(\text{NOOH})(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}(\text{OH})_2]^-$	H_2O	4102 (450)	678; 324	295 [63]
<i>mer</i> - $[\text{Ru}(\text{OH})_3\text{NO}(\text{NO}_2)\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	нас., CH_2Cl_2	3291		346 [58]

^A Линии ЯМР ^{17}O 691—678 м.д. относятся к координированному нитриту NO_2^{C} , линии 324—378 — к координированному NO, линии 102—125 м.д. — к координированным OH-группам.

^B Линия NO_2^{C} (680 м.д.) сливается с линиями NO_2^{C} других форм.

Данные ЯМР водных растворов нитрозохлоридных комплексов рутения при ≈ 293 К [71]

Комплекс рутения	$\delta^{99}\text{Ru}$, м.д. (W, Гц)	$\delta^{14}\text{N}$, м.д.	$\delta^{17}\text{O}$ (NO), м.д.	$\delta^{17}\text{O}$ (H_2O), м.д.
$[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$	4190 (650)	-36	379	
<i>транс</i> - $[\text{RuNOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$	3920 (1600)	-18	411	0 ± 10
<i>цис</i> - $[\text{RuNOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$	4450 (800)		~ 380	-79
<i>транс</i> *- $[\text{Ru}(\text{NOH}_2\text{O}) \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{OCl}]$	4130 (2000)	-18	413	$-71; -4^A$
<i>фас</i> - $[\text{RuNOCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	4770 (1000)			

^A Раствор комплекса рутения в ацетоне.

Были также исследованы механизмы взаимопревращения $[\text{RuNOOH}(\text{NO}_2)_4]^{2-} \leftrightarrow$ *цис*- $[\text{RuNO}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^-$ в промежуточные комплексы [63].

Известны константы ССВ $J(^{99}\text{Ru}-^{13}\text{C}) = 44,8$ Гц [69] в $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-}$, $J(^{99}\text{Ru}-^{17}\text{O}) = 23,4$ Гц в RuO_4 [70]. ЯМ-релаксация ^{99}Ru имеет квадрупольный характер.

Водные растворы $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$ нестабильны и подвержены гидролизу [71]. Данные ЯМР водных растворов нитрозохлорокомплексов рутения приведены в табл. 13.

В процессе перехода от пента- к монохлориду рутения обнаружена новая форма — трихлорид рутения, незаряженный комплекс *транс**- $[\text{Ru}(\text{NOH}_2\text{O}) \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{OCl}]$, линия которого преобладает в ЯМР спектре ^{99}Ru , показанном на рис. 12.

В спектрах ЯМР ^{17}O водного раствора нитрозотрихлорида рутения линия воды закрывает близлежащие линии от координационной воды, в то же время ^{17}O спектр ацетонового раствора позволил их обнаружить (рис. 13).

На основании взаимодополняющих спектров ЯМР ^{99}Ru , $^{14,15}\text{N}$, ^{17}O и определения концентрации свободного хлорид-иона методом ЯМР ^{35}Cl были оценены константы равновесия и построена схема превращений комплекса $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ в водных растворах (рис. 14).

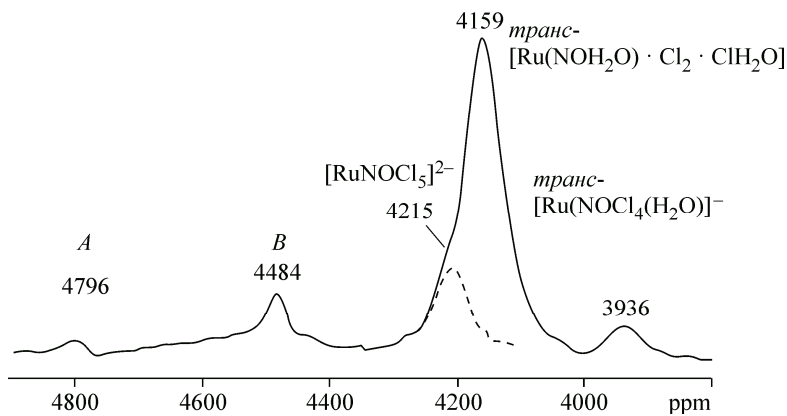


Рис. 12. Спектр ЯМР ^{99}Ru 1,0 М водного раствора нитрозотрихлорида рутения (323 К) [71]

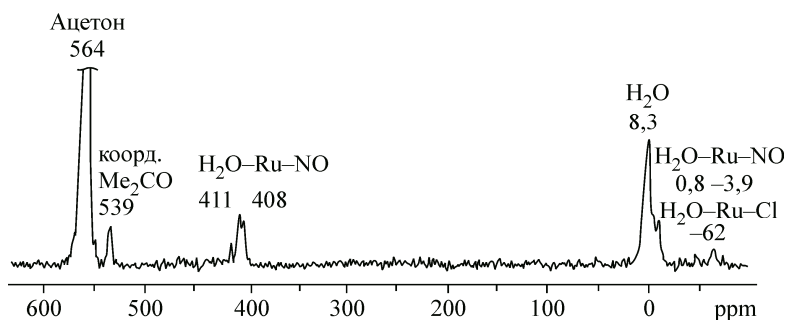
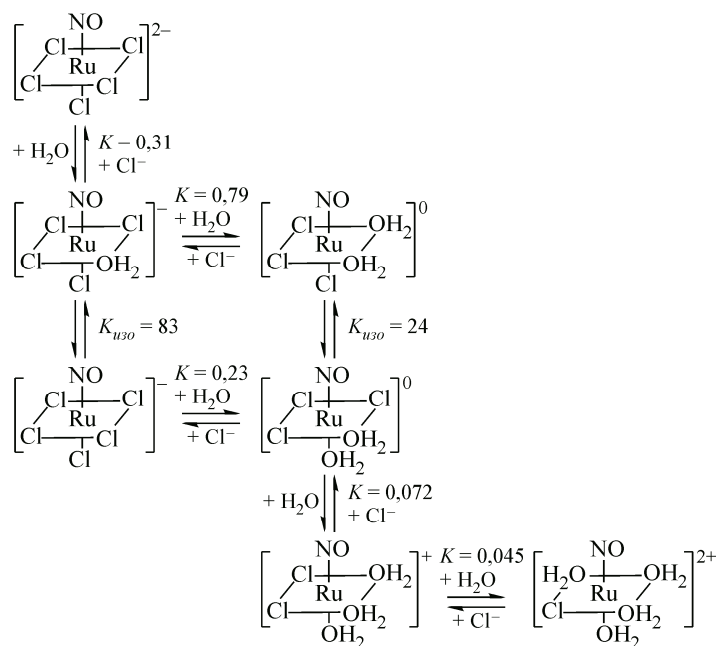


Рис. 13. Спектр ЯМР ^{17}O насыщенного раствора нитрозотрихлорида рутения в ацетоне [71]

Рис. 14. Схема взаимопревращений нитрозохлоридных форм рутения в водном растворе [71]



В работе [72] был изучен внешне-сферный перенос электронов в гексааквакомплексах Ru(II/III), а также образование гетерометаллических комплексов рутения с ионами Cu²⁺ и Ni²⁺.

Методом ЯМР ⁹⁹Ru изучены металлоорганические комплексы [70, 73], как, например, комплекс [Ru(bpy)₃]²⁺ (известный катализатор фоторазложения воды) [58] и родственные ему комплексы [70]. Ряд работ посвящен расчету ХС рутения [74].

Осмий. Прямое наблюдение ЯМР осмия осложнено как на ядрах ¹⁸⁷Os (крайне низкая чувствительность, большое время T₁) [1], так и на ядрах ¹⁸⁹Os (широкие линии ЯМР, ситуация хуже, чем у ЯМР ¹⁰⁵Pd) [75] (см. табл. 1). Оценка времен релаксации ¹⁸⁷Os в OsO₄ (1 < T₁ < 26 с; 0,7 < T₂ < 12 с) и ¹⁸⁹Os в расплаве OsO₄ (T₂ = 230 мкс) является примером прямого наблюдения ЯМР осмия. По-видимому, шкала ХС ЯМР осмия будет составлена методом двойного резонанса, поскольку в кластерных соединениях осмия наблюдали константы ¹J(H—¹⁸⁷Os) — 14÷38 Гц [76]. Для этого требуются "сильные" ядра (¹H, ¹⁹F, ³¹P), поскольку для наблюдения сателлитов от ¹⁸⁷Os (природное содержание 1,6 %) необходимо хорошее соотношение сигнал/шум или обогащение по изотопу ¹⁸⁷Os. Изучены оксофторидные комплексы осмия [54, 77]. Химический сдвиг ¹⁸⁷Os комплекса *цис*-OsO₂F₂ 1430±10 м.д. от OsO₄, J(¹⁸⁷Os—F) 35 Гц (F—Os—F) и 59 Гц (O—Os—F) [77].

Родий. Накоплен большой объем данных ЯМР ¹⁰³Rh [7, 78, 79], бóльшая часть которых получена методами двойного резонанса и относится к металлоорганическим соединениям Rh(I). Значительно меньше данных ЯМР ¹⁰³Rh комплексов Rh(III) с неорганическими лигандами, полученных прямыми измерениями резонанса (табл. 14—18).

Т а б л и ц а 14

Данные ЯМР ¹⁰³Rh комплексов родия(III)

Комплекс	Условия	δ ¹⁰³ Rh, м.д.	Ссылка
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	HClO ₄ aq, 298 K	9936	[80]
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	HClO ₄ aq, 276 K	9866	[81]
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	HNO ₃ aq, 300 K	9910—9922	[82, 83]
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	H ₂ SO ₄ aq, 300 K	9866	[84]
Na ₃ [Rh(NO ₂) ₆]	H ₂ O, 295 K	5580	[85]
[Rh(NO ₂) ₃ (H ₂ O) ₃]	H ₂ O, 295 K	6570	[85]
[Rh(NO ₂) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	H ₂ O, 295 K	6740	[85]
Na ₃ [RhCl ₆]	H ₂ O, 298 K	8302	[8]
Na ₃ [RhCl ₆]	HCl H ₂ O, 313 K	7985	[86]
Na ₃ [RhBr ₆]	HBr H ₂ O, 313 K	7077, 6924	[87, 88]
<i>mer</i> -[RhBr ₃ (SMe ₂) ₃]	CH ₂ Cl ₂	3437	[79]

Т а б л и ц а 15

Данные ЯМР ^{103}Rh разнолигандных комплексов родия(III)

Комплекс	Растворитель	T, K	$\delta^{103}\text{Rh}$, м.д.	Ссылка
$[\text{Rh}(\text{SCN})_6]^{3-}$	H_2O	298	2726	[89]
$[\text{Rh}(\text{SCN})_6]^{3-}$	CH_2Cl_2	243	2791	[89]
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NCS})_4(\text{SCN})_2]^{3-} 3\text{K}^+$	CH_2Cl_2	243	5038	[89]
<i>транс</i> - $[\text{Rh}(\text{NCS})_4(\text{SCN})_2]^{3-} 3\text{K}^+$	CH_2Cl_2	243	5042	[89]
$[\text{Rh}(\text{SeCN})_6]^{3- \text{A}}$	CH_2Cl_2	243	2287	[79]
$[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$	298	340	[89]
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 3\text{Cl}^-$	$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	276	4766	[89]
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$	H_2O	293	6570	[85]
<i>мер</i> - $[\text{RhCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$	CH_3NO_2	293	5712	[90]
<i>фас</i> - $[\text{RhCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$	CH_3NO_2	293	5930	[90]
$[\text{RhAcac}_3]$	CHCl_3		8358	[91]
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	$\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$	298	9997	[90, 92]
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	300	9936—9947 ^B	[83]
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$	300	10060	[84]

^A $^1J(^{103}\text{Rh}\text{—}^{77}\text{Se}) = 44$ Гц.^B Зависит от концентрации кислоты.

Данные ЯМР для галогенидокарбонильных комплексов Rh(III) приведены в табл. 16.

Данные ЯМР ^{103}Rh некоторых типичных карбонильных комплексов родия представлены в табл. 18.

ХС ЯМР ^{103}Rh в большой степени определяется состоянием окисления родия и донорными атомами первой координационной сферы. Rh(III) имеет электронную конфигурацию $[\text{Kr}]4d^6$, которой соответствует октаэдрическая конфигурация инертных комплексов с химическим сдвигом в диапазоне 10600 ÷ –1600 м.д. Rh(I) имеет электронную конфигурацию $[\text{Kr}]4d^8$, которой соответствует плоскоквадратная или тригонально-бипирамидальная конфигурация сравнительно лабильных комплексов с четырьмя или пятью лигандами в диапазоне ХС 3000 ÷ –2000 м.д. Первые обычно имеют меньшие ХС, чем вторые. Лиганды слабого кристаллического поля — галогениды и донорные атомы кислорода ведут к сдвигам металла в комплексе в слабое

Т а б л и ц а 16

Данные ЯМР галогенидокарбонильных комплексов Rh(III) в растворах CH_2Cl_2 при комнатной температуре [93]

Координата Комплекс	X = Cl			X = Br			X = I		
	*	**	***	*	**	***	*	**	***
<i>цис</i> - $[\text{RhX}_4(\text{CO})_2]^-$	168	53	—	170	53	1567	170	54	—
<i>транс</i> - $[\text{RhX}_4(\text{CO})_2]^-$	—	—	—	172	49	—	172	48	—
$[\text{RhX}_5(\text{CO})]^{2-}$	175	55	4047	—	—	—	184	53	—
$[\text{RhX}_4(\text{CO})(\text{MeOH})]^-$	—	—	—	175	58	3103	179	56	—
$[\text{Rh}_2\text{X}_8(\text{CO})_2]^{2-}$	170	61	4427	179	60	2888	181	55	2997
$[\text{Rh}_2\text{X}_9(\text{CO})_2]^{3-}$	173	62	3976	—	—	—	184	55	—

* $\delta(^{13}\text{CO})$, м.д.** $^1J(^{103}\text{Rh}\text{—}^{13}\text{C})$, Гц.*** $\delta(^{103}\text{Rh})$, м.д.

Т а б л и ц а 17

ХС ЯМР ^{103}Rh комплексов родия(I) и родия(-I)

Комплекс	Растворитель	T, К	δ , ^{103}Rh , м.д.	X	$^1J(^{103}\text{Rh}-\text{X})$	Ссылка
Rh(I): RhCl(PPh ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂	306	-81	^{31}P	189	[94]
RhBr(PPh ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂	280	-142	^{31}P	192, 141	[94]
RhI(PPh ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂	260	-267	^{31}P	194	[94]
Rh(NCS)(PPh ₃) ₃	CHCl ₃	300	-156	^{31}P	175, 141	[95]
Rh(NCO)(PPh ₃) ₃	CHCl ₃	300	-168	^{31}P	173, 142	[95]
[Rh(Acac)(C ₂ H ₄) ₂]	CH ₂ Cl ₂	300	1184			[96]
[Rh(Acac)(Cod)]	CH ₂ Cl ₂	300	1294			[79]
[Rh(CN)(PPh ₃) ₃]	CHCl ₃	300	-449	^{31}P	144	[96]
Rh(V):Rh(Cp)(H) ₂ (SiEt ₃) ₂	C ₆ H ₆	298	-1931	^1H ^{29}Si	38,5 16,6	[79]
[Rh(Cp*)(H) ₂ (SnMe ₃) ₂]	C ₆ H ₆	298	-1757	^1H ^{119}Sn	23,8 151	[79]
Rh(-I): Rh(CO) ₄ ⁻	MeCN	248	-644	^{13}C	75	[79]

поле. Изменения ХС ЯМР ^{103}Rh комплексов Rh(III) определяются парамагнитным вкладом в экранирование.

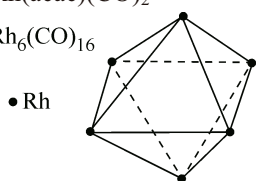
Наблюдаются корреляции типа $\delta \sim (\Delta E)^{-1}$ длинноволновых переходов (например, $d-d$ -переходов [98]) в спектрохимическом ряду: от лигандов слабого поля $\Gamma^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{OH}_2 < \text{NH}_3 < \text{PR}_3 < \text{CO} < \text{C}_2\text{H}_4 < \text{Cp}$ к лигандам сильного поля. Этим же вкладом объясняется большой температурный коэффициент химического сдвига. Однако может наблюдаться и обратный ход зависимости $\delta \sim (\Delta E)^{-1}$, который вызван преобладанием радиального фактора (r^{-3}), поскольку при замещении лиганда более тяжелым лигандом величина фактора (r^{-3}) уменьшается. Последнее ведет к экранированию центрального ядра [98] и отражается в нефелоксетическом ряду от "жестких" лигандов $\text{F}^- < \text{OH}_2 < \text{NH}_3 < \text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{PR}_3, \text{CO} < \text{Br}^- < \Gamma^-$ до "мягких" лигандов. "Жесткие" лиганды слабого поля дают высокочастотные (в слабое магнитное поле) ХС ($\delta 9897 \pm 40$ м.д. для $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водных растворах в зависимости от ионного состава раствора при 298 К); "мягкие" лиганды сильного поля дают низкочастотные ХС (в сильное поле) ($\delta -2057$ м.д. для $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)]$).

Линейная корреляция между ХС ^{103}Rh и константами стабильности комплексов показана для Rh(I) [98] и Rh(III) [16]. При экстраполяции $1/\Delta E$ к $\lambda = 0$ оценивается величина $\sigma^d =$

Т а б л и ц а 18

Данные ЯМР ^{103}Rh некоторых карбонильных комплексов родия(I)

Комплекс	Растворитель	T, К	$\delta^{103}\text{Rh}$, м.д.	$^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$, Гц	Ссылка
$[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$	CD ₂ Cl ₂	200	73	72	[93]
$[\text{RhBr}_2(\text{CO})_2]^-$	CD ₂ Cl ₂	200	-4	73	[93]
$[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$	CD ₂ Cl ₂	200	-221	72	[93]
Rh(acac)(CO) ₂	CHCl ₃	333	292	73	[93]
Rh ₆ (CO) ₁₆	CHCl ₃	333	-426	60	[97]



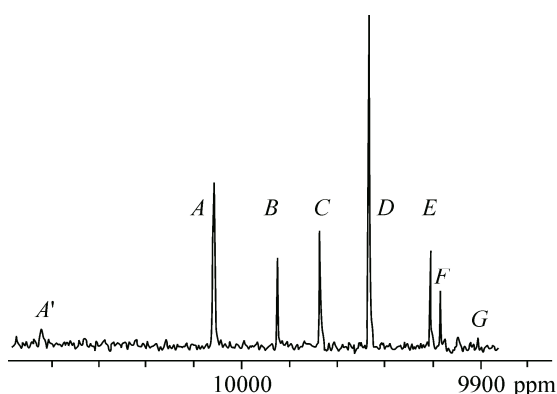


Рис. 15. Спектр ЯМР ^{103}Rh на частоте 9,77 МГц (300 К) 1 М раствора $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ в концентрированной HNO_3 [82]

$= -4500 \pm 1000$ м.д. для комплексов Rh(I) и $\sigma^d = -5000 \pm 1000$ м.д. для комплексов Rh(III).

Меньшие, но значительные изменения поля лигандов вызывает хелатирование лигандов, стерические напряжения и неидеальное перекрывание орбиталей, вызванное отклонением от 90° угла *цис*-лигандов. Развитие теоретических и счетных методов привело к тому, что можно рассчиты-

вать ХС и указать тенденции его изменения при замещении лигандов; полагают, что рассчитать ХС можно быстрее, чем синтезировать соответствующее соединение и получить его спектр ЯМР ^{103}Rh [96]. Поскольку влияние растворителя или ионного фона в водных растворах доходит до 100 м.д., сомнительно рассчитать ХС линий, отстоящих всего на десятки м.д. (рис. 15).

При растворении соли $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ в концентрированной HNO_3 происходит образование ряда моно- и полиядерных нитратокомплексов с лигандами H_2O , NO_3 , $\mu\text{-NO}_3$, $\mu\text{-OH}$, которые наблюдаются в спектрах ЯМР ^{103}Rh (см. рис. 15) и ^{15}N [82]. В спектрах ЯМР ^{14}N и ^{17}O этого образца отсутствуют линии координированных или свободных NO_2^- , NO^+ .

КССВ с родием давно используются для отнесения и определения строения комплексов с H, N, P и других лигандов с ядрами донорных атомов со спином 1/2. Известно много КССВ с родием; в гидридах Rh(III) $^1J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H}) = 15 \div 30$ Гц и значительно меньше в гидридах Rh(I) [99, 100]. В комплексах $[\text{RhF}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{3-x}$ константы ССВ $^1J(^{103}\text{Rh}-^{19}\text{F}) = 50 \div 250$ Гц [51, 55]; $^1J(^{103}\text{Rh}-^{15}\text{N}) = 10 \div 24$ [82, 96]; $^1J(^{103}\text{Rh}-^{29}\text{Si}) = 20 \div 90$ Гц [79]. Константы ССВ $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 70 \div 250$ Гц сильно зависят от геометрии комплекса и его заместителей, содержат информацию о степени *s*-характера связи и отражают влияние *транс*-лиганда [101]. Объем данных о константах ССВ $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ превышает объем данных о ХС тех же комплексов. Известны данные [95] о константах ССВ $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$, $^1J(^{103}\text{Rh}-^{15}\text{N})$, $^1J(^{103}\text{Rh}-^{29}\text{Si})$, $^1J(^{103}\text{Rh}-^{77}\text{Se})$, $^1J(^{103}\text{Rh}-^{125}\text{Te})$ и $^1J(^{109}\text{Rh}-^{119}\text{Sn})$. Константы ССВ $^1J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H})$, $^1J(^{103}\text{Rh}-^{19}\text{F})$ и $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ отрицательны. Величина $^1J(^{103}\text{Rh}-^{77}\text{Se})$ лежит в пределах $30 \div 140$ Гц; $^1J(^{103}\text{Rh}-^{125}\text{Te}) -70 \div 140$ Гц; $^1J(^{103}\text{Rh}-^{119}\text{Sn}) -520 \div 740$ Гц [79, 102], $^1J(^{103}\text{Rh}-^{199}\text{Hg}) = 426$ Гц в комплексе $[\text{RhCl}_2(\text{HgCl})(\text{CO})(\text{PEtPh}_2)_2]$ [103].

Изучены комплексные хлориды родия [8, 87, 104, 105], реакции комплексных хлоридов родия [106, 107], комплексные нитриты родия [85, 107, 108]. Исследованы реакции нитрования родия [107, 109, 110].

При растворении гидроксида родия(III) или гексанитрородиата в азотной кислоте образуются нитратокомплексы родия [14]. Об их образовании свидетельствует обнаружение в спектрах ЯМР ^{14}N , ^{17}O линий нитрат-ионов, координированных к родию.

В спектре ЯМР ^{15}N 0,5 М раствора родия в 3 М азотной кислоте обнаружены, кроме линии нитрата, две линии в районе 8 м.д., которые можно отнести к линиям ЯМР азота на координатах $\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{ONO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-(\mu\text{-NO}_3)$.

В спектрах ЯМР ^{103}Rh образцов с концентрацией азотной кислоты 10—17 М спектры обнаруживают 6—8 различных форм [82], а при концентрации азотной кислоты около 3 М — не менее восьми линий (см. рис. 15) [83]. Используя определенное из спектра ЯМР ^{103}Rh распределение родия по формам, его поведение при разбавлении растворов водой до концентрации родия 0,18 М, соотношение NO_3/Rh , определили положение аква-иона в азотнокислой среде (G).

Информация по исследованию продуктов нитрования комплексных хлоридов родия до 80-х гг. XX в. была ограничена [111, 112]. В дальнейшем было изучено нитрование родия *in situ* методом ЯМР ядер, входящих в изучаемую систему ($^{14,15}\text{N}$, ^{17}O , ^{35}Cl , ^{103}Rh). Применение

Т а б л и ц а 19

Данные ЯМР ^{15}N , ^{103}Rh хлоронитроаквакомплексов Rh(III) [12, 85, 111]

Координата Комплекс	$\text{O}_2\text{N—NO}_2$		Cl—NO_2		$\text{H}_2\text{O—NO}_2$		$\delta(^{103}\text{Rh})^{\text{B}}$
	*	**	*	**	*	**	
$[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	90,8	{20}	—	—	—	—	5565
<i>транс</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{3-}$	89,2	{22}	—	—	—	—	—
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	—	—	—	—	50,3	{28}	6563
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^-$	—	—	66,0	{23}	53,0	{26}	6478
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^{2-}$	—	—	68,6	{23}	55,8	{26}	6354
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]^{3-}$	—	—	71,8	{23}	—	—	6220
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]$	—	—	—	—	47,5	{24}	—
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^-$	—	—	64,8	{22}	48,3	{24}	—
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^-$	—	—	—	—	51,7	{26}	6714
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^{2-}$	—	—	8,6	{20}	58,7	{21}	—
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4]^{3-}$	—	—	70,6	{22}	—	—	—
<i>цис</i> - $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	—	—	—	—	41,7	{22}	—

* $\delta^{15}\text{N}^{\text{A}}$.** $^1J(^{103}\text{Rh—}^{15}\text{N})$, Гц.^A $\delta^{15}\text{N}$ ($\pm 0,3$ м.д.).^B от $\Xi = 3,16$ МГц, ± 5 м.д.

лиганда, меченого изотопом ^{15}N , позволяет по расщеплению линий ЯМР родия из-за ССВ $^{103}\text{Rh—}^{15}\text{N}$ определить число нитролигандов в комплексе. Однако падение чувствительности ЯМР ^{103}Rh из-за расщепления линий требует повышения концентрации растворов образцов, что не всегда достижимо. При этом следует иметь в виду, что крайние компоненты мультиплетов часто теряются в шумах из-за их существенно меньшей интенсивности, так для $[\text{Rh}(^{15}\text{NO}_2)_6]^{3-}$ интенсивность крайних линий септета в 20 раз ниже интенсивности центральной линии.

Образование хлоронитрокомплексов Rh изучали при проведении реакций водных растворов $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ и $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$. Обратный процесс изучали при проведении реакции водного раствора $0,2 \div 0,4$ М $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ с растворами HCl. Для уточнения отнесения линий в спектрах, используя данные [85], был приготовлен раствор $[\text{Rh}(^{15}\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, анацию которого проводили добавлением точных навесок хлорида натрия.

За счет достаточного разрешения в спектрах ЯМР ^{15}N можно различить координаты $\text{NO}_2\text{—Rh—NO}_2$, $\text{NO}_2\text{—Rh—Cl}$, $\text{NO}_2\text{—Rh—H}_2\text{O}$. При отнесении форм, кроме параметров ЯМР, использовались данные [12, 85, 111]. Величины химического сдвига, δ и КССВ $J(^{103}\text{Rh—}^{15}\text{N})$, определенные нами для различных нитрокомплексов родия(III), сведены в табл. 19 [12, 85].

Данные ЯМР ^{15}N и ^{103}Rh для растворов $\text{Na}_3[\text{Rh}(^{15}\text{NO}_2)_6]$ и $[\text{Rh}(^{15}\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ получены из спектров растворов индивидуальных веществ [85], тогда как для остальных комплексных форм отнесение проведено на основании анализа динамики изменения спектров при проведении процесса нитрования в прямом и обратном направлениях.

На рис. 16 представлена ЯМР ^{15}N динамика изменения качественного состава раствора при взаимодействии $0,2$ М $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ с $5,5$ М HCl. После получасового выдерживания при комнатной температуре отчетливо видны три группы ^{15}N дублетов, отвечающих координированным нитрогруппам на координатах $\text{NO}_2\text{—Rh—NO}_2$ ($\delta = 90$ м.д.), $\text{NO}_2\text{—Rh—Cl}$ (70 м.д.), $\text{NO}_2\text{—Rh—H}_2\text{O}$ (54 м.д.).

Кратковременное выдерживание при повышенной температуре приводит к понижению интенсивностей линий в области 90 м.д. и росту интенсивностей ^{15}N линий в области 70 м.д. и 54 м.д. с одновременным появлением нового дублета 51,7 м.д. (см. рис. 16, B). Через несколько

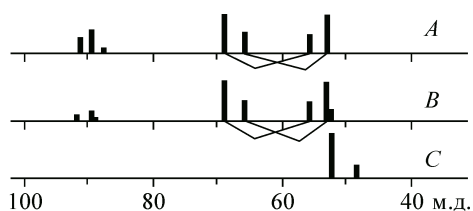


Рис. 16. Динамика изменения спектра ЯМР ^{15}N раствора $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ в 5,5М HCl : через 30 мин при 293 К (А), 15 мин при 343 К (В), через 5 сут при 293 К (С). Каждая линия представляет дублет от расщепления на ядрах ^{103}Rh ; линиями связаны дублеты, относящиеся к одному и тому же комплексу

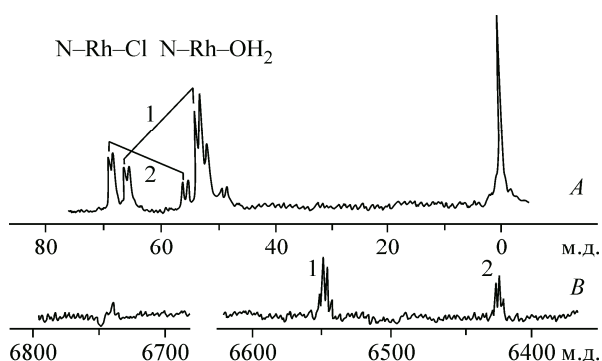


Рис. 17. Спектры ЯМР ^{15}N (А) и ^{103}Rh (В) раствора $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6] + 3\text{HCl}$, выдержанного при 343 К в течение 5 ч. На спектрах азота цифрами показаны линии лигандов, соответствующие обозначению комплексов (спектрометр СХР-300) [12]

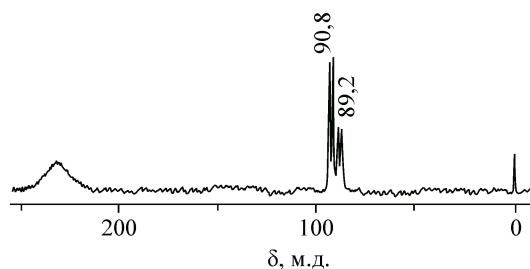
суток он становится доминирующим (см. рис. 16, С), тогда как формы с максимальной координацией по нитрит-иону исчезают. Наблюдаемая картина хорошо согласуется с данными [85]. В спектре исходного раствора А (см. рис. 16, А) дублет максимальной интенсивности (50,3 м.д.) принадлежит *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Снижение концентрации HCl в реакции до мольного отношения $\text{Rh}:\text{HCl} = 1:3$ сильно замедляет процесс, поэтому для того чтобы достичь необходимой глубины протекания реакции, необходимо выдерживать раствор при повышенной температуре. Реальный вид спектров ЯМР ^{15}N и ^{103}Rh таких растворов представлен на рис. 17.

При дефиците HCl в растворе разрушение $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ протекает частично, причем достаточно быстро удаляются только три нитрогруппы, о чем свидетельствует отсутствие ^{15}N линий в области 90 м.д., а последующие стадии замедлены (см. рис. 17, А и В). Пятичасовое нагревание раствора не меняет вида спектра ЯМР ^{15}N , за исключением появления слабого дублета с химическим сдвигом 49,3 м.д. В спектре ЯМР ^{103}Rh этого раствора наблюдаются два мультиплета из четырех линий с положениями 6478 м.д. и 6354 м.д. и слабый сигнал 6714 м.д. Первые два мультиплета линий, при отсутствии в растворе пентанитросоединений, относятся к продуктам аквафикации, имеющим три нитролиганда, а именно *цис*-тринитросоединениям: *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, а слабый сигнал (предположительно триплет) принадлежит *цис*-динитросоединению. Указанный состав комплексов подтверждается спектром ЯМР ^{15}N этих растворов (см. рис. 17). Соединения имеют координаты $\text{NO}_2\text{—Rh—Cl}$ и $\text{NO}_2\text{—Rh—H}_2\text{O}$; отношение интенсивностей линий ^{15}N указанных координат должно быть для первого комплекса 2:1, а для второго 1:2. Этому условию отвечают дублеты в спектре ЯМР ^{15}N $\delta = 68,6$ и $55,0$ м.д.; $66,0$ и $53,0$ м.д. Независимым подтверждением наличия в соединениях координаты $\text{NO}_2\text{—Rh—H}_2\text{O}$ служат спектры ЯМР ^{17}O , в которых имеется единственная линия координированных молекул воды с $\delta = -69,3$ м.д. [85]. Оставшиеся два дублета в спектре ЯМР ^{15}N относятся к координате $\text{NO}_2\text{—Rh—H}_2\text{O}$ и, по-видимому, принадлежат комплексным формам, образующимся при аквафикации *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4]^{3-}$. Введение NaCl в раствор и старение в течение суток приводит к анации как три-, так и динитросоединений, при этом происходит перераспределение интенсивностей наблюдаемых линий и появление новых дублетов в слабых полях, *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\delta^{15}\text{N} = 50,3$ м.д.) быстро переходит в моно и *цис*-хлоропроизводные ($\delta^{15}\text{N} = 66,0$ и $53,0$ м.д.; $68,6$ и $55,8$ м.д.). Образование *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]^{3-}$ ($\delta^{15}\text{N} = 71,8$ м.д.) наблюдается только в насыщенных по NaCl растворах.

При анации умеренными концентрациями NaCl в растворе ^{15}N дублет 41,7 м.д. (предположительно *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$) быстро исчезает, интенсивность дублета 47,5 м.д. падает, а соответственно растет интенсивность дублета 51,7 м.д.; линии соответствующей интенсивности

Рис. 18. Спектр ЯМР ^{15}N раствора $0,2\text{M Na}_3[\text{RhCl}_6] + 2\text{M Na}^{15}\text{NO}_2 + 2\text{M NaCl}$, прогретого при 333 K в течение 10 мин [122]



в области ХС координаты $\text{NO}_2\text{—Rh—Cl}$ не наблюдается. Это позволяет предположить, что на первых стадиях анация *цис*-динитросоединений идет по координатам $\text{H}_2\text{O—Rh—H}_2\text{O}$ и $\text{Cl—Rh—H}_2\text{O}$ при сохранении координаты $\text{NO}_2\text{—Rh—H}_2\text{O}$. Тогда дублет с $\delta^{15}\text{N} = 47,5\text{ м.д.}$ следует отнести к *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]$, а дублет с $\delta^{15}\text{N} = 51,7\text{ м.д.}$ к *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$. В насыщенных по NaCl растворах происходит образование координаты $\text{NO}_2\text{—Rh—Cl}$, о чем свидетельствует появление дублета с $\delta^{15}\text{N} = 70,6\text{ м.д.}$, принадлежащего *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4]^{3-}$, и линий продукта его акватации *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ($\delta = 68,6$ и $58,7\text{ м.д.}$).

Замещение координированных хлорид-ионов при нитровании моноядерных хлоридных комплексов родия(III) происходит быстро. При 363 K через 10 мин в спектрах ЯМР ^{15}N таких растворов регистрируются только две линии, принадлежащие избыточному нитрит-иону ($\delta^{15}\text{N} = 231\text{ м.д.}$) и $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ($\delta^{15}\text{N} = 90,8\text{ м.д.}$, $J(^{103}\text{Rh—}^{15}\text{N}) = 20\text{ Гц}$). Понижение температуры проведения реакции до 343 K , как видно из рис. 18, приводит к появлению новой комплексной формы (дублет $\delta^{15}\text{N} = 89,2\text{ м.д.}$) с координатой $\text{NO}_2\text{—Rh—NO}_2$. Сведение материального баланса по интегральным интенсивностям и расчет среднего координационного числа по нитрит-иону дает его значение, равное пяти, а отсутствие сигналов в сильных полях позволяют отнести дублет ^{15}N при $89,2\text{ м.д.}$ к *транс*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{3-}$. Спектры ЯМР ^{17}O таких растворов независимо подтверждают отсутствие молекул воды на координатах $\text{NO}_2\text{—Rh—H}_2\text{O}$ и $\text{Cl—Rh—H}_2\text{O}$. Динамика изменения спектров во времени показывает, что появления новых комплексных форм в ходе нитрования при 363 K и 343 K не происходит.

ЯМР исследование нитрования $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ при 333 K показывает, что эти две формы также доминируют в растворе (см. рис. 18). В ходе процесса изменяется лишь отношение интенсивностей дублетов $89,2\text{ м.д.}$ и $90,8\text{ м.д.}$ в сторону увеличения $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Вместе с тем спектры ЯМР ^{15}N таких растворов имеют качественное отличие, состоящее в последовательном появлении двух дублетов малой интенсивности с $\delta = 42\text{ м.д.}$ и 46 м.д. ; они относятся к координате $\text{NO}_2\text{—Rh—H}_2\text{O}$, а комплексы — к формам *цис*-динитропроизводных. В ходе реакции концентрация этих форм сохраняется приблизительно постоянной и не превышает 10% от общей концентрации родия.

Неожиданным результатом явилось отсутствие при нитровании заметных концентраций промежуточных нитроакваформ родия. Фактически единственной промежуточной формой при всех изменениях условий нитрования является *транс*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{3-}$. Только при проведении процесса при температуре 293 K и ниже в начальный момент времени удается регистрировать в спектрах ЯМР ^{15}N дублет малой интенсивности с $\delta = 89,8\text{ м.д.}$, отнесение которого к определенному комплексу затруднительно. Нитрование свежеприготовленных растворов хлористого родия при температурах 343 K и выше протекает с образованием тех же комплексных частиц, что и нитрование мономерных хлоридных комплексов (см. рис. 18). Различие в составе промежуточных продуктов возникает лишь в начальном периоде реакции при проведении процесса при температуре 293 K и ниже. В спектрах ЯМР ^{15}N таких растворов, наряду с широкими линиями NO_2^- ($\delta = 232\text{ м.д.}$) и HNO_2 ($\delta = 200\text{ м.д.}$), наблюдаются три дублета $\delta 95,0, 94,1$ и $92,5\text{ м.д.}$ с КССВ $J(^{103}\text{Rh—}^{15}\text{N})$ около 20 Гц . Через 1 ч дублеты $95,0\text{ м.д.}$ и $92,5\text{ м.д.}$ исчезают; интенсивность дублета $94,1\text{ м.д.}$ падает, и одновременно появляются дублеты $90,8, 89,2$ и $88,9\text{ м.д.}$ По истечении суток при комнатной температуре в спектрах остаются выросшие по интенсивности сигналы $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ и *транс*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{3-}$. Появление новых сигналов в слабых полях вызвано нитрованием осколков, возможно, димеров полиядерного хлористого родия [104].

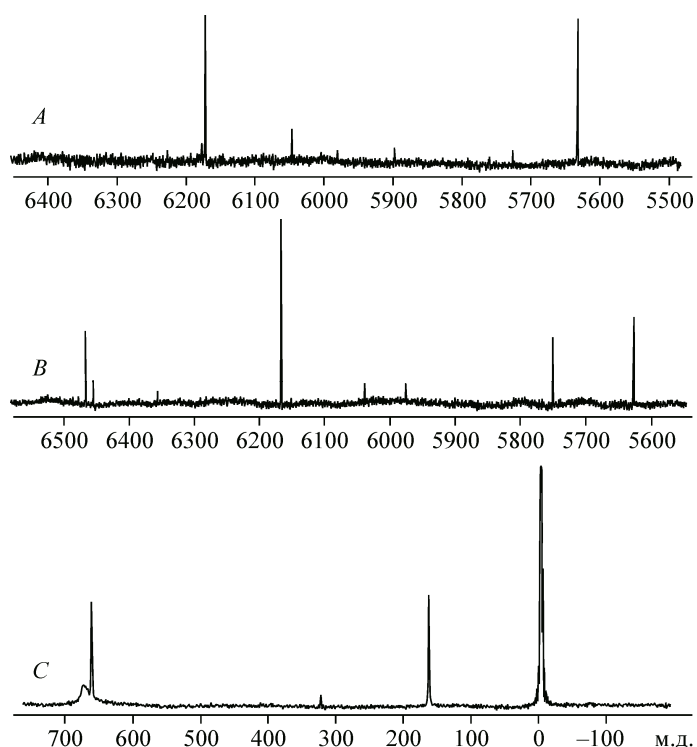


Рис. 19. Спектры ЯМР ^{103}Rh (A, B) и ^{17}O (C) раствора сульфата родия, нитрованного в мольном отношении $\text{Rh}:\text{Na}^{15}\text{NO}_2 = 1:6$ раствора $\text{Rh}:\text{SO}_4 = 1:1,06$, прогретого при 323 К (A) и 363 К в течение 3 ч (B, C); $C_{\text{Rh}} 0,4$, $C_{\text{SO}_4} 0,42$, $C_{\text{NO}_2} 2,4 \text{ M}$ [84]

Изучено нитрование сульфатов родия(III) [113]. В сульфатных растворах большая часть родия содержится в виде полиядерных комплексов [84].

В спектре ЯМР ^{103}Rh нитрованного сульфата родия (рис. 19, A, B) к $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ относится линия 5631 м.д., а большая часть родия недонитрована; из-за высокой величины рН раствора линия смещена по сравнению с опубликованной 5580 м.д. [12]. Отметим, что в спектре (см. рис. 19, A) доля гексанитрокомплекса больше, чем в спектре (B) при дальнейшем прогреве раствора.

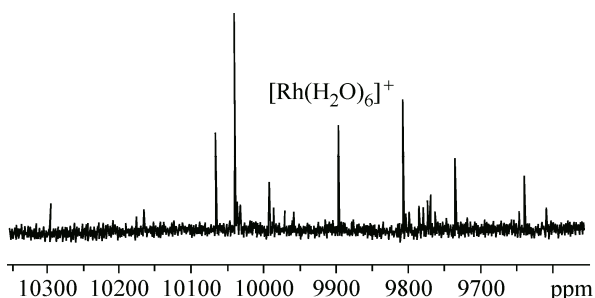
В спектре ЯМР ^{17}O видны линии координированного NO_2^{C} (широкая линия 673 м.д.), узкая линия свободного нитрита, линия свободного сульфата (164 м.д.). Очень слабая линия $\text{H}_2\text{O}^{\text{C}}$ (-70 м.д.) показывает, что вода входит только в комплексы родия с малоинтенсивными линиями. В сумме данные ЯМР показывают, что для основных комплексов лигандами служат NO_2^- и OH^- . Пентет при 6170 м.д. можно отнести к димеру (3), а линии ЯМР ^{103}Rh 6468 м.д. и 6455 м.д. 2:1 — к тримеру (4). Квартет 6525 м.д. можно отнести к комплексу с тремя нитрогруппами и, по аналогии с рис. 17, к комплексу *цис*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

Серия статей посвящена изучению состояния родия(III) в сернокислых растворах [84, 110, 114—120]. Для них характерно многообразие форм родия в растворе (рис. 20).



Для изучения комплексов родия в сернокислых растворах использовали ЯМР ^{103}Rh и ^{17}O . В ЯМР ^{17}O , кроме интенсивной линии воды-растворителя, регистрировали линии свободного

Рис. 20. Спектр ЯМР ^{103}Rh сульфатного раствора родия, приготовленного в "жестких" условиях ($C_{\text{Rh}} = 0,79 \text{ M}$, $C_{\text{SO}_4} = 0,79 \text{ M}$, $\text{pH } 2$, $\nu_0 = 12,77 \text{ МГц}$, $T = 300 \text{ K}$) [118]

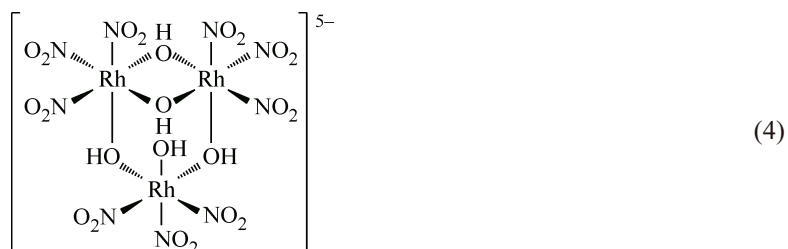


и координированного сульфата, а также линии координированной воды $\text{H}_2\text{O}^{\text{C}}$. Обычно наблюдали несколько налагающихся линий. Свободный сульфат в кислых средах существует в форме HSO_4^- и имеет ХС $158(\pm 2)$ м.д., ХС координированного сульфата около 170 м.д. (рис. 21).

Линии ЯМР ^{103}Rh полиядерных комплексов аквасульфата родия располагаются в слабом поле от линии аква-иона Rh(III) , линии моноядерных комплексов — в сильном поле (см. рис. 16). В изученных растворах сульфатных комплексов родия наблюдали до 19 линий ЯМР ^{103}Rh в диапазоне 10400—9600 м.д.

При наличии нескольких линий сравнимой интенсивности в спектре ЯМР ^{103}Rh линии ^{17}O координированных лигандов являются суперпозицией линий от одинаковых координат разных комплексов, поэтому определение состава форм и их отнесение к определенным линиям не окончательно [84, 110, 114—117]. Данные ЯМР моноядерных сульфаток комплексов родия(III) приведены в табл. 20.

Фосфат образует комплексы с Rh(III) [47, 48]. Химический сдвиг ^{31}P фосфата в водном растворе в свободном состоянии зависит от pH [48] и аналогично зависит в комплексе $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_x\text{PO}_4]$ [47]. При этом ХС фосфата в комплексе отличается от ХС свободного фосфата при одинаковой кислотности раствора практически на постоянную величину. Изучение комплексообразования родия с фосфорной кислотой показало [48], что при взаимодействии гидроксида родия с фосфорной кислотой образуется ряд комплексов и их изомеров, дающих суперпозицию линий в спектре ЯМР ^{31}P в области 10—17 м.д., ХС которых зависит не только от состава комплекса, но и от pH .



Т а б л и ц а 20
Химические сдвиги ^{103}Rh моноядерных сульфаток комплексов родия(III) [117]

Комплекс	$\delta \text{ } ^{103}\text{Rh}$, м.д.
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	9889
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)]^+$	9883
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+$	9813
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]^-$	9742
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^-$	9692
$[\text{Rh}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$	9650

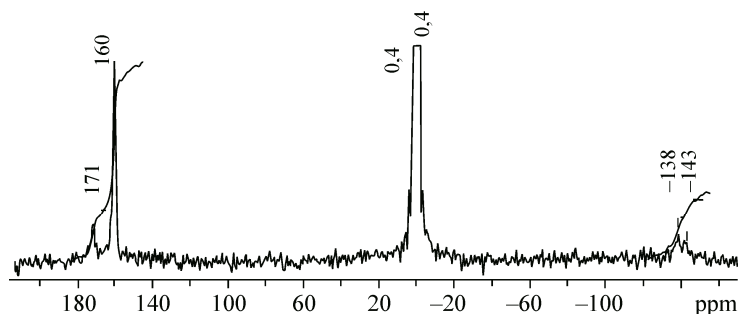


Рис. 21. Спектр ЯМР ^{17}O раствора сульфата родия, 323 К. Линии 171 и 160 м.д. относятся к координированному и свободному сульфату, линии -138 и -143 м.д. — к внутрисферной воде на координатах $\text{H}_2\text{O}\text{---}\text{Rh}\text{---}\mu\text{---}\text{SO}_4$ ($\text{H}_2\text{O}\text{---}\text{Rh}\text{---}\text{SO}_4$) и $\text{H}_2\text{O}\text{---}\text{Rh}\text{---}\text{O}\text{H}_2$ соответственно [118]

Изменение параметров ЯМР ^{17}O линий координированной воды при старении раствора [48]

Координата	$\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\mu-\text{OH}$		$\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\mu-\text{PO}_4$		$\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{OH}_2$		
	Время выдержки, сут.	$\delta^{17}\text{O}$, м.д. (W, Гц)	α , % *	$\delta^{17}\text{O}$, м.д. (W, Гц)	α , %	$\delta^{17}\text{O}$, м.д. (W, Гц)	α , % *
1		$-111 \pm 2,5$ (1330)	45	-137 ± 1 (560)	55	—	0
22		$-116 \pm 2,5$ (940)	25	-138 ± 1 (560)	75	—	0
62		$-114 \pm 0,5$ (260)	12	$-137 \pm 0,7$ (400)	55	$-142 \pm 0,6$ (120)	33
212		—	0	$-134 \pm 0,7$ (370)	25	$-140 \pm 0,8$ (450)	75

* α , % воды на данной координате от всей координированной воды.

При старении число фосфатных форм родия уменьшается, а соотношение сигнал/шум увеличивается, и наблюдается до 20 форм родия с концентрацией более 5 мМ [48]. Изменение доли воды на разных координатах при старении показаны в табл. 21.

Табл. 21 показывает, что при старении образцов идет замещение ОН-мостиков в фосфатных комплексах на фосфатные мостики и увеличение доли воды на координате $\text{H}_2\text{O}-\text{Rh}-\text{OH}_2$.

Процесс комплексообразования $\text{Rh}(\text{III})$ с фосфорной кислотой при $C_{\text{Rh}} \approx 0,05$ и $\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 1,5$ М изучен методом ЯМР ^{31}P [120]. Это позволило изучить кинетику реакции $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{PO}_4]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ при $323 \div 343$ К и определить энергию активации $E_a = 142 \pm 12$ кДж/моль, $\lg A = 17 \pm 2$.

Моноядерные фосфатные комплексы определены по последовательности появления линий ЯМР ^{31}P в процессе выдержки растворов при температуре $323 \div 343$ К (рис. 22, табл. 22). Химический сдвиг индивидуальных комплексных форм при 323 К приведен в табл. 22.

Иридий. Комплексы $\text{Ir}(\text{III})$ охарактеризованы по ЯМР лигандов [13, 28, 121]. Методом ЯМР $^{14,15}\text{N}$, ^{17}O , ^{35}Cl исследованы растворы стандартных соединений и комплексов $\text{Ir}(\text{III})$ на разных этапах комплексообразования с NO_2^- [13, 28, 122].

Данные ЯМР и ЭСП подтвердили ранее обнаруженное количественное восстановление $\text{Ir}(\text{IV})$ нитрит-ионами при комнатной температуре [13, 121]. Для изучения процесса нитрования раствор ($0,1\text{M} [\text{IrCl}_6]^{3-} + 1\text{M Na}^{15}\text{NO}_2$) прогревали определенное время при 358 ± 5 К, затем охлаждали и снимали спектры ЯМР. После трехчасового прогрева в спектрах ЯМР ^{15}N раствора наблюдали одну линию с $\delta = 54,3 \pm 0,2$ м.д. Через 12 ч прогрева наряду с этой линией появляется и растет линия с $\delta = 55,8 \pm 0,2$ м.д., которая становится единственной в спектре после 13 суток прогрева. Концентрация Cl^- через 3 ч нитрования стала 0,4 М, что соответствует выходу четырех ионов Cl^- из координационной сферы иридия по условиям материального баланса. Поскольку в спектре ЯМР ^{17}O отсутствуют линии координированной воды [85], данные ЯМР ^{15}N указывают на принадлежность линии с $\delta^{15}\text{N} = 54,3$ м.д. иону $[\text{Ir}^{15}\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{3-}$, а линии $\delta^{15}\text{N} = 55,8$ м.д. — гексанитроиридату. Из такого раствора стехиометрическим количеством KNO_3 осадили гексанитроиридат калия, а из маточного раствора избытком KNO_3 выделили твердую фазу бледно-желтого цвета. Согласно химическому анализу вещество соответствует формуле $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$, что и подтверждает данные ЯМР.

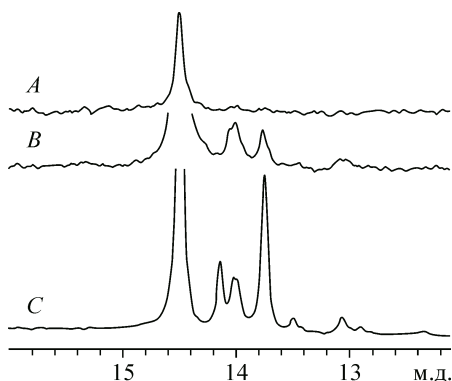


Рис. 22. Фрагменты спектров ЯМР ^{31}P в области координированного фосфата системы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + n\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n]^{3-n} + n\text{H}_2\text{O}$. $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,48$ М; $C_{\text{Rh}} = 5,08 \cdot 10^{-2}$ М. $T = 333$ К, 1 ч (A), 6 ч (B), 44 ч (C) [120]

Т а б л и ц а 22

Данные ЯМР ^{31}P фосфатных комплексов родия(III) (323 К) [120]

Последовательность появления линий	Комплекс	$\delta^{31}\text{P}$, м.д. (W, Гц)
1	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{PO}_4]^{2+}$	14,50 (12)
2	<i>цис, транс</i> - $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^+$	14,03 (24) ^A , 14,00
3	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]^0$	13,75 (12)
4	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_4]^{1-}$	13,48
5	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_5]^{2-}$	13,06
6	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4]^+$	14,13 (12)

^A Неразрешенные линии.

Выделенная этанолом натриевая соль конечного продукта нитрования в виде мелкокристаллического белого вещества не содержит хлора, хорошо растворима в воде, дает труднорастворимые осадки с ионами K^+ и NH_4^+ , аналогично гексанитроородиату. Таким образом, линию $\delta^{15}\text{N}$ 55,9 м.д. следует отнести к $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, что определяет ХС координаты $\text{O}_2\text{N}-\text{Ir}-\text{NO}_2$. Близкое положение линий ЯМР ^{15}N рассмотренных соединений свидетельствует о *транс*-конфигурации формы $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$.

Известно, что при обработке $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ перманганатом в кислой среде образуется *fac*- $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ [123]. Гексанитроиридат(III) ведет себя аналогично, и координата $\text{NO}_2-\text{Ir}-\text{H}_2\text{O}$ имеет ХС ^{14}N $\delta = 17 \pm 4$ м.д. Из комплекса *fac*- $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ был приготовлен *fac*- $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]^{3-}$ по известной методике [122] ($\delta^{14}\text{N} = 36 \pm 4$ м.д.). Значения ХС изученных соединений показаны в табл. 23.

Из экспериментов при 358 К следует, что для превращения гексахлоро- в гексанитроформу необходимо более 300 ч. При автоклавном синтезе (398 К) в спектрах ЯМР ^{15}N регистрируются линии с δ 54,3 и 55,9 м.д. Из динамики изменения спектров была получена кинетическая кривая накопления гексанитроиридат(III)-ионов, удовлетворительно описываемая уравнением скорости первого порядка с константой скорости $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Ее значение свидетельствует о крайней инертности иридия в реакции



Таким образом, при температуре 358 К продуктами реакции с нитрит-ионами являются *транс*-тетранитродихлоро- и гексанитроиридат(III). Скорости образования этих продуктов различны. Наличие кинетических затруднений и обнаруженное ранее разнообразие продуктов нитрования при 295 К показывают, что природа промежуточных продуктов реакции (5) зависит от температуры. Для выяснения были проделаны опыты при 323 К с исходными веществами $\text{Na}_2[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (серия I) и гидрат $\text{Na}_3[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$ (серия II). Динамика спектров ЯМР ^{15}N приведена на рис. 23.

Т а б л и ц а 23

Химические сдвиги ЯМР $^{14,15}\text{N}$ лиганда NO_2^- нитрокомплексов иридия(III) [121]

Комплекс	δ , м.д.	T, К	Ядро	Координата
$[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	55,9 \pm 0,2	293	^{15}N	$\text{NO}_2-\text{Ir}-\text{NO}_2$
<i>транс</i> - $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{3-}$	54,3 \pm 0,2	293	^{15}N	$\text{NO}_2-\text{Ir}-\text{NO}_2$
$[\text{Ir}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]^{3-}$	36 \pm 4	343	^{14}N	$\text{NO}_2-\text{Ir}-\text{Cl}$
$[\text{Ir}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	17 \pm 4	343	^{14}N	$\text{NO}_2-\text{Ir}-\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Ir}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	15,1 \pm 0,2	298	^{15}N	$\text{NO}_2-\text{Ir}-\text{H}_2\text{O}$ [28]

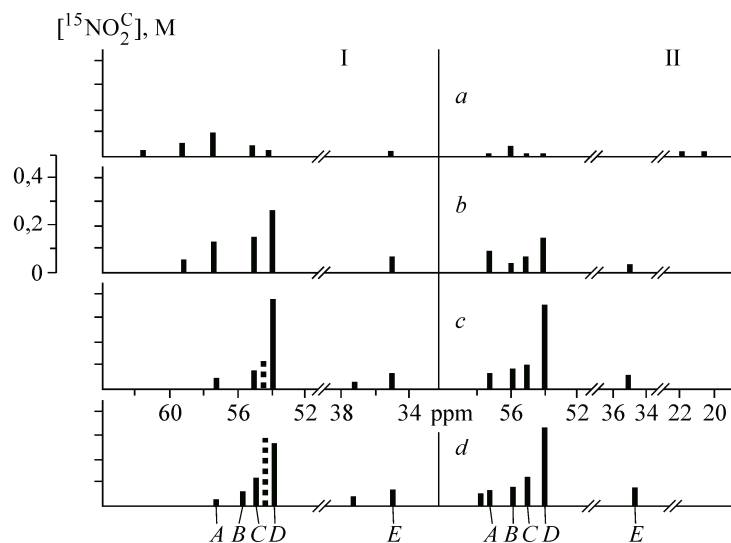


Рис. 23. Схема спектров ЯМР ^{15}N в процессе нитрования $0,2\text{M Na}_2[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $0,23\text{M Na}_3[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$ (II) десятикратным избытком $\text{Na}_2^{15}\text{NO}_2$ при 323 K через $0,4$ (a), $1,7$ (b), 3 (c) и 6 ч (d).

Буквами обозначены линии, встречающиеся в обеих сериях, пунктиром — линия иона $\text{trans-}[\text{Ir}^{15}\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{3-}$.

Из рис. 23 видно, что в обеих сериях пять линий ЯМР ^{15}N имеют постоянную во времени величину ХС. Среди наблюдаемых линий идентифицируются $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ (B), $\text{trans-}[\text{Ir}^{15}\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{3-}$ {пунктир в серии (I)}, и $\text{fac-}[\text{Ir}^{14}\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]^{3-}$ (E). При этом линии в области $\delta^{15}\text{N}$ $54\div 62$ м.д. относятся к координате $\text{NO}_2\text{—Ir—NO}_2$, а линия E — к координате $\text{NO}_2\text{—Ir—Cl}$. Линия E появляется одновременно с линией D в соотношении $D/E \approx 4:1$, что позволяет предположить существование комплекса $[\text{Ir}^{15}\text{NO}_2)_5\text{Cl}]^{3-}$. Однако после выделения из раствора гексанитроиридата добавление соли калия дало осадок, который по ИК спектрам содержит в своем составе воду. Кроме того, в спектрах ЯМР ^{17}O наблюдали линию координированной воды с ХС -106 м.д.; значит, линию D следует отнести к комплексу $\text{trans-}^*[\text{Ir}^{15}\text{NO}_2)_4(\text{ClH}_2\text{O})^*]^-$ [13], а линию ЯМР ^{17}O — к координате $\text{H}_2\text{O—Ir—Cl}$. Для отнесения остальных линий полученных данных недостаточно.

Комплексные частицы с координатами $\text{NO}_2\text{—Ir—H}_2\text{O}$ (см. рис. 23, область $22\text{—}20$ м.д.) наблюдались только в начале нитрования иридия(III). Анализ кинетических данных по акватации гексахлороиридата(III) [124—126] показывает, что в условиях эксперимента спонтанная акватация может привести лишь к образованию пентахлороакваиридата(III). Он подвергается нитрованию с образованием форм, содержащих координату $\text{NO}_2\text{—Ir—H}_2\text{O}$, хотя уже через $1,7$ ч эти формы исчезают, а в спектре ЯМР ^{17}O в это время регистрируется линия воды на координате $\text{H}_2\text{O—Ir—Cl}$.

Совокупность данных показывает, что хотя моноаквапентахлороиридат(III) реакционно способен по отношению к нитрит-ионам, процессы нитрования иридия в целом протекают без предварительного замещения хлор-ионов на воду в исходном гексахлороиридате(III), т.е. процесс отличается от классического механизма реакций замещения лигандов в октаэдрических комплексах инертных металлов [127].

Процессы серии I существенно отличаются появлением узких линий азота в области ХС некоординированного нитрита. Это означает образование нитритокомплексов иридия. В спектрах растворов серии II подобных узких линий не наблюдали. Доля NO_2^- в узких линиях составляет несколько процентов от концентрации свободных нитрогрупп. Эти линии относятся, по-видимому, к интермедиатам в механизме нитрования. Таким образом, нитрование хлорокомплексов иридия при 323 K приводит к интермедиатам, среди которых обнаружены динитро-

и тринитроформы, а доминируют тетра-нитропроизводные иридия(III). Проведение процессов при 353—398 К приводит к образованию $[\text{Ir}^{15}\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{3-}$ и $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Скорости образования этих продуктов очень низки. Существенное влияние на скорость образования нитрокомплексов оказывает pH среды. Данные ЯМР ^{17}O различных комплексов Ir приведены в табл. 24.

Т а б л и ц а 24

Данные ЯМР ^{17}O комплексов иридия (298 К) [128]

Комплекс	Координата	$\delta^{17}\text{O}$, м.д.
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ir}-\text{OH}_2$	-152
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ir}-\text{OH}_2$	-143
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ir}-\mu\text{-OH}$	-137
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_4]^{6+}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ir}-\text{OH}_2$	-46
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{OH}_2)_4]^{6+}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ir}-\mu\text{-OH}$	+42

Ход ХС азота лигандов комплексов Ir(III) на различных координатах аналогичен ходу ХС для нитрокомплексов Rh(III) [107, 108].

При pH > 5 ХС ЯМР ^{15}N комплекса $[\text{Ir}^{15}\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ линейно зависит от pH [28].

Методом ЯМР ^{17}O изучено восстановление Ir(IV) в Ir(III) при концентрациях иридия 0,05÷0,1 М [13]. Обогащение комплексов Ir(III) изотопом ^{17}O происходит крайне медленно и только при 373 К, в то время как обмен комплексов Ir(IV) происходит быстро. Результаты измерений показаны в табл. 24.

Палладий. Октаэдрические комплексы характерны для Pd(IV), но они нестабильны в водных растворах. В присутствии царской водки ион PdCl_6^{2-} образуется и существует несколько часов. Линию ЯМР ^{105}Pd с шириной 1200 Гц удалось наблюдать в растворе при концентрации 1,8 г-ион/л и температуре 298 К ($\Xi = 4,58572 \text{ МГц} \pm 25 \text{ Гц}$) (рис. 24). Температурный коэффициент ХС ЯМР ^{105}Pd (2,3 м.д./К) близок по величине к таковому для ХС ЯМР ^{103}Rh иона $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ [105]. При 323 К ширина линии выросла до 2500 Гц из-за обмена лигандов. В растворе H_2PdCl_4 в кислоте $\text{HCl}_{\text{конц}}$, насыщенной хлором, линия ЯМР ^{105}Pd сдвинута на +28 м.д. от предыдущей линии из-за влияния ионного фона.

По спектрам ЯМР ^{17}O составлена схема ХС координированной воды на разных координатах [10], позволяющая определить *транс*-лиганд в комплексе (рис. 25).

Изучены механизмы обмена H_2O^C , $\delta(^{17}\text{O}) = -132 \text{ м.д.}$, в комплексе $[\text{Pd}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ измерены скорости и энергетические параметры обмена [129].

ЯМР разных ядер (^{14}N , ^{17}O , ^{35}Cl , ^{133}Cs) был использован при исследованиях [130] продуктов гидролиза $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, синтеза и изучения коллоидных частиц палладия [131], комплексов палладия с аминокислотами [32].

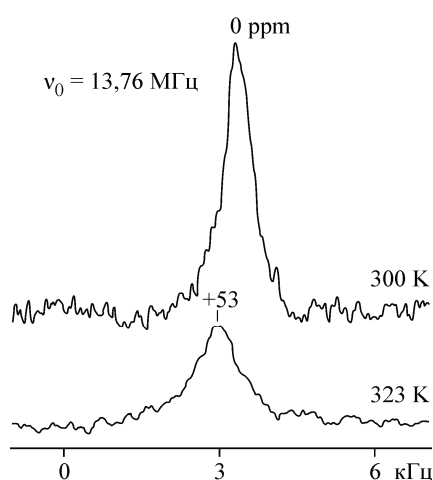


Рис. 24. Спектры ЯМР ^{105}Pd соли K_2PdCl_6 , растворенной в концентрированных кислотах $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ 1:1 (300 К) и $\text{HCl}+\text{Cl}_2$ ($\nu_0 = 13,6 \text{ МГц}$, $H_0 7,05 \text{ Т}$ [4])

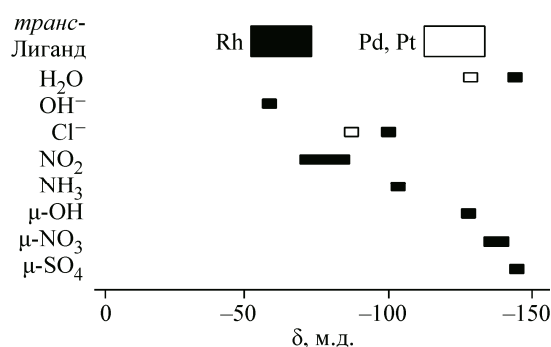


Рис. 25. Сдвиги ЯМР ^{17}O воды на координатах $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{L}$ в комплексах Rh(III), Pd(II), Pt(II) [10]

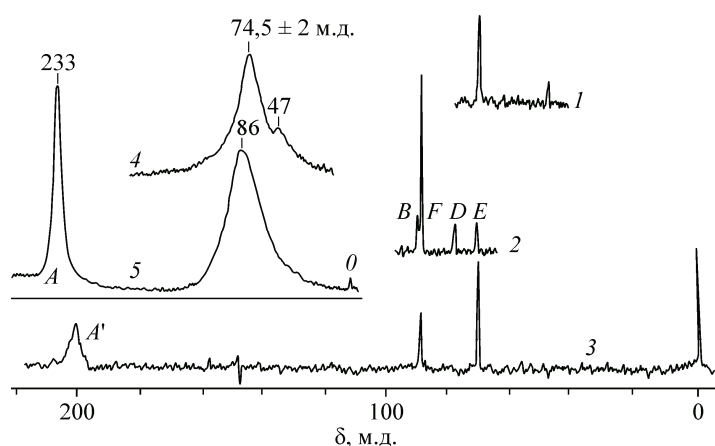
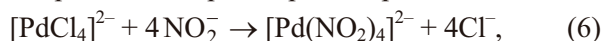


Рис. 26. Спектры ЯМР ^{15}N водного раствора K_2PdCl_4 при добавлении 0,5 (1) и 2 экв. $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (2); раствора $\text{K}_2\text{Pd}(^{15}\text{NO}_2)_4$ при добавлении 4 экв. HCl (3). На врезке — спектры ЯМР ^{14}N (313 К) растворов K_2PdCl_4 при добавлении 1 (4) и 5 экв. NaNO_2 (5) [132]

Для изучения реакции нитрования палладия (6) и обратной реакции (7) использовали ЯМР $^{14,15}\text{N}$ и ^{35}Cl [132], а концентрацию Cl^- в растворе измеряли методом ЯМР ^{35}Cl :



Препарат $\text{K}_2[\text{Pd}(^{15}\text{NO}_2)_4]$ синтезировали по [68] без выделения в твердую фазу с использованием $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (95 % ^{15}N). Типичные спектры ЯМР $^{14,15}\text{N}$ растворов представлены на рис. 26.

Линия *A* ($\delta^{15}\text{N} = 232,3$ м.д.) относится к свободному нитрит-иону и регистрируется после введения избыточного относительно стехиометрии количества нитрита натрия. При подкислении растворов происходит ее смещение в сторону сильного поля и уширение ($\delta^{15}\text{N} \approx 200$ м.д.). По данным ЯМР спектров азота охарактеризованы промежуточные комплексы и определены их координатные сдвиги [132].

Раздельное наблюдение линий в спектре ЯМР ^{15}N в интервале $90,2 \div 72,6$ м.д. свидетельствует о медленном обмене лиганда NO_2^- между хлоронитрокомплексами палладия в шкале времени ЯМР ^{15}N со временем жизни координированного лиганда во внутренней сфере $\tau \gg 40$ мс (оценка по линиям *B* и *F*, рис. 26).

Платина. ХС соединений платины лежат в диапазоне $8000 \div -2000$ м.д., хотя общий диапазон ХС 14000 м.д. за счет далеко отстоящей в слабое поле линии ЯМР PtF_6^{2-} .

Диаграмма ХС ^{195}Pt показана на рис. 27. Большому диапазону ХС сопутствует большая чувствительность ХС соединений платины к концентрации, температуре и растворителю [133, 134].



Рис. 27. Диаграмма химических сдвигов ^{195}Pt

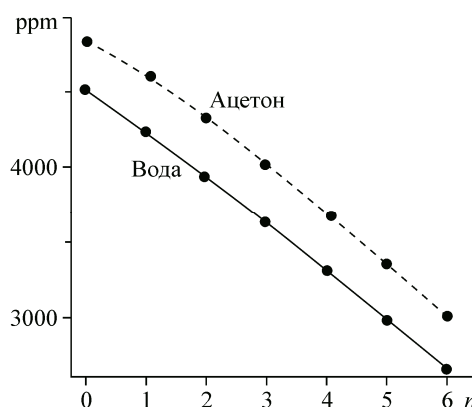


Рис. 28. Изменение химического сдвига ЯМР ^{195}Pt в комплексах $[\text{PtCl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}$ в воде и ацетоне [138, 139]

В растворах PtCl_6^{2-} как водного раствора Na-соли, так и кислоты присутствует продукт акватации PtCl_6^{2-} — ион $[\text{PtCl}_5\text{H}_2\text{O}]^-$, для подавления образования которого в раствор вводят избыток NaCl (HCl). Концентрационная зависимость линии PtCl_6^{2-} в диапазоне 0,03–0,3 М отсутствует [133]. Для PtCl_6^{2-} влияние растворителя на ХС ЯМР ^{195}Pt достигает 400 м.д., для PtCl_6^{2-} — 200 м.д., причем сравнение 6- и 4-координированных комплексов показывает, что влияние молекул растворителя по оси Z в последних несущественно [78]. Предложено для эталона использовать водный раствор $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$, ХС которого нечувствителен к изменению концентрации и противоиону и температурный коэффициент которого 0,51 м.д./К ($\Xi = 21,4$ МГц) [78].

Большой температурный коэффициент ХС PtCl_6^{2-} (~1 м.д./К) и других комплексов платины обязывает проводить измерения спектров ЯМР в условиях стабилизации температуры, однако при кратковременных измерениях в криомагнитах ≈ 1 ч при комнатной температуре стабилизации температуры не требуется. В нейтральных комплексах платины температурный коэффициент ХС лежит в пределах 0,13–0,82 м.д./К [78, 133, 134]. ХС ^{195}Pt водных растворов Na_2PtCl_4 меняется от 1625 до 1618 м.д. при изменении концентрации от 0,65 до 0,065 М [133]. ХС ЯМР ^{195}Pt некоторых комплексов платины приведены в табл. 25—38.

ХС продуктов замещения Cl^- в комплексе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ на лиганды H_2O и OH^- представлены в табл. 25.

Т а б л и ц а 25

Химические сдвиги ЯМР ^{195}Pt для комплексов платины(IV)

Форма	Растворитель	T, К	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д. (W, Гц)	Ссылка
Na_2PtCl_6	D_2O	293	4522	[78]
$(\text{NBu}_4)_2\text{PtCl}_6$	H_2O	293	4520±10	[134]
	MeOH		4744±10	
	CH_2Cl_2		4783±10	
	MeCN		4845±10	
	Ацетон		4892±10	
	DMSO		4922±10	
$[\text{PtF}_6]^{2-}$	H_2O	293	12036	[53]
$[\text{PPh}_3\text{CH}_2\text{Ph}]_2[\text{PtF}_6]$	CH_2Cl_2 , 0,1 М		11847	[78]
$[\text{PtF}_5\text{Cl}]^{2-}$	CH_2Cl_2 , 0,1 М	293	10419	[134]
<i>fac</i> - $[\text{PtCl}_3\text{F}_3]^{2-}$	CH_2Cl_2 , 0,1 М	293	7605	[78]
<i>mer</i> - $[\text{PtCl}_3\text{F}_3]^{2-}$		293	7068	[53]
$[\text{PtFCl}_5]^{2-}$	CH_2Cl_2 , 0,1 М	293	5827	[53]
$[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$	pH 8—9	293	7823	[135]
$[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^-$	pH 8—9	293	7370	[135]
$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$	pH 1—2	293	5033	[135]
$[\text{PtBr}_6]^{2-}$	pH 1—2	293	2651	[78]
$[\text{H}_2\text{PtI}_6]^{2-}$	H_2O	293	–1808	[134]
$\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$	H_2O	293	672	[78]
$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{CN})_6$	CHCl_3	293	712	[136]
$\text{Pt}(\text{en})_3(\text{ClO}_4)_2$	H_2O	293	3577	[134]
<i>транс</i> *- $[\text{Pt}(\text{enCl}_2*\text{Cl}(\text{NH}_3))]^+$	H_2O	323	3864 (650) {164}, $^{14}\text{NH}_3$	[9]
<i>транс</i> *- $[\text{Pt}(\text{enCl}_2*\text{Py}_2)]^{2+}$	H_2O	323	3911(820)	[9]
<i>транс</i> *- $[\text{Pt}(\text{enCl}_2*(\text{NO}_2)_2]$	THF	293	4535	[9]
<i>цис</i> *- $[\text{Pt}(\text{enCl}_2*(\text{NH}_3)_2*]^{2+}$	H_2O	293	3841(1200)	[9]

Изучено замещение воды в комплексах $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ на Cl^- и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ на H_2O и измерены скорости замещения и энергетические параметры обмена $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^-$ и $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ в комплексе $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (табл. 30) [135].

В изменении ХС ЯМР ^{195}Pt при замещении лигандов хлорида на бромид (рис. 28) замечена линейная корреляция с электроотрицательностью комплексов.

Т а б л и ц а 26

Химические сдвиги ЯМР ^{195}Pt продуктов гидролиза комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ [135]

Комплекс	$\delta ^{195}\text{Pt}$, м.д., X = H_2O , pH 1—3	$\delta ^{195}\text{Pt}$, м.д., X = OH^- , pH 10—12
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	4530	4530
$[\text{PtCl}_5\text{X}]^{2-}$	5034	5196
<i>цис</i> - $[\text{PtCl}_4\text{X}_2]^{2-}$	5535	5811
<i>транс</i> - $[\text{PtCl}_4\text{X}_2]^{2-}$	5656	5793
<i>фас</i> - $[\text{PtCl}_4\text{X}_2]^{2-}$	6030	6384
<i>мер</i> - $[\text{PtCl}_4\text{X}_2]^{2-}$	6131	6361
<i>цис</i> - $[\text{PtCl}_2\text{X}_4]^{2-}$	6655	6894
<i>транс</i> - $[\text{PtCl}_2\text{X}_4]^{2-}$	6738	6870
$[\text{PtClX}_5]^{2-}$	—	7370
$[\text{PtX}_6]^{2-}$	—	7823

Т а б л и ц а 27

Данные ЯМР ^{195}Pt хлоронитрокомплексов Pt(IV) [139]

Комплекс	$\delta ^{195}\text{Pt}$, м.д.	$^1J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$, Гц, <i>транс</i> -Cl	$^1J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$, Гц, <i>транс</i> -NO ₂
$[\text{PtCl}_5\text{NO}_2]^{2-}$	4907	394	—
<i>цис</i> - $[\text{PtCl}_4(\text{NO}_2)_2]^{2-}$	5388	424	—
<i>транс</i> - $[\text{PtCl}_4(\text{NO}_2)_2]^{2-}$	5023	—	336
<i>мер</i> - $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]^{2-}$	5569	446	360
<i>фас</i> - $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]^{2-}$	5903	460	—
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{2-}$	5806	—	376
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{2-}$	6122	488	391
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_5\text{Cl}]^{2-}$	6363	518	415

300 К, $\nu_0 = 12,8$ МГц, (FX-60), от $\Xi = 21,4$ МГц.

Т а б л и ц а 28

Данные ЯМР ^{195}Pt замещенных кислородсодержащими лигандами нитрокомплексов платины(II) [140]

Комплекс	$\delta ^{195}\text{Pt}$, м.д.	$^1J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$, Гц, N—Pt—N	$^1J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$, Гц, N—Pt—O
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	2346	594	—
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{H}_2\text{O}]^-$	2584	531	754
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{OH}]^{2-}$	2732	583	626
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$	3001	—	748
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	2735	—	679
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	2732	470	—

Данные ЯМР ^{195}Pt хлоронитро- Pt(IV) показаны в табл. 27.

Данные нитрокомплексов платины(II) при замещении O-лигандами представлены в табл. 28.

В табл. 29 показаны данные ЯМР ^{195}Pt полиядерных оксонитрокомплексов Pt(II,IV).

В табл. 30 приведены данные ЯМР диамминных комплексов платины(II).

Данные ЯМР триамминных комплексов Pt($^{15}\text{NH}_3$) $_3\text{Z}$ показаны в табл. 31.

Т а б л и ц а 29

Данные ЯМР ^{195}Pt некоторых полиядерных комплексов Pt(II), Pt(IV) [141]

Комплекс	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д. (W, Гц)	pH	Комплекс	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д. (W, Гц)	pH
<i>цис</i> -[Pt(NO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂]	3151	< 2,5	[Pt ₄ (μ_3 -O) ₄ (NO ₂) ₁₂] ⁴⁻	7461 (450)	≤ 2
[Pt ₂ (μ_2 -OH) ₂ (NO ₂) ₄] ²⁻	3444	—	[Pt ₇ (μ_3 -O) ₆ (NO ₂) ₁₂] ⁸⁻	3783	—
[Pt ₃ (μ_3 -O) ₂ (NO ₂) ₆] ⁴⁻	3558 (500)	≥ 8,6			

Т а б л и ц а 30

Данные ЯМР ^{195}Pt некоторых диамминных комплексов Pt(II)

Комплекс	$\delta^{195}\text{Pt}^A$, м.д.	<i>транс</i> -H ₂ O ^{B,C}		<i>транс</i> -NH ₃		Ссылка
		*	**	*	**	
[Pt(NH ₃) ₄] ²⁺	1930			412	{287}	[134]
[Pt(NH ₃) ₂ (ONO ₂)(OH ₂)] ⁺	2916	-439	{396}			[141]
[Pt(NH ₃) ₂ (OSO ₃)(OH ₂)]	2964	-440	{396}	-439	{378}	[142]
[Pt(NH ₃) ₂ (OPO ₃ H ₂) ₂ (OH ₂)] ⁺	3012	-440 ^D		-440	{378}	[142]
[Pt(NH ₃) ₂ (OPO ₃ H)(OH ₂)]	2992	-441	{394}	-439	{378}	[142]
[Pt(NH ₃) ₂ (OAc)(OH ₂)] ⁺	2929	—		-440 ^D		[142]
[Pt(NH ₃) ₂ (OAc) ₂]	2932			-436	{348} ^E	[142]
				437	{349} ^E	[142]

* $\delta^{15}\text{N}$, м.д.

** $\{J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$, Гц.

^A $\delta^{195}\text{Pt}$ пересчитано к $\Xi = 21,4$ МГц, $\delta^{15}\text{N}$ — к $\delta(\text{NO}_3^-) = 0$ м.д.

^B Округлено до целых, рассчитаны из $^1J(^{14}\text{N}-\text{Pt})$.

^C Иные лиганды, кроме NH₃.

^D Линии неразрешены.

^E *транс*-OAc.

Т а б л и ц а 31

Данные ЯМР триамминных комплексов Pt(II) Pt($^{15}\text{NH}_3$)₃Z [143]

Z	$\delta(^{195}\text{Pt})$, м.д.	$-\delta(^{15}\text{N})$, м.д.		$^1J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$, Гц	
		<i>транс</i> -Z	<i>цис</i> -Z	<i>транс</i> -Z	<i>цис</i> -Z
$^{15}\text{NH}_3$	1930	412	412	287	287
H ₂ O (pH 1)	2437	443	418	376	299
OH ⁻ (pH 10,3)	2450	435	419	286	294
OSO ₃ ²⁻	2477	444	417	362	303
Cl ⁻	2857	424	420	331	281
Br ⁻	2018	418	423	319	276
I ⁻	1688	405	427	289	269
$^{15}\text{NO}_2^-$	2120	425	407	254	319
S—DMSO	1294	399	409	243	303
—SCN ⁻	1709	405	420	264	282

Данные ЯМР платины и азота-15 смешанно-лигандных амино-кислородных комплексов платины(II) приведены в табл. 32.

ХС ЯМР платины и КССВ для комплексов платины(II, III) приведены в табл. 33.

Изучены водные растворы галогенидных кислот платины (табл. 34) [134].

Исследованы комплексы, в которых в *орто*-положение пиридина введены заместители, меняющие его основность [151]. Изучены сульфоксидные биядерные комплексы Pt(II) с двойной OH-связью [147].

Замещение хлорид-иона на нитрит-ион во внутренней сфере комплекса увеличивает экранирование ядра ^{195}Pt , причем величина смещения на одну ступень замещения не постоянна. Отметим, что ХС ^{195}Pt *цис*- и *транс*-динитрохлорокомплексов различается всего на 2 м.д. (при съемке спектров ЯМР в низких полях эти линии не разрешались [138]). При замещении Cl на NO_2^- , наряду с экранированием центрального атома, симбатно растут и КССВ $^1J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$, причем КССВ на координате $\text{NO}_2-\text{Pt}-\text{Cl}$ больше, чем на координате $\text{NO}_2-\text{Pt}-\text{NO}_2$.

Различие ХС ^{15}N на аналогичных координатах комплексов Pt в 2—3 раза меньше, чем комплексов Pd, что указывает на преобладающее влияние *транс*-лигандов по сравнению с *цис*-лигандами. Величины ХС ^{15}N комплексов Pd(II) лежат в слабых полях по сравнению с ХС комплексов Pt(II), т.е. экранирование ядер азота в координированных нитрогруппах значительно слабее для палладия, чем для платины. Это может быть связано с тем, что Pd(II) имеет более "жесткий" характер, поскольку он является *8d*-элементом по сравнению с более "мягкой" Pt(II), имеющей *4f*- и *5d*-электроны. Большему экранированию азота при координации к Pt(II) соответствует и большая инертность комплексов Pt(II) по сравнению с комплексами Pd(II).

Т а б л и ц а 32

Данные ЯМР ^{195}Pt амино-кислородных комплексов

Комплекс	$\delta^{195}\text{Pt}^{\text{A}}$, м.д.	$\delta^{15}\text{N}^{\text{A}}$, м.д. { $J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$ }, Гц <i>транс</i> -O ^{B,C}	$\delta^{15}\text{N}^{\text{A}}$, м.д., { $J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$ }, Гц <i>транс</i> -NH ₃	Ссылка
[Pt(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	2930	-440 {391}	—	[142]
[Pt(NH ₃) ₃ H ₂ O] ²⁺	—	-441 {376}	-418 {299}	[144]
[Pt(NH ₃) ₃ OH] ⁺	—	-434 {286} ^D	-418 {294}	[144]
<i>цис</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl(H ₂ O)] ⁺	2671	-443 {369}	-420 {294}	[144]
<i>цис</i> -[Pt(NH ₃) ₂ ClOH]	2686	-432 {347} ^D	-420 {288}	[144]
<i>цис</i> -[Pt(NH ₃) ₂ I(H ₂ O)] ⁺	2288	-390 {350} ^E	-446 {300}	[144]
[Pt(NH ₃) ₂ (ONO ₂) ₂ (OH ₂)] ⁺	2916	-449 {350}	-440 {378}	[142]
[Pt(NH ₃) ₂ (OSO ₃) ₂ (OH ₂)]	2964	-430 {403}	-442 {378}	[142]
[Pt(NH ₃) ₂ (OPO ₃ H ₂)(OH ₂)] ⁺	3014	-440 {393} ^F	-440 {377}	[142]
[Pt(NH ₃) ₂ (OPO ₃ H)(OH ₂)]	2992	-440 {393} ^F	-440	[142]
[Pt(NH ₃) ₂ (OAc)(OH ₂)] ⁺	2929	-440	-436 {348} ^F	[142]
[Pt(NH ₃) ₂ (OAc) ₂] ⁺	2932	-441 {394} ^H	-434 {366} ^F	[142]

Спектрометр JEOL FX-100.

^A Величины $\delta^{195}\text{Pt}$ пересчитаны к $\Xi = 21,4$ МГц, $\delta^{15}\text{N}$ — к $\delta(\text{NO}_3^-) = 0$ м.д.

^B Округлено до целых, $^1J(^{15}\text{N}-\text{Pt})$ рассчитаны из $^1J(^{14}\text{N}-\text{Pt})$.

^C Иные лиганды, кроме NH₃.

^D *транс*-OH.

^E *транс*-I.

^F *транс*-PO₄.

^H *транс*-OAc.

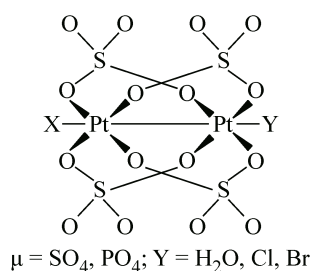
Химические сдвиги ЯМР платины(II, III)

Комплекс	Растворитель	T, К	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д. $\{J(^{195}\text{Pt}-\text{X})\}^A$, Гц	Ссылка
$(\text{NBu}_4)_2\text{PtCl}_4$	CH_2Cl_2 , 0,3 М	293	3055	[133]
$(\text{NBu}_4)_2\text{PtCl}_4$	DMFA	293	3141	[133]
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	H_2O	293	2887	[78]
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$	CH_2Cl_2	293	3325	[78]
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	H_2O	293	1834	[78]
$(\text{NBu}_4)_2[\text{PtBr}_4]$	CH_2Cl_2	293	2064	[133]
$(\text{NBu}_4)_2\text{Pt}_2\text{Br}_6$	CH_2Cl_2	293	2233	[78]
$\text{H}_2[\text{PtI}_4]$	$\text{HI}/\text{H}_2\text{O}$	293	-993	[78]
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$	CH_2Cl_2	293	-600	[78]
$[\text{PtCl}_3\text{NO}_2]^{2-}$	H_2O	293	2860	[11]
$[\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$	H_2O	293	3341	[11]
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	H_2O	293	-204 {1029}	[78]
$[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$	H_2O , 2М	293	604	[78]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	H_2O	~310	1900	[78]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	10 % $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	297	1966	[145]
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	10 % $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	293	2445	[145]
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$	10 % $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	293	2965	[145]
$[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$	10 % $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, pH 14	293	4372	[145]
$[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$		297	4356	[146]
$[\text{Pt}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$	10 % $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, pH 14	297	4542 ^B	[146]
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	H_2O , нас	297	2353	[78]
$[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2-}$	H_2O , нас	297	1493	[134]
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$	CH_2Cl_2	297	565	[147]
$[\text{Pt}(\text{SCN})(\text{NCS})_3]^{2-}$	CH_2Cl_2	297	1085 {Pt- ¹⁵ N}	[147]
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{NCS})_2]^{2-}$	CH_2Cl_2	210	1723	[147]
$[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{4-}$	H_2O	298	116	[148]
$[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	pH 2,5—8,6		3440 {725 Pt ^{II} —Pt ^{IV} }	[141]
$[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ^C			6282	[145]
$[\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$			6325	[145]

^A $^1J(\text{Pt}-\text{донорный атом})$, Гц.

^B Меняется линейно с изменением ионной силы μ при добавлении NaClO_4 до $\delta = 4617$ м.д. при $\mu = 8$ М, а при добавлении HClO_4 — нелинейно и достигает $\delta = 4692$ м.д. при $\mu = 8$ М.

^C Связь в димерах с сульфатными и фосфатными мостиками показана ниже (8).



(8)

Т а б л и ц а 34

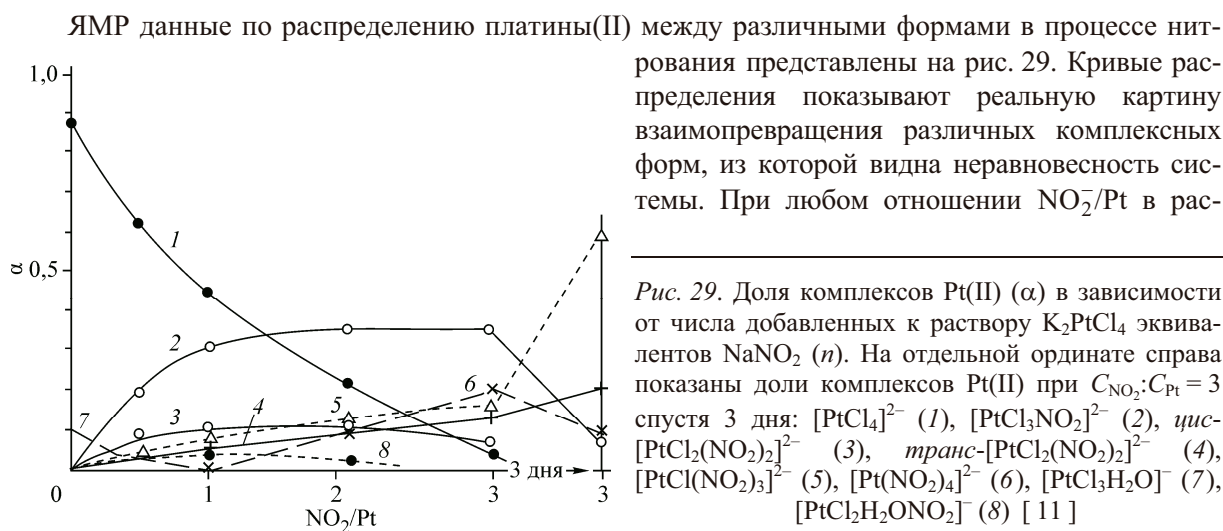
Данные ЯМР водных растворов кислот $H_2[PtX_6]$, $H_2[PtX_4]$ [134]

Комплекс	$\delta^{195}Pt$, м.д. (W, Гц)	$\delta^{13}C$, м.д./ D ₂ O	$^1J(^{13}C-^{195}Pt)$, Гц
$H_2[PtCl_6]$	4522 (75)	—	—
$H_2[PtBr_6]$	2668 (60)	—	—
$K_2[Pt(CN)_6]$	775	84,7	806
$H_2[PtI_6]$	-1539 (110)	—	—
$H_2[Pt(CN)_4]$	-212 (70)	125,7	1066

Т а б л и ц а 35

Данные ЯМР ^{195}Pt аминоккомплексов с диметилсульфоксидом

Комплекс	$\delta^{195}Pt$, м.д.	$^1J(^{195}Pt-^{15}N)$, Гц, транс-Cl	$^1J(^{195}Pt-^{15}N)$, Гц, транс-NH ₃	$^1J(^{195}Pt-^{15}N)$, Гц, транс-DMSO	Ссылка
<i>цис</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	2412	312	—	—	[148]
[Pt(NH ₃) ₃ Cl] ⁺	2156	317	278	—	[148]
[Pt(NH ₃)(DMSO)Cl ₂]	3369	336	—	—	[148]
<i>транс</i> -[Pt(NH ₃)(DMSO)Cl ₂]	3389	—	—	—	[148]
<i>транс</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (DMSO)Cl] ⁺	3449	—	287	232	[149]
<i>цис</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (DMSO)Cl] ⁺	3469	340	—	234	[149]
[Pt(NH ₃) ₃ (DMSO)]	3549	—	288	232	[149]
<i>транс</i> -[PtPy(DMSO)Cl ₂]	1499	—	—	—	[150]
<i>цис</i> -[PtPy(DMSO)Cl ₂]	1551	—	—	—	[150]
<i>цис</i> -[PtPy(DMSO) ₂ Cl] ⁺	1152	—	—	—	[150]
[Pt(DMSO)Cl ₃] ⁻	1517	—	—	—	[150]
[Pt(DMSO)(H ₂ O) ₃] ²⁺	2503	—	—	—	[150]
[Pt(DMSO) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	1421	—	—	—	[147]
[Pt(DMSO) ₂ (OH) ₂] ²⁺	1637	—	—	—	[147]
[Pt(DMSO) ₂ (OH) ₂] ²⁺	1337	—	—	—	[147]

 $\nu_0 = 12,8$ МГц; $\delta^{195}Pt$ пересчитано к $\Xi = 21,4$ МГц.

Т а б л и ц а 36

Данные ЯМР ^{195}Pt и ^{15}N комплексов $[\text{PtCl}_n(\text{NO}_2)_{4-n}]^{2-}$ ($295 \pm 2 \text{ K}$)^A [11]

Комплекс	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д.	$J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$, Гц	$\text{O}_2\text{N}-\text{Pt}-\text{NO}_2$ $\delta^{15}\text{N}$, м.д.	$\text{Cl}-\text{Pt}-\text{NO}_2$ $\delta^{15}\text{N}$, м.д.	$\text{H}_2\text{O}-\text{Pt}-\text{NO}_2$ $\delta^{15}\text{N}$, м.д.
$[\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$	3341	—	—	—	—
<i>цис</i> - $[\text{PtCl}_2\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^-$	3190	628	—	—	41
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	2896	—	—	—	—
$[\text{PtCl}_3\text{NO}_2]^{2-}$	2860	593	—	51	—
<i>цис</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2]^{2-}$	2733	663	—	50	—
<i>транс</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2]^{2-}$	2731	484	57	—	—
$[\text{PtCl}(\text{NO}_2)_3]^{2-}$	2586	533	59	—	—
		761	—	44	—
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	2346	592	55	—	—

^A ХС ЯМР ^{15}N от 1М водного раствора $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$, $\pm 0,5$ м.д.

творе находятся одновременно несколько комплексных форм, при этом даже при отношениях $\text{NO}_2^-/\text{Pt} = 0,5$ и $1,0$ наблюдается одновременное образование *цис*- и *транс*-динитропроизводных. Появление заметных концентраций нитрит-иона, не вступившего в реакцию, происходит при отношении $\text{NO}_2^-/\text{Pt} = 2$. Доля исходного иона $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ по мере добавления NO_2^- убывает, тогда как доля формы $[\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3]^{2-}$ после выхода на псевдоравновесный режим остается постоянной и достаточно большой. Это значит, что скорость ее превращения в динитропроизводные оказывается примерно равной скорости образования их из исходной формы. При старении происходит перераспределение форм, и при $\text{NO}_2^-/\text{Pt} = 3$ через 3 дня преобладает форма $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)_3]^{2-}$.

При введении в систему соляной кислоты процесс начинает идти в обратную сторону с образованием примерно равных концентраций *цис*- и *транс*-изомеров, но при этом в системе уже при отношении $\text{NO}_2^-/\text{Pt} = 2$ генерируется достаточное количество окислителя ($\text{HNO}_2 + \text{HCl}$), который быстро окисляет платину(II) в платину(IV), и дальнейшее изучение процесса замещения в чистом виде становится невозможным. Действие окислителя приводит к образованию *цис*- $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_5]^{2-}$, данные ЯМР которых (см. табл. 36) близки к данным [138], что косвенно свидетельствует о большей скорости замещения на координате $\text{NO}_2-\text{Pt}-\text{NO}_2$ в обратном процессе и преимущественном образовании *цис*-изомеров.

Процессы замещения лигандов в комплексах Pt(II) описаны во многих работах [135, 137, 138, 142]. На рис. 30 показан спектр ЯМР ^{195}Pt раствора Na_2PtCl_4 при добавлении двух эквивалентов нитрита, в котором одновременно присутствуют линии всех комплексов $[\text{PtCl}_n(\text{NO}_2)_{4-n}]^{2-}$.

Параметры ЯМР наблюдаемых комплексов приведены в табл. 36. Линии ЯМР ^{15}N состоят из синглета и наложенного дублета от расщепления на ядре ^{195}Pt с $^1J(^{195}\text{Pt}-^{15}\text{N})$ для атомов N на данной координате, при этом высота линий дублета в 4 раза меньше синглета.

Полученные данные хорошо согласуются со спектрами некоторых индивидуальных комплексных форм Pt(II) и данными [11, 138]. Заметим, что в табл. 36 указаны средние величины $\delta^{195}\text{Pt}$ в спектрах с разными количествами добавленного нитрита.

Данные ЯМР ^{195}Pt при замещении аква-иона Pt(II) различными анионами приведены в табл. 37.

Большое количество работ посвящено изучению фосфиновых комплексов Pt(II). Этому способствовала высокая чувствительность ЯМР ^{31}P . Работы начались до обнаружения резонанса на ядре ^{195}Pt , где определяли величину $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$, затем методом двойного резонанса

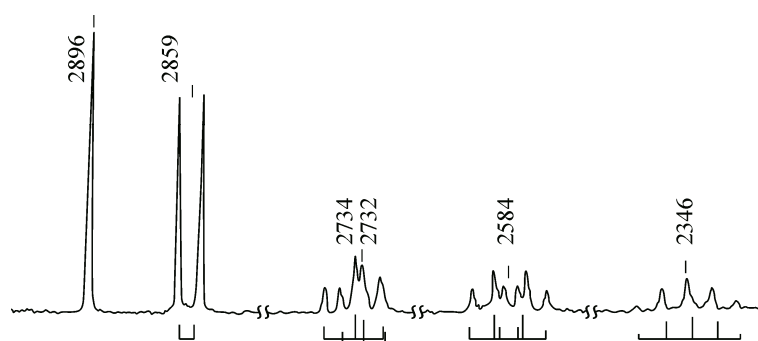


Рис. 30. Спектр ЯМР ^{195}Pt раствора Na_2PtCl_4 после добавления к нему $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ в соотношении $\text{Pt}:\text{NO}_2^- = 1:2$ [11]

Т а б л и ц а 37

Химические сдвиги ЯМР ^{195}Pt при замещении $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (по данным [144])

Анион L	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д., в комплексах $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}\text{L}_n]^{2+}$				Анион L	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д., в комплексах $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}\text{L}_n]^{2+}$			
	моно	цис / транс	цис	тетрацис		моно	цис / транс	цис	тетрацис
NO_3^-	4497	4464 / 4462	4425	—	CH_3COO^-	4501	—	—	—
SO_4^{2-}	4595	4654 / 4685	—	—	Cl^-	4169	3705 / 3875	3331	2889
H_2PO_4^-	4666	4788 / 4813	4947	5125					

Т а б л и ц а 38

Данные спектров ЯМР (^{195}Pt , ^{14}N) ацетамидатных комплексов платины [152]

Соединение ^A , условия ^B	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д. (W, Гц)	$\delta^{14}\text{N}$, м.д. (W, Гц)		Координата ^C
		Асам	En	
I	2336 (570)	-262 (560)		$(\text{Асам})_m \underline{\text{N}}-\text{Pt}-\text{O}(\text{Асам})_m$
$\text{H}_2\text{O} : \text{ДМСО} = 1:1$ $T = 323 \text{ K}$		-280 (3500)		$(\text{Асам})_m \underline{\text{N}}-\text{Pt}-\text{N}(\text{Асам})_m$
II	3891 (1000)	-263		$(\text{Асам})_k \underline{\text{N}}-\text{Pt}-\text{O}(\text{Асам})_m$
H_2O $T = 323 \text{ K}$		-279 (460)		$(\text{En})_m \underline{\text{N}}-\text{Pt}-\text{N}(\text{En})$
			-349	$(\text{En}) \underline{\text{N}}-\text{Pt}-\text{O}(\text{Асам})_m$
			-366 (490)	$(\text{En}) \underline{\text{N}}-\text{Pt}-\text{N}(\text{Асам})_m$
			-384 (320)	$(\text{En}) \underline{\text{N}}-\text{Pt}-\text{Pt}$

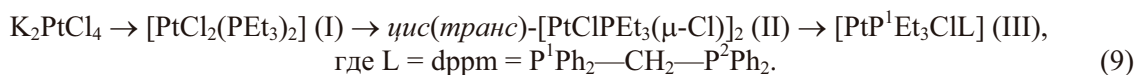
^A I — $[\text{PyPt}^{\text{III}}(\mu\text{-Асам})_4\text{Pt}^{\text{III}}\text{Py}]\text{Cl}_2$ схема (4); II — $[\text{En}(\text{Асам})\text{Pt}^{\text{III}}(\mu\text{-Асам})_2\text{Pt}^{\text{III}}(\text{Асам})\text{En}]\text{Cl}_2$ схема (5).

^B Растворитель, температура измерения.

^C m — мостик (бидентатное связывание), k — концевой (монодентатное связывание).

$^{31}\text{P}\{^{195}\text{Pt}\}$ стали определять и $\delta^{195}\text{Pt}$. Данные о некоторых константах ССВ $^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}$, $^{191,193}\text{Ir}-^{31}\text{P}$, $^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$ приведены в обзоре [154].

Ряд ХС ^{195}Pt при замещении лигандов $\text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{SCN}^- > \text{CN}^- > \text{I}^-$ отличается от спектрохимического и близок к нефелоксетическому ряду (см. табл. 36). В работе [156] показано превращение комплексов в растворителе CH_2Cl_2 . Данные ЯМР комплексов приведены в табл. 40.



Химические сдвиги ^1H ЯМР для H^- в гидридных комплексах лежат в высоком поле от ТМС [100]. Положение ХС было подтверждено квантово-механическими расчетами.

Платина образует комплексы с лигандом SnCl_3^- [157–159]. В табл. 41 приведены данные комплексов, образующихся в системе $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{PtCl}_4]-\text{SnCl}_3^-$.

Константы ССВ $^1J(^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn})$ коррелируют с расстоянием $^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn}$ [160].

Подробно исследованы карбонильные комплексы Pt(II), Pt(I) и Pt(0). Диапазон ХС ^{195}Pt в таких комплексах $-200 \div 640$ м.д., ХС ЯМР ^{13}C около 160 м.д. и $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) \approx 2000$ Гц почти не меняются при взаимном замещении галогенид-ионов, а $^1J(^{195}\text{Pt}-^{195}\text{Pt}) \approx 5000$ Гц указывает на прямую связь между атомами металла.

Изучены димеры Pt(I) $[\text{Pt}_2\text{X}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ [161]. Исследование процессов замещения галогенид-ионов в комплексах $[\text{Pt}_2\text{X}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) показало возможность произвольного взаимного

Т а б л и ц а 39

Данные ЯМР ^{195}Pt и ^1H растворов комплексов транс- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{HL}]$ в ацетоне^A при комнатной температуре [155]

L	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д.	$\delta^{31}\text{P}$, м.д.	$\delta^1\text{H}$, м.д.	$^1J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$, Гц	$^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$, Гц
NO_3^-	-2	27,0	-23,0	1330	2780
NO_2^-	-62	31,7	-19,4	1970	2800
Cl^-	-140	30,2	-16,7	1270	2720
SCN^-	-251	33,3	-13,0	1220	2650
Br^-	-252	32,7	-15,5	1340	2600
CN^-	-410	33,6	-2,4	790	2560
I^-	-495	33,8	—	1390	2660

^A ХС приведены от $\Xi = 21,4$ МГц (^{195}Pt), 85 % H_3PO_4 (^{31}P) и ТМС (^1H).

Т а б л и ц а 40

Данные ЯМР ^{31}P , ^{195}Pt комплексов в реакции (9) [156]

Комплекс	$\delta^{31}\text{P}$, м.д.	$J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$, Гц	$J(^{31}\text{P}^1-^{31}\text{P}^2)$, Гц	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д.
I, цис-	9,8	3509	—	44
I, транс-	11,4	2400	—	597
II	11,4	3834	—	278
III, $\text{P}^1\text{P}^2(\text{транс-}\text{P}^1)\delta\text{P}^2(\text{цис-}\text{P}^1)$	18,2, -48,7, -49,6	2233, 1868, 3043	$J(\text{P}^1-\text{P}^2_{\text{транс}})$ 395; $J(\text{P}^1-\text{P}^2_{\text{цис}})$ 2; $J(\text{P}^2_{\text{транс}}-\text{P}^2_{\text{цис}})$ 265	

Данные ЯМР трихлорстаннильных комплексов Pt(II) [159]

Комплекс	$\delta^{119}\text{Sn}$, м.д. ^A	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д.	$^1J(^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn})$, Гц	Примечания
$[\text{PtCl}_3(\text{SnCl}_3)]^{2-}$	-596	1762	33165	H ₂ O
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	-383	301	27966	H ₂ O
$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3\text{Cl}]^{2-}$	-228(B)	-331	24236	H ₂ O
	-78(A)		21448	H ₂ O
$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4]^{2-}$	-20	-1119	19421	H ₂ O
$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$	-128	-1398	16015	H ₂ O
$[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_4]^{3-}$ ^B	-114	-1328	18737	Me ₂ CO
$[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]^{3-}$ ^C	-122	-900	4488	CD ₂ Cl ₂
$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_4]^{2-}$	-454	936	29200	

Спектрометр WM-250 Bruker. (A),(B) — изотопомеры ¹¹⁹Sn в Pt(SnCl₃)₃Cl.

^A От SnMe₄.

^B $\delta^1\text{H} = -15,3$ м.д., $^1J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}) = 692$ Гц, 293 К.

^C $\delta^1\text{H} = -12,6$ м.д., $^1J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}) = 1326$ Гц, 173 К.

замещения лигандов X; предложены механизмы реакций замещения. Данные ЯМР приведены в табл. 42.

Обратимые превращения карбонильных комплексов платины под действием кислот и оснований в водно-ацетоновых растворах описаны в работах [162, 163]. Спектр ЯМР ¹⁹⁵Pt девятиядерного кластера $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_3^{2-}$ состоит из двух мультиплетов, представляющих набор линий от разных изотопомеров с $\delta = -89$ и 494 м.д. В растворе в ТГФ Li-, K- и Na-солей $[\text{Pt}_n(\text{CO})_{2n}]^{2-}$ наблюдались синглеты для $n = 3$ с $\delta = 32,5$ м.д. и $\delta = -48$ м.д. для $n = 6$ [164].

Смешанные гетерометаллические кластеры с расположением атомов металлов по вершинам октаэдра описаны в работе [165]. Для раствора $[\text{NEt}_4][\text{Rh}_5\text{Pt}(\text{CO})_{15}]$ в тетрагидрофуране при 296 К $\delta(^{195}\text{Pt}) = 32$ м.д., $^1J(^{195}\text{Pt}-^{103}\text{Rh}) = 24$ Гц и $^2J(^{195}\text{Pt}-^{103}\text{Rh}) = 72$ Гц [165].

Состояние платины в нитратных растворах показано в работах [166, 167]. Выводы работ противоречивы, однако предположено, что в растворах Pt(IV) существует в виде олигомеров разной ядерности и мостиками в виде гидроксогрупп или атомов кислорода. Сведения о распределении платины между различными химическими формами отсутствуют.

В работе [168] использовали растворы, полученные добавлением к концентрированной H^{14,15}NO₃ кислоты H₂[Pt(OH)₆] с дальнейшим упариванием (338 К, 115 мин). Брутто-состав и плотность раствора были Pt 16,06 % (масс.), C_{Pt} = 1,33; C_{HNO₃} = 10,93; C_{H¹⁴NO₃} = 5,89; C_{H¹⁵NO₃} = 5,04; C_{H₂O} = 29,2 М и 1,62 г/см³ при 20 °С, а мольное отношение Pt:HNO₃:H₂O = 1:8:22. Перед съемкой спектров ЯМР растворы выдерживали при комнатной температуре 14 суток после их приготовления. Спектр ЯМР ¹⁹⁵Pt показан на рис. 31.

Т а б л и ц а 42

Параметры ЯМР димерных комплексов
[Pt₂X₄(CO)₂]²⁻ (X = Cl, Br) [161]

Параметр ЯМР	[Pt ₂ Cl ₄ (CO) ₂] ²⁻	[Pt ₂ Br ₄ (CO) ₂] ²⁻
$\delta^{13}\text{C}$, м.д.	159	160
$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д.	371	192
$^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$, Гц	2000 ± 2	2007 ± 2
$^2J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$, Гц	48 ± 2	48 ± 2
$^1J(^{195}\text{Pt}-^{195}\text{Pt})$, Гц	5250 ± 50	4770 ± 50

В спектре ЯМР ¹⁵N наблюдали линию HNO₃ с ХС -20 м.д. (W = 6 Гц) и более широкую линию в сильном поле, состоящую из двух компонент с соотношением интенсивностей ≈ 1,3:1 и параметрами $\delta = -22,4$ м.д. (W = 34 Гц) и $\delta = -23,1$ м.д. (W = 41 Гц). Это соответствует двум состояниям нитрат-иона в комплексах — концевому и мостиковому лигандам. Среднее координационное число

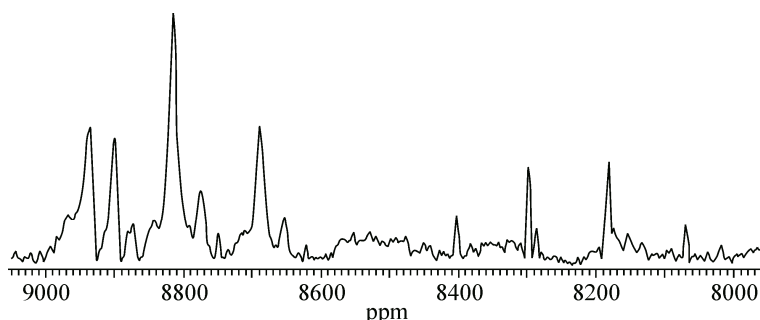


Рис. 31. Спектр ЯМР ^{195}Pt раствора нитрата платины, $C_{\text{Pt}} = 1,33 \text{ M}$, $C_{\text{HNO}_3} = 10,93 \text{ M}$, $^{14}\text{N}:^{15}\text{N} = 1:1,17$, $T = 295 \text{ K}$ [168]

платины по нитрат-иону $n = 1,30$. Это значит, что координационная сфера комплексов содержит всего 1—2 нитрат-иона. Наличие 21 линии в ^{195}Pt спектре (см. рис. 31) и большое различие в их ширине не позволяет интерпретировать систему в рамках образования только мооядерных нитратных комплексов Pt(IV). Это предположение подтверждается и наличием двух форм нитрата. Предположительное отнесение мооядерных форм с учетом стабильности гидроксила в комплексах Pt(IV) представлено в табл. 43.

Все линии мооядерных комплексов находятся в слабом поле относительно линии комплекса $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ ($\delta = 7823 \text{ м.д.}$) [167] и расположены в двух диапазонах 7900÷8400 и 8600÷9000 м.д. Ширина линий первого диапазона $\approx 650 \text{ Гц}$, тогда как второго от 880 до 2150 Гц.

Исходя из общей закономерности смещения ХС центрального атома при образовании мооядерных комплексов следует ожидать, что линии мооядерных комплексов будут находиться в сильном поле относительно линии гипотетического аква-иона Pt(IV) [53, 169], тогда как линии полиядерных — в слабом поле [116]. На этом основании можно предполагать, что для гипотетического гексааква-иона Pt(IV) ХС ^{195}Pt $\delta \approx 8500 \text{ м.д.}$ Большое число полиядерных форм предполагает, кроме димеров, и формы большей ядерности: тримеров, тетрамеров и, возможно, гексамеров. Димер представляет собой два октаэдра, сшитых по ребру мостиковыми лигандами OH^- и NO_3^- , аналогично димерам Rh(III) в концентрированных растворах нитрата родия(III) [82].

Большая чувствительность ХС ^{195}Pt позволяет наблюдать изомеры и изотопомеры комплексов. Различие между изомерами в хлоробромидных комплексах как Pt(II), так и Pt(IV) невелико; подобная картина наблюдается и в комплексах $[\text{RhCl}_x\text{Br}_{6-x}]^{3-}$ [87]. Заметим, что отнесение линий ЯМР этих комплексов платины сделано в предположении статистического

Т а б л и ц а 43

Химические сдвиги ЯМР ^{195}Pt для мономерных нитратных комплексов Pt(IV) [168]

Комплекс	$\delta^{195}\text{Pt}$, м.д. ^А (W, Гц)	Интенсивность, %
$[\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^-$	8020 (180)	0,5
$\text{Pt}(\text{OH})_3(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2^0$	8070 (450)	1,0
$[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	8183 (360)	5,6; 2,0; 1,5
$[\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	8299 (220)	2,6; 1,0
$[\text{Pt}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	8403 (210)	1,5

Спектрометр AVANCE-400 Bruker.

^А От $\Xi = 21,4 \text{ МГц}$.

распределения форм. В комплексах $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2]^{2-}$ различие между *цис*- и *транс*-изомерами мало и разрешается только на высокополевых спектрометрах.

В ряде комплексов Pt(II) наблюдается корреляция $\delta \sim (\Delta E)^{-1}$ [78], подтверждающая преобладающее влияние парамагнитного вклада и фактора ΔE в этом вкладе (формула (2)); экстраполяция к $\Delta E \rightarrow \infty$ ($\sigma^p \rightarrow 0$) дает диамагнитное экранирование Pt(II) около 5900 м.д. Однако при замещении галогенами наблюдается противоположный ход зависимости $\delta \sim (\Delta E)^{-1}$, как в комплексах Rh(III) [8], что показывает преобладание влияния других факторов в парамагнитном вкладе.

Имеется много данных о константах ССВ с платиной; в гидридах $^1J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}) = 700 \div 1300$ Гц, причем величина констант согласуется с *транс*-влиянием лигандов [155, 170]; в комплексах со связанным углеродом $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ 2000 Гц [171]. Для N-связанных NC, NCS- $^1J(^{195}\text{Pt}-^{14}\text{N}) = 250 \div 500$ Гц [172]. Величина констант ССВ ^{195}Pt с азотом и фосфором зависит от состояния окисления платины и *транс*-влияния лигандов [11, 138, 142, 148]. По константам можно различать изомеры комплексов Pt(II) — *цис*-изомеры имеют большие константы, чем *транс*-изомеры [173] (для ^{15}N $J_{\text{цис}}/J_{\text{транс}} = 1,2$, для ^{31}P $J_{\text{цис}}/J_{\text{транс}} = 1,4$) [174]. Необычное взаимное влияние лигандов, приводящее к изменению знака КССВ, обнаружено в комплексах с SeMe_2 и TeMe_2 . В биядерных комплексах платины наблюдались необычно большие величины $J(^{195}\text{Pt}-^{195}\text{Pt})$ до 9 кГц [145].

Обогащение изотопом ^{15}N позволило обнаружить изомерию в комплексе $[\text{Pt}(\text{CNS})_4]^{2-}$ (N—S-изомеризация). Кроме наблюдаемого в твердом состоянии иона $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$, после старения раствора наблюдались ионы $[\text{Pt}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NCS})(\text{SCN})_3]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{NCS})_2(\text{SCN})_2]^{2-}$, которые однозначно отнесены по мультиплетности сигнала ЯМР ^{195}Pt [175]. Необычно большие величины $^1J(^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn})$ получены в комплексах с лигандом SnCl_3^- (20—30 кГц) [99, 175].

Данные ЯМР ^{195}Pt (ХС и константы ССВ) активно используются для изучения структуры и взаимного влияния лигандов и химических реакций комплексов платины [141, 173].

Гидролиз $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ изучен при $C_{\text{Pt}} 0,05$ М и добавлении 1М NaOH [176].

ПРОБЛЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Отработанное ядерное топливо (ОЯТ) по содержанию платиновых металлов рассматривается экспертами как альтернативный источник этих технически важных металлов, причем в качестве сырья ОЯТ богаче, чем сульфидные медно-никелевые руды, которые являются основным первичным источником платиновых металлов [177].

ОЯТ содержит три платиновых металла (рутений, родий, палладий), которые являются продуктами деления. После растворения ОЯТ по технологии пурекс-процесса [177] в 7—10 М азотной кислоте осколочные платиноиды распределяются между водной фазой и твердыми высокоактивными нерастворимыми остатками в соотношении ~2:1. Поскольку азотнокислые среды не используются в аффинажной практике платиновых металлов, систематические исследования в этой области ранее не проводились.

Прямое применение метода ЯМР для исследования состояния платиновых металлов в водно-хвостовых растворах пурекс-процесса невозможно из-за чрезвычайно низких концентраций. На модельных системах можно получить информацию по составу макрокомпонентов нитратно-нитритной системы, а также некоторые сведения по химии платиновых металлов, способствующие разработке методов концентрирования и выделения целевых продуктов.

Рутений. Радиорутений является одним из микрокомпонентов в растворах переработки ОЯТ. Он состоит из стабильных изотопов и примеси радиоактивных сравнительно короткоживущих изотопов ^{103}Ru ($\tau_{1/2} = 40$ сут.) и ^{106}Ru ($\tau_{1/2} = 368$ сут.). В зависимости от типа реактора, режима горения топлива и времени его хранения в литературе указываются концентрации Ru от 0,7 до 29 г/л жидких отходов, причем доля неактивного рутения в азотнокислых растворах ОЯТ гораздо больше, чем доля нестабильных изотопов. Поиски путей выделения рутения из

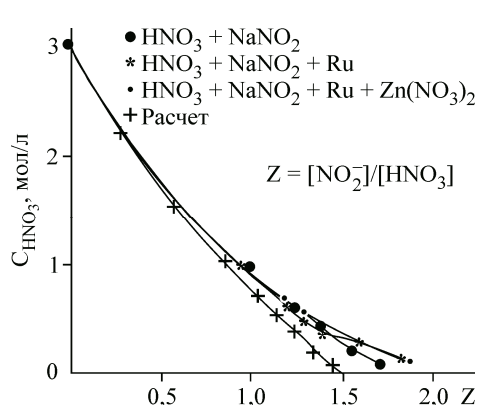


Рис. 32. Зависимость остаточной концентрации HNO_3 от добавленного нитрита [178]

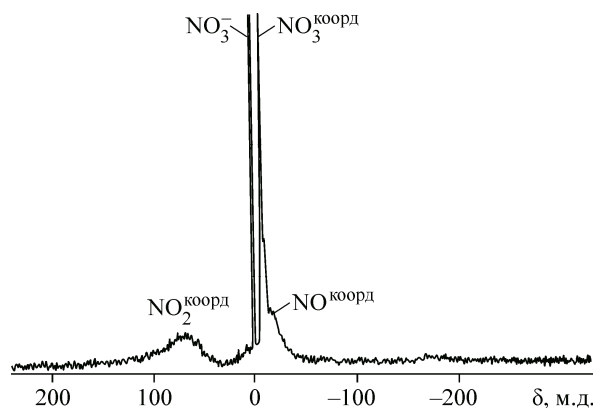


Рис. 33. Спектр ЯМР ^{14}N исходного раствора (А). Видна линия или набор линий в области 70 м.д. (в ЯМР ^{14}N не разрешаются), линия нитрата (0 м.д.), линия $\text{NO}_3^{\text{коорд}}$ (-10 м.д.) и линия NO^{C} (-20 м.д.) [178]

таких растворов активизировали работы по изучению состояния и химического поведения рутения в растворах азотной кислоты.

Подавляющая часть рутения в азотнокислых растворах переработки ОЯТ находится в виде нитрозокомплексов, содержащих устойчивую группировку $(\text{RuNO})^{3+}$. Остальными лигандами, дополняющими координацию рутения до октаэдрической, являются нитрат-, нитрит-, гидроксид-ионы, а также молекулы воды. Количественные соотношения различных нитрозокомплексов рутения в реальных и модельных азотнокислых растворах ОЯТ зависят от многих факторов, таких как кислотность, содержание нитрат-иона и азотистой кислоты, температуры, предыстории раствора и т.д.

Для выяснения состояния рутения в растворах ОЯТ были приготовлены и изучены растворы, моделирующие состояние рутения в нитратно-нитритной среде [63, 178].

При добавлении нитрита натрия к HNO_3 нитрит разлагается по уравнению:



На рис. 32 показаны результаты изменения кислотности в системе при наличии в растворе рутения и без него. Видно, что полученные кривые отклоняются от расчетной по мере снижения концентрации кислоты. Это связано, по-видимому, с частичным окислением выделяющегося NO кислородом воздуха, по суммарному уравнению с частичным возвращением в систему азотной кислоты



Исходный для нитрования раствор рутения в азотной кислоте готовили растворением $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 12М HNO_3 (раствор 1) [178]. К раствору 1 добавили обогащенную по изотопу ^{17}O воду до 5-кратного обогащения раствора относительно природного содержания (раствор А) (рис. 33).

Аналогично было приготовлено шесть растворов с $[\text{H}^+]$ 2,7 М (А), 1,5 М (В), 0,06 М (С); раствор (D) получен выдерживанием раствора (С) 25 сут. при комнатной температуре ($[\text{H}^+]$ 0,2 М); раствор (E) — добавлением к раствору (D) порции нитрита ($[\text{H}^+]$ 0,12 М) с последующей регистрацией спектров ЯМР. К раствору (А) добавляли частями твердый $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ при 295 К и при последующем нагреве (353 К, 30 мин) в закрытой системе (раствор В). После снятия спектров ЯМР в раствор (В) добавили порцию $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ и прогрели аналогично раствору (В) (раствор С). Результаты приведены в табл. 44, некоторые спектры — на рис. 32—38.

В растворе (А) присутствует координированный нитрат (рис. 34, ЯМР ^{17}O линия 439 м.д., два атома O) в составе димера (схема 12). Эта форма рутения в растворе не одна, поскольку среди слабых линий ЯМР ^{15}N есть нитрит на координатах $\text{O}_2\text{N}-\text{Ru}-\text{NO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Ru}-\text{NO}_2$.

Данные спектров ЯМР разных ядер растворов В—F

Раствор (C_{H^+} , M)	B(2,7)	C(1,5)	D(0,06)	E(0,2)	F(0,12)	Отнесение
Ядро (T, K)	δ , м.д.*					
^{15}N (300)		202,4	203,4; 203	203,1		ONO^C
	64,1(1)	196,5*	93,3(8)	65,3(1,2)	64,1(1)	NO_2^C
	63,4(1)	64,0(1)	90,7(4)	62,9(1,4)	63,6(1)	NO_2^C
	60(1,4)	63,5(1)	84,7(1)		61,3(1,8)	NO_2^C
		60,3(1)	84,4(1)			NO_2^C
	0,9		1,4	1,5	0	NO_3^-
	-9,89(1,2)	0,8		-9,4(1)	-10,9(1,1)	NO_3^{-C}
	-9,9(0,8)					
^{14}N (300)	201					ONO^C, HNO_3
	-20	-17	-16, -31	-19, -23	-20	NO^{+C}
^{17}O (323)**	684	684	683	681	682	NO_2^C
	410	409	408,	409	410	NO_3^-
			376,			NO^{+C}
	19	19	33			NO^C
	-1	-5		-4	-5,6	H_2O
	-71	-72	-8	-71	-71	H_2O^C
^{99}Ru (323), δ/W **	3950/1600	3953/2000		3937/1800		A
			3425/650			B
			3580/1000			Г
					6674 (3400)	Д
					5716 (2000)	Е

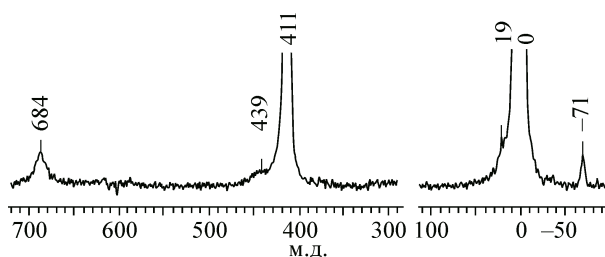
* δ , м.д. (относительная интенсивность линий), ХС слабых линий опущены; W — ширина линий, Гц.

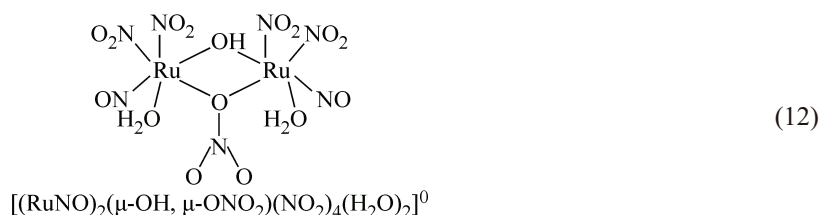
** ХС δ ^{17}O и δ ^{99}Ru даны с точностью до целых.

Исходя из ширины линии ЯМР ^{99}Ru наблюдаемого комплекса, комплексы большей ядерности вряд ли будут наблюдаться в ЯМР ^{99}Ru ; это значит, что часть рутения может не проявляться в ЯМР ^{99}Ru , в то время как азотные и кислородные лиганды этих комплексов обнаруживаются в ЯМР ^{15}N и ^{17}O .

На рис. 35 представлен спектр ЯМР ^{15}N раствора (C). В области ≈ 200 м.д. виден набор из четырех линий. Это значит, что наблюдается как минимум три нитритолиганда ($ONO-$), присоединенные к рутению. Линия $-9,9$ м.д. означает наличие в комплексе координированного NO_3^C [14]. В спектре нет линии NO^C , которая наблюдается в спектре ЯМР ^{14}N .

В спектре ЯМР ^{17}O этого раствора (см. рис. 38) видны линии координированного NO_2^- (684 м.д.), азотной кислоты (409 м.д.), NO^C (19 м.д.), воды на координате $H_2O-Ru-NO_2$ (-72 м.д.) [61]. Учитывая большую ширину линии ЯМР ^{99}Ru , наблюдаемую форму можно отнести к димеру (13).

Рис. 34. Спектр ЯМР ^{17}O образца (B)



Такое отнесение основано на стабильности двойного мостика ($\mu-OH$, $\mu-ONO_2$) [61, 63], стабильности координаты $OH-Ru-NO$, соотношении линий ЯМР в спектрах ЯМР ^{15}N и ^{17}O . Двойная линия 63,5 и 64 м.д. в спектре ЯМР ^{15}N (см. рис. 35) означает, по-видимому, *цис*- и *транс*-расположение координаты $H_2O-Ru-NO_2$ в димерах.

Мостиками в этом случае будет ($\mu-OH$)₂, чему способствует низкая концентрация HNO_3 . В таком комплексе все линии NO_2 находят логичное отнесение, при этом линия 210 м.д. должна относиться к азотистой кислоте. ХС димера (13) должен быть близким к химическому сдвигу $[RuNOOH(NO_2)_4]^{2-}$.

В спектре ЯМР ^{15}N образца (D) (см. рис. 38) наблюдали линии HNO_2 и/или линию нитрито-лиганда (в области 200 м.д.); линии в области 93—84 м.д. относятся к координате $O_2N-Ru-NO_2$. В ЯМР ^{99}Ru (рис. 39) наблюдали линию 3425 м.д.; в спектре ЯМР ^{17}O отсутствует линия координированной воды, а в спектре ЯМР ^{15}N нет линии координированного нитрата. Ширина линии ЯМР ^{99}Ru меньше, чем у димера (4) и (8), однако гораздо больше, чем у мономеров (см. табл. 44). Это указывает на то, что это — димерный комплекс.

После выдерживания раствора (D) 25 дней при 295 К в закрытой системе (образец E) кислотность раствора увеличилась, и соответственно спектры ЯМР изменились. В спектре ЯМР ^{15}N появились две линии NO^C .

Родий. Радиородий состоит из стабильного изотопа ^{103}Rh (>99 %) и примеси радиоактивных сравнительно короткоживущих изотопов ^{102}Rh и ^{102m}Rh . Он становится практически неактивным после выдержки 25 лет.

Для родия пока не найдено приемлемых способов извлечения из азотнокислых растворов. Немногочисленные работы [179—181], на базе которых велись поиски, опубликованные в [182, 183], постулировали, что в азотнокислых средах родий существует в форме аква-иона родия(III) или нитратных комплексов.

Как показали исследования с применением метода ЯМР [82, 84], в разбавленных

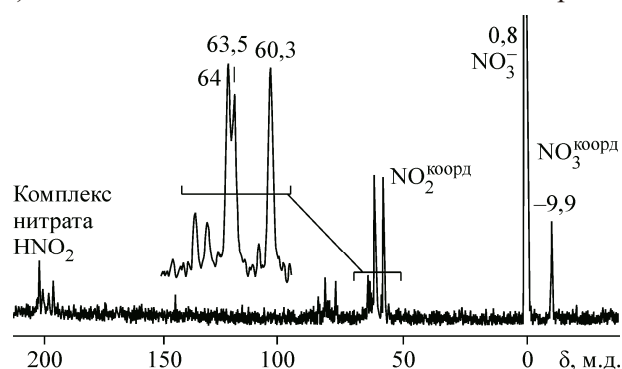


Рис. 35. Спектр ЯМР ^{15}N раствора (C)

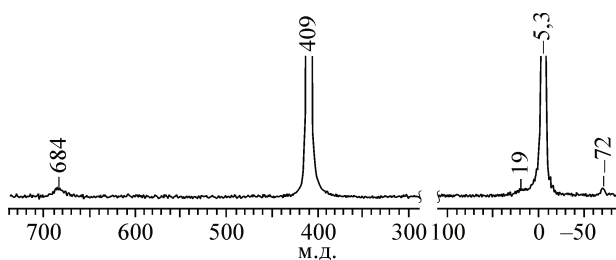


Рис. 36. Спектр ЯМР ^{17}O раствора (C)

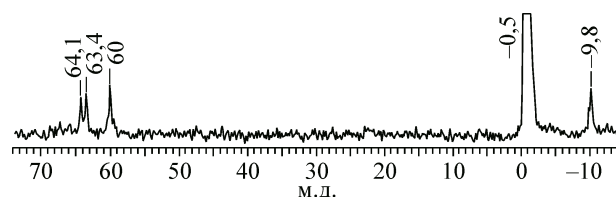
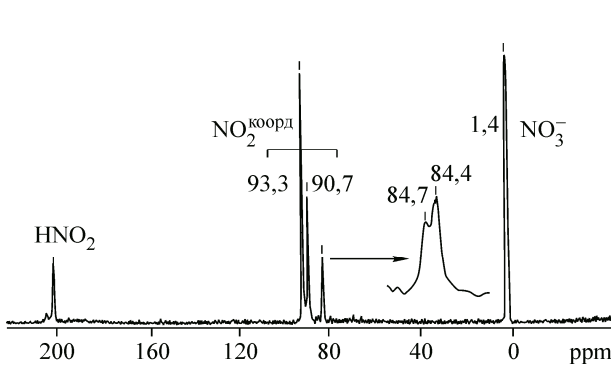
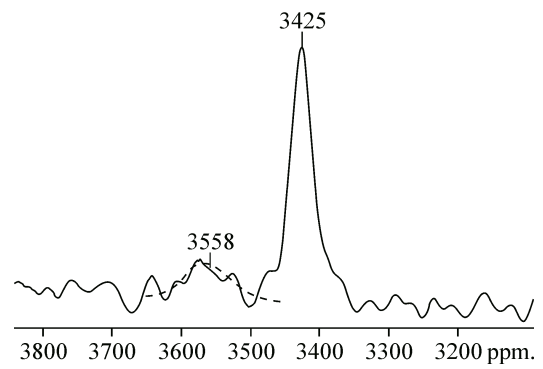
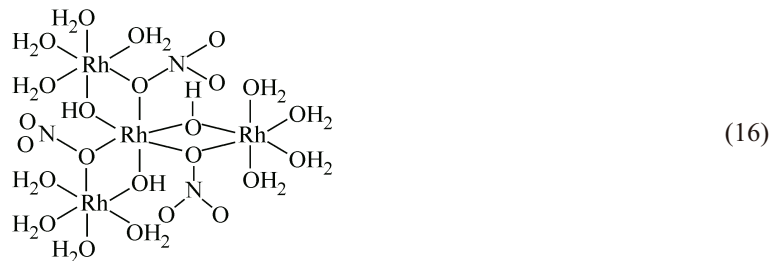
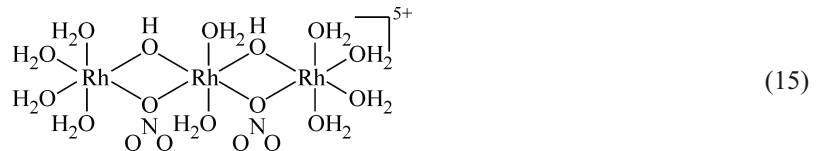


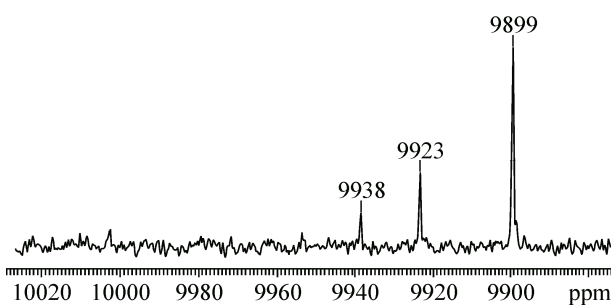
Рис. 37. Спектр ЯМР ^{15}N образца (B)

Рис. 38. Спектр ЯМР ^{15}N раствора (D)Рис. 39. Спектр ЯМР ^{99}Ru раствора (D)

растворах HNO_3 родий на 90 % существует в виде простейших олигомеров состава $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH}, \text{NO}_3)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ (14) и $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rh}(\mu\text{-OH}, \text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Rh}(\mu\text{-OH}, \text{NO}_3)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4]^{5+}$ (15). Первый наблюдается по линии ЯМР ^{103}Rh (рис. 40) с ХС 9899 м.д., второй — по линиям 9923 и 9938 м.д. с отношением интенсивностей 2:1. Положение этих линий сильно (до 30 м.д.) зависит от ионного фона раствора. В спектрах ЯМР ^{17}O (рис. 41) координированная вода $\text{H}_2\text{O}^{\text{C}}$ представлена широкой линией с ХС $-134 \div -139$ м.д.; по ЯМР ^{15}N наблюдались линии с ХС = $-7,6$ и $-8,1$ м.д. от мостикового нитрат-иона. При большей концентрации образуются тетрамеры (16), однако возможно и альтернативное отнесение линий в спектрах.



Для комплексов родия(III) в растворах обмен лигандов NO_3^- и H_2O оказался необычно бы-



стрым [182]. Из кинетики изотопного обмена ^{16}O — ^{17}O координированной воды и ^{14}N — ^{15}N нитрат-иона следует, что их скорости обмена близки и время полуобмена порядка 10 мин (рис. 42). Такой быстрый обмен координационной воды является, по-видимому, результа-

Рис. 40. Спектр ЯМР ^{103}Rh азотнокислого раствора родия

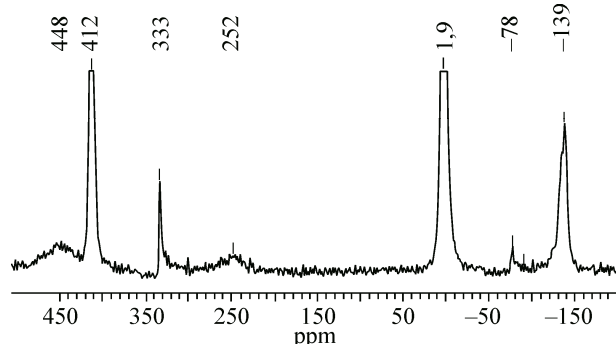


Рис. 41. Спектр ЯМР ^{17}O раствора (спектр ЯМР ^{103}Rh для этого образца приведен на рис. 42)

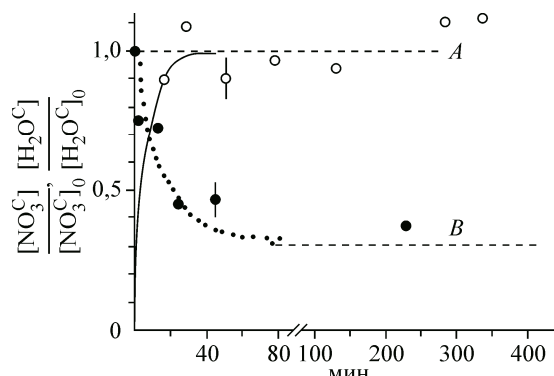


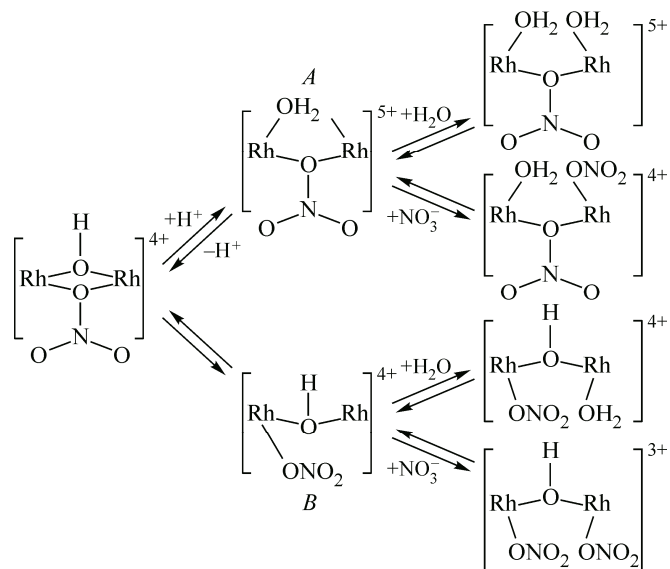
Рис. 42. Кинетика обмена координированным нитратом и координированной водой по данным ЯМР ^{15}N (A) и ^{17}O (B) [182]

том лабильности лиганда NO_3^- , поскольку скорость обмена молекулами воды аква-иона с водой растворителя на порядки ниже. Полученная константа скорости обмена, $2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ при 297 К, необычно велика для реакций обмена и замещения лигандов в моноядерных комплексах родия(III), как и скорость обмена терминальных молекул воды с водой растворителя ($\sim 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) [82]. Так, скорость обмена воды в моноядерных ионах гексааквародия ($2,8 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}$) [182] и аквапентаамминродия(III) ($1,05 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$) [183] на порядки ниже, что указывает на различные механизмы обмена.

Наблюдаемые быстрые превращения могут быть объяснены существованием в растворе локальных равновесий, описываемых следующей схемой (рис. 43). Формы A и B по сути являются интермедиатами, присутствующими в стационарном состоянии в постоянной, сравнительно низкой концентрации. Определяющим является равновесие между формами с двойным мостиком ($\mu\text{-OH}$, $\mu\text{-ONO}_2$) и формами с одинарным мостиком ($\mu\text{-OH}$) и ($\mu\text{-ONO}_2$).

При повышении концентрации HNO_3 расщепляются только мостики ($\mu\text{-OH}$), а ($\mu\text{-ONO}_2$) стабилизируются, тогда как при разбавлении водой стабилизируются мостики ($\mu\text{-OH}$), а мостики ($\mu\text{-ONO}_2$) расщепляются. Но даже при понижении равновесных концентраций $[\text{H}^+]$ и $[\text{NO}_3^-]$ более чем на два порядка (от $[\text{H}^+] = 2,9 \text{ M}$, $[\text{NO}_3^-] = 4,4 \text{ M}$) не обнаруживаются олигомеры с мостиком ($\mu\text{-OH}$) $_2$ [92, 184].

Рис. 43. Схема локальных равновесий в азотнокислых растворах родия(III). Терминальные молекулы воды, не участвующие в процессе, опущены



В квазиравновесном состоянии в системе при любых концентрационных условиях отсутствуют аква-ион родия(III) в измеримой концентрации.

Состояние родия в нитритно-нитратных средах значительно усложняется. Образование нитритных комплексов в кислых растворах сильно зависит от того, проводится ли процесс при доступе кислорода в газовую фазу над раствором или в закрытой системе. В 3М HNO₃ комплексы [Rh(NO₂)₆]³⁻, [Rh(NO₂)₅(H₂O)]²⁻ и *цис*-[Rh(NO₂)₄(H₂O)₂]⁻ при комнатной температуре в открытой системе разрушаются очень быстро. Относительно устойчивой оказывается форма *цис*-[Rh(NO₂)₃(H₂O)₃], стабильная около двух недель. При более длительной выдержке или при нагреве >323 К происходит дальнейший распад с образованием *цис*-[Rh(NO₂)₂(H₂O)₄]⁺. Квазиравновесная концентрация HNO₂ при этом становится <1 · 10⁻³ М, и весь вышедший из внутренней сферы нитрит-ион окисляется в нитрат-ион при доступе воздуха. При повышении кислотности и нагревании в системе образуется не моонитропентааквакомплекс, а олигомеры с мостиком (μ-OH, μ-ONO₂). Полное удаление нитрит-иона возможно только в открытой системе. Необходимость очень жестких условий ($T > 398$ К и $C_{\text{HNO}_3} > 8$ М) для полного разрушения нитрокомплексов родия(III) указывает на их высокую устойчивость.

Если родий в азотнокислом растворе ОЯТ находится как в форме олигомеров, так и моноядерных комплексов, оба типа соединений могут быть подвергнуты нитрованию. Равновесие между этими подсистемами комплексов устанавливается очень медленно и зависит от равновесной концентрации нитрит-иона. Расщепление олигомеров с образованием моноядерных нитроаквакомплексов проходит количественно при высокой концентрации NO₂⁻, которую невозможно получить в сильноокислых растворах ОЯТ, поэтому процесс останавливается на ранних стадиях. Более глубокую стадию нитрования можно получить в закрытых системах, хотя при $C_{\text{H}^+} > 0,2$ М образование формы [Rh(NO₂)₆]³⁻ невозможно по термодинамическим причинам.

Из рассмотренных данных следует, что в азотнокислых растворах практически невозможно перевести родий(III) в единственную форму, на базе которой можно было бы организовать процесс его выделения. Однако установление форм существования родия в растворах ОЯТ является необходимой частью решения поставленной проблемы, определяя возможные пути технологического поиска.

Палладий. Химия палладия в азотнокислых средах достаточно проста и хорошо изучена, разработаны эффективные методы извлечения металла из различных сред [185—192]. Наиболее предпочтительными являются экстракция серосодержащими экстрагентами [190] и электролиз с использованием углеволоконистых электродов.

Проведенный краткий анализ состояния химических исследований по формам существования платиноидов в нитритно-нитратных средах позволяет сделать вывод, что задача извлечения платиновых металлов из ОЯТ реально разрешима. Выделенные осколочные платиновые металлы после предварительного аффинажа могут быть получены с содержанием основного компонента более 99 % [177]. Примеси радиоактивны, поэтому для практического использования их содержание в целевых металлах должно быть понижено на 8—10 порядков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный опыт применения ЯМР показывает эффективность метода для решения проблем химии платиновых металлов. Использование спектрометров с более высокими полями (14—18 Т), чем примененные во всех указанных выше примерах ЯМР-исследований, существенно увеличит возможности исследования комплексов платиновых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sahm W., Schwenk A.* // Z. Naturforsch. – 1974. – **29a**, N 12. – P. 1763.
2. *Brevard C., Granger P.* // J. Chem. Phys. – 1981. – **75**, N 9. – P. 4175.
3. *Gill D.S., Gansow O.A., Bennis F.J., Ott K.C.* // J. Magn. Res. – 1979. – **35**, N 3. – P. 459.
4. *Федотов М.А., Лухолобов В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1984. – № 8. – С. 1917.

5. *Harris R.K., Becker E.D., de Menezes S.M.C., Goodfellow R.J., Granger P.* // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – **73**, N 11. – P. 1795.
6. *Webb G.A.* In: *NMR and the periodic table* / Eds. R.K. Harris, B.E. Mann. – New York: Academic Press, 1978. – P. 49 – 86.
7. *Федотов М.А.* Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. – М.: Физматлит, 2009.
8. *Федотов М.А., Беляев А.В.* // *Координац. химия.* – 1984. – **10**, № 9. – С. 1236.
9. *Федотов М.А., Федотова Е.Н., Голованева И.Ф.* // *Журн. неорган. химии.* – 1997. – **42**, № 6. – С. 1003.
10. *Федотов М.А.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2003. – № 4. – С. 743.
11. *Федотов М.А., Коренев С.В., Беляев А.В.* // *Координац. химия.* – 1990. – **16**, № 9. – С. 1272.
12. *Храненко С.П., Федотов М.А., Беляев А.В., Венедиктов А.Б.* // *Координац. химия.* – 1990. – **16**, № 7. – С. 991.
13. *Венедиктов А.Б., Коренев С.В., Федотов М.А., Беляев А.В.* // *Координац. химия.* – 1990. – **16**, № 10. – С. 1400.
14. *Федотов М.А., Беляев А.В.* // *Координац. химия.* – 1994. – **20**, № 8. – С. 613.
15. *Pidcock A., Richards R.E., Venanzi L.M.* // *J. Chem. Soc. A, Inorganic, Phys. Theor.* – 1966. – P. 1707.
16. *Juranić N.* // *Coord. Chem. Rev.* – 1989. – **96**. – P. 253.
17. *Mann B.E.* In: *NMR and the periodic table* / Eds. R.K. Harris, B.E. Mann. – New York: Academic Press, 1978. – P. 87 – 106.
18. *Mann B.E.* In: *Multinuclear NMR* / Eds. J. Mason. – New York: Springer US, 1987. – P. 293 – 303.
19. *Mann B.E., Taylor B.F.* *¹³C NMR data for organometallic compounds.* – London, UK: Acad. Press, 1981.
20. *Monlien F.J., Helm L., Abou-Hamdan A., Merbach A.E.* // *Inorg. Chem.* – 2002. – **41**, N 7. – P. 1717.
21. *Pesek J.J., Mason W.R.* // *Inorg. Chem.* – 1979. – **18**, N 4. – P. 924.
22. *Agnew N.H., Appleton T.G., Hall J.R.* // *Aust. J. Chem.* – 1982. – **35**, N 5. – P. 881.
23. *Mason J.* In: *Multinuclear NMR* / Eds. J. Mason. – New York: Springer US, 1987. – P. 335 – 367.
24. *Mason J.* // *Chem. Rev.* – 1981. – **81**, N 3. – P. 205.
25. *George Charles Levy, Lichter R.L.* *Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* – New York: John Wiley & Sons Inc, 1979.
26. *Mason J., Larkworthy L.F., Moore E.A.* // *Chem. Rev.* – 2002. – **102**, N 4. – P. 913.
27. *Bramley R., Figgis B.N.N., Nyholm R.S.S.* // *J. Chem. Soc. A, Inorganic, Phys. Theor.* – 1967. – P. 861.
28. *Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Малкова В.И., Федотов М.А.* // *Координац. химия.* – 1999. – **25**, № 9. – С. 696.
29. *Shporer M., Ron G., Loewenstein A., Navon G.* // *Inorg. Chem.* – 1965. – **4**, N 3. – P. 361.
30. *Chew K.F., Derbyshire W., Logan N., Norbury A.H., Sinha A.I.P.* // *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* – 1970. – N 24. – P. 1708.
31. *Böhlend H., Mühle E.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1971. – **379**, N 3. – P. 273.
32. *Крылова Л.Ф., Диканская Л.Д., Федотов М.А.* // *Координац. химия.* – 1994. – **20**, № 1. – С. 57.
33. *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. – М.: Мир, 1981.
34. *Pregosin P.S., Omura H., Venanzi L.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – **95**, N 6. – P. 2047.
35. *Rodger C., Sheppard N., McFarlane C., McFarlane W.* In: *NMR and the periodic table* / Eds. R.K. Harris, B.E. Mann. – New York: Academic Press, 1978. – P. 383 – 420.
36. *Kintzinger J.P.* In: *NMR Basic Principles and Progress* / Eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld. – New York: Springer, 1981. – P. 1 – 64.
37. *Florin A.E., Alei M.* // *J. Chem. Phys.* – 1967. – **47**, N 10. – P. 4268.
38. *Figgis B.N., Kidd R.G., Nyholm R.S.* // *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* – 1962. – **269**, N 1339. – P. 469.
39. *Kidd R.G.G.* // *Can. J. Chem.* – 1967. – **45**, N 6. – P. 605.
40. *Maļ L.A.* // *Latv. Zinat. Akad. Vestis. Kim. ser.* – 1981. – **4**. – P. 402.
41. *Dixon K.R.* In: *Multinuclear NMR* / Eds. J. Mason. – Springer US, 1987. – P. 369 – 402.
42. *Crutchfield M.M., Dungan C.H., Letcher J.H., Mark V., Van Wazer J.R.* In: *Topics in Phosphorus Chemistry.* – New York: Interscience, 1967.
43. *Mason J.* *Multinuclear NMR.* – New York—London: Plenum Press, 1987.
44. *Mavel G.* // *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* – 1974. – **5**. – P. 1.
45. *Purdela D.* // *J. Magn. Res.* – 1971. – **5**, N 1. – P. 23.
46. *Тарасевич А.С., Егоров Ю.П.* // *Теор. экспер. химия.* – 1975. – **2**. – С. 193.
47. *Seel F., Bohnstedt G.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1977. – **435**, N 1. – P. 257.
48. *Беляев А.В., Федотов М.А.* // *Журн. неорган. химии.* – 2008. – **53**. – С. 826.

49. Габуда С.П., Земсков С.В. // Журн. структур. химии. – 1987. – **28**, № 3. – С. 56.
50. Габуда С.П., Земсков С.В. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях. – Новосибирск: Наука, 1976.
51. Шипачев В.А., Земсков С.В., Ткачев С.В. // Координац. химия. – 1980. – **6**, № 8. – С. 1237.
52. Seppelt K., Bartlett N. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1977. – **436**, N 1. – P. 122.
53. Киракосян Г.А. // Координац. химия. – 1993. – **19**, № 7. – С. 507.
54. Gerken M., Dixon D.A., Schrobilgen G.J. // Inorg. Chem. – 2000. – **39**, N 19. – P. 4244.
55. Киракосян Г.А., Тарасов В.П. // Координац. химия. – 1992. – **18**, № 1. – С. 86.
56. Peacock R.D. // J. Chem. Soc. – 1955. – P. 3291.
57. Dykstra R.W., Harrison A.M. // J. Magn. Res. – 1982. – **46**, N 2. – P. 338.
58. Brevard C., Granger P. // Inorg. Chem. – 1983. – **22**, N 3. – P. 532.
59. Федотов М.А., Беляев А.В. // Координац. химия. – 1991. – **17**, № 1. – С. 103.
60. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Воробьев В.А., Алферова Н.И., Ткачев С.В., Байдина И.А. // Журн. неорган. химии. – 2012. – **57**, № 8. – С. 1225.
61. Емельянов В.А., Федотов М.А., Беляев А.В. // Журн. неорган. химии. – 1992. – **37**, № 12. – С. 2717.
62. Емельянов В.А., Беляев А.В., Федотов М.А., Громиллов С.А., Байдина И.А., Алексеев В.И. // Журн. неорган. химии. – 1992. – **37**, № 11. – С. 2515.
63. Емельянов В.А., Федотов М.А., Беляев А.В. // Журн. неорган. химии. – 1993. – **38**, № 2. – С. 1842.
64. Brown P.G.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1960. – **13**, N 1-2. – P. 73.
65. Fletcher J.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – **8**. – P. 277.
66. Simonsen S.H., Mueller M.H. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1965. – **27**, N 2. – P. 309.
67. Бокий Г.Б., Вонг А.-Н., Ходашева Т.С. // Журн. структур. химии. – 1962. – **3**, № 2. – С. 163.
68. Черняев И.И. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. – М.: Наука, 1964.
69. Granger P., Richert T., Elbayed K., Kempgens P., Hirschinger J., Raya J. // Mol. Phys. – 1997. – **92**, N 5. – P. 895.
70. Orellana G., Kirsch-De Mesmaeker A., Turro N.J. // Inorg. Chem. – 1990. – **29**, N 4. – P. 882.
71. Емельянов В.А., Федотов М.А., Беляев А.В., Ткачев С.В. // Журн. неорган. химии. – 2013. – **58**, N 8. – С. 1073.
72. Емельянов В.А., Беляев А.В., Федотов М.А. // Журн. неорган. химии. – 2000. – **45**, N 5. – С. 813.
73. Gaemers S., van Slageren J., O'Connor C.M., Vos J.G., Hage R., Elsevier C.J. // Organometallics. – 1999. – **18**, N 25. – P. 5238.
74. Autschbach J., Zheng S. // Magn. Res. Chem. – 2006. – **44**, N 11. – P. 989.
75. Schwenk A., Zimmermann G. // Phys. Lett. A. – 1968. – **26**, N 6. – P. 258.
76. Constable E.C., Johnson B.F.G., Lewis J., Pain G.N., Taylor M.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1982. – N 13. – P. 754.
77. Christie K.O., Dixon D.A., Mack H.G., Oberhammer H., Pagelot A., Sanders J.C.P., Schrobilgen G.J. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – **115**, N 24. – P. 11279.
78. Kidd R.G., Goodfellow R.J. In: NMR and the periodic table / Eds. R.K. Harris, B.E. Mann. – New York: Academic Press, 1978. – P. 195 – 278.
79. Carlton L. // Annu. Rep. NMR Spectrosc. – 2008. – **63**. – P. 49.
80. Федотов М.А., Шипачев В.А., Левченко Л.М. // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 1. – С. 35.
81. Carr C., Glaser J., Sandström M. // Inorg. Chim. Acta. – 1987. – **131**, N 2. – P. 153.
82. Беляев А.В., Федотов М.А., Храненко С.П., Емельянов В.А. // Координац. химия. – 2001. – **27**, № 12. – С. 907.
83. Федотов М.А. // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 8. – С. 610.
84. Беляев А.В., Федотов М.А., Шагабутдинова С.Н. // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 2. – С. 141.
85. Беляев А.В., Венедиктов А.Б., Федотов М.А., Храненко С.П. // Координац. химия. – 1986. – **12**, № 5. – С. 690.
86. Mann B.E., Spencer C.M. // Inorg. Chim. Acta. – 1982. – **65**. – P. L57.
87. Mann B.E., Spencer C.M. // Inorg. Chim. Acta. – 1983. – **76**. – P. L65.
88. Read M.C., Glaser J., Sandström M. // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 1992. – N 2. – P. 233.
89. Read M.C., Glaser J., Persson I., Sandström M. // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 1994. – N 22. – P. 3243.
90. Spiccia L., Aramini J.M., Crimp S.J., Drljaca A., Lawrenz E.T., Tedesco V., Vogel H.J. // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 1997. – N 23. – P. 4603.
91. Grüninger K.-D., Schwenk A., Mann B.E. // J. Magn. Res. – 1980. – **41**, N 2. – P. 354.
92. Read M.C., Glaser J., Sandström M., Toth I. // Inorg. Chem. – 1992. – **31**, N 20. – P. 4155.
93. Heaton B.T., Jacob C., Moffet S. // J. Organomet. Chem. – 1993. – **462**, N 1-2. – P. 347.

94. *Brown T.H., Green P.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – **92**, N 8. – P. 2359.
95. *Carlton L.* // *Magn. Res. Chem.* – 2004. – **42**, N 9. – P. 760.
96. *Ernsting J.M., Gaemers S., Elsevier C.J.* // *Magn. Res. Chem.* – 2004. – **42**, N 9. – P. 721.
97. *Heaton B.T., Strona L., Martinengo S., Strumolo D., Goodfellow R.J., Sadler I.H.* // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1982. – N 8. – P. 1499.
98. *Mason J.* // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* – 1979. – **22**. – P. 199.
99. *Желиговская Н.Н.* Наука. Трансвлияние в химии координационных соединений. – М.: АН СССР, 1979.
100. *Buckingham A.D., Stephens P.J.* // *J. Chem. Soc.* – 1964. – P. 2747.
101. *Hyde E.M., Kennedy J.D., Shaw B.L., McFarlane W.* // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1977. – N 16. – P. 1571.
102. *Moriyama H., Aoki T., Shinoda S., Saito Y.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1982. – N 3. – P. 369.
103. *Sanger A.R.* // *Can. J. Chem.* – 1984. – **62**, N 4. – P. 822.
104. *Беляев А.В., Федотов М.А., Корсунский В.И., Венедиктов А.Б., Храненко С.П.* // *Координац. химия.* – 1984. – **10**, № 7. – С. 911.
105. *Беляев А.В., Федотов М.А.* // *Координац. химия.* – 1983. – **9**, № 8. – С. 1252.
106. *Беляев А.В., Венедиктов А.Б., Федотов М.А., Храненко С.П.* // *Координац. химия.* – 1985. – **11**, № 6. – С. 794.
107. *Венедиктов А.Б., Федотов М.А., Корнев С.В.* // *Координац. химия.* – 1999. – **25**, № 4. – С. 285.
108. *Храненко С.П., Федотов М.А., Беляев А.В.* // *Координац. химия.* – 1991. – **17**, № 6. – С. 860.
109. *Беляев А.В., Емельянов В.А., Храненко С.П., Федотов М.А.* // *Координац. химия.* – 2001. – **27**, № 3. – С. 203.
110. *Беляев А.В., Ильяшев В.Д., Павлова Е.И., Федотов М.А., Шагабутдинова С.Н.* // *Координац. химия.* – 2007. – **33**, № 6. – С. 458.
111. *Лебединский В.В., Шендерецкая Е.В.* // *Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР.* – 1940. – № 17. – С. 89.
112. *Назарова Л.А., Черняев И.И., Морозова А.С.* // *Журн. неорган. химии.* – 1973. – **18**, № 7. – С. 1861.
113. *Шагабутдинова С.Н., Федотов М.А., Беляев А.В.* // *Журн. неорган. химии.* – 2009. – **54**, № 8. – С. 1359.
114. *Шагабутдинова С.Н., Федотов М.А., Беляев А.В.* // *Координац. химия.* – 2007. – **33**, № 2. – С. 146.
115. *Беляев А.В., Федотов М.А., Воробьева С.Н.* // *Координац. химия.* – 2009. – **35**, № 8. – С. 587.
116. *Беляев А.В., Федотов М.А., Воробьева С.Н.* // *Координац. химия.* – 2009. – **35**, № 11. – С. 834.
117. *Шагабутдинова С.Н., Федотов М.А., Беляев А.В., Ильяшев В.Д., Павлова Е.И.* // *Координац. химия.* – 2008. – **34**, № 12. – С. 930.
118. *Воробьева С.Н., Беляев А.В., Федотов М.А., Юшина И.В., Недосейкина Т.И.* // *Журн. неорган. химии.* – 2011. – **56**, № 10. – С. 1689.
119. *Беляев А.В., Воробьева С.Н., Федотов М.А.* // *Журн. неорган. химии.* – 2012. – **56**, № 2. – С. 276.
120. *Беляев А.В., Воробьева С.Н., Федотов М.А., Компаньков Н.Б.* // *Журн. неорган. химии.* – 2014. – **59**, № 5. – С. 673.
121. *Венедиктов А.Б., Федотов М.А., Корнев С.В., Беляев А.В.* // *Координац. химия.* – 1989. – **15**, № 4. – С. 556.
122. *Беляев А.В., Федотов М.А., Венедиктов А.Б., Храненко С.П., Корнев С.В.* *Благородные металлы: химия и технология* / Ред. В.Г. Торгов, Ф.А. Кузнецов – Новосибирск: Ин-т неорган. химии СО РАН, 1989. – С. 5 – 54.
123. *Беляев А.В.* // *Журн. неорган. химии.* – 1967. – **12**, № 4. – С. 1097.
124. *Poulsen I.A., Garner C.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – **84**, N 11. – P. 2032.
125. *Кравцов В.И., Петрова Г.И.* // *Журн. неорган. химии.* – 1964. – **9**, № 4. – С. 1010.
126. *El-Awady A.A., Bounsall E.J., Garner C.S.* // *Inorg. Chem.* – 1967. – **6**, N 1. – P. 79.
127. *Басоло Ф., Пирсон Р.* *Механизмы неорганических реакций (Изучение комплексов металлов в растворе).* – М.: Мир, 1971.
128. *Castillo-Blum S.E., Richens D.T., Sykes A.G.* // *Inorg. Chem.* – 1989. – **28**, N 5. – P. 954.
129. *Helm L., Elding L.I., Merbach A.E.* // *Helv. Chim. Acta.* – 1984. – **67**, N 6. – P. 1453.
130. *Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Лихолобов В.А.* // *Изв. АН СССР, сер. хим.* – 1993. – № 4. – С. 675.
131. *Troitski S.Y., Serebriakova M.A., Fedotov M.A., Ignashin S.V., Chuvilin A.L., Moroz E.M., Novgorodov B.N., Kochubey D.I., Likhobolov V.A., Blanc B., Gallezot P.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2000. – **158**, N 1. – P. 461.
132. *Беляев А.В., Федотов М.А., Корнев С.В.* // *Координац. химия.* – 1989. – **15**, № 11. – С. 1551.
133. *Freeman W., Pregosin P., Sze S., Venanzi L.* // *J. Magn. Res.* – 1976. – **22**, N 3. – P. 473.
134. *Pesek J.J., Mason W.R.* // *J. Magn. Res.* – 1977. – **25**, N 3. – P. 519.
135. *Carr C., Goggin P.L., Goodfellow R.J.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1984. – **81**. – P. L25.
136. *Brown C., Heaton B.T., Sabounchei J.* // *J. Organomet. Chem.* – 1977. – **142**, N 3. – P. 413.

137. Groening O., Elding L.I. // *Inorg. Chem.* – 1989. – **28**, N 17. – P. 3366.
138. Kerrison S.J.S., Sadler P.J. // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1982. – N 12. – P. 2363.
139. Pregosin P.S., Kretschmer M., Preetz W., Rimkus G. // *Z. Naturforsch.* – 1982. – **37B**, N 11. – P. 1422.
140. Wood F.E., Balch A.L. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – **76**. – P. L63.
141. Privalov V.I., Lapkin V.V., Tarasov V.P., Buslaev Y.A. // *Mendeleev Commun.* – 1991. – **1**, N 2. – P. 59.
142. Appleton T.G., Berry R.D., Davis C.A., Hall J.R., Kimlin H.A. // *Inorg. Chem.* – 1984. – **23**, N 22. – P. 3514.
143. Appleton T.G., Hall J.R., Ralph S.F. // *Inorg. Chem.* – 1985. – **24**, N 26. – P. 4685.
144. Appleton T.G., Hall J.R., Ralph S.F., Thompson C.S.M. // *Inorg. Chem.* – 1989. – **28**, N 10. – P. 1989.
145. Appleton T.G., Hall J.R., Neale D.W., Ralph S.F. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – **77**. – P. L149.
146. Appleton T.G., Hall J.R., Ralph S.F., Thompson C.S.M. // *Inorg. Chem.* – 1984. – **23**, N 22. – P. 3521.
147. Marvin J.R., Abbott E.H. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – **247**, N 2. – P. 267.
148. Schwederski B.E., Lee H.D., Margerum D.W. // *Inorg. Chem.* – 1990. – **29**, N 18. – P. 3569.
149. Kerrison S.J.S., Sadler P.J. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1977. – N 23. – P. 861.
150. Groning O., Drakenberg T., Elding L.I. // *Inorg. Chem.* – 1982. – **21**, N 5. – P. 1820.
151. Marzilli L.G., Hayden Y., Reily M.D. // *Inorg. Chem.* – 1986. – **25**, N 7. – P. 974.
152. Голованева И.Ф., Федотова Т.Н., Федотов М.А., Кузнецова Г.Н. // *Журн. неорган. химии.* – 2005. – **50**, № 5. – С. 823.
153. Iwatsuki S., Isomura E., Wada A., Ishihara K., Matsumoto K. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – **2006**, N 12. – P. 2484.
154. Pregosin P.S., Kunz R.W. In: *NMR – Basic principles and progress* / Eds. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld – Berlin, New York: Springer Verl, 1979.
155. Dean R.R., Green J.C. // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* – 1968. – P. 3047.
156. Berry D.E. // *J. Chem. Educ.* – 1994. – **71**, N 10. – P. 899.
157. Shitova N.B., Alt L.Y., Perevalova V.I., Belyi A.S., Duplyakin V.K. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1983. – **23**, N 1-2. – P. 17.
158. Starzewski K.-H.A.O., Pregosin P.S. // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* – 1980. – **19**, N 4. – P. 316.
159. Pregosin P.S., Rüegger H. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1984. – **86**, N 1. – P. 55.
160. Albinati A., Naegeli R., Starzewski K.H.A.O., Pregosin P.S., Rüegger H. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – **76**. – P. L231.
161. Boag N.M., Goggin P.L., Goodfellow R.J., Herbert I.R. // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1983. – N 6. – P. 1101.
162. Юданов В.Ф., Еременко Н.К., Медников Е.Г., Губин С.П. // *Журн. структур. химии.* – 1984. – **25**, № 1. – С. 49.
163. Moor A., Pregosin P.S., Venanzi L.M., Welch A.J. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1984. – **85**, N 1. – P. 103.
164. Brown C., Heaton B.T., Chini P., Fumagalli A., Longoni G. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1977. – N 9. – P. 309.
165. Fumagalli A., Martinengo S., Chini P., Albinati A., Bruckner S., Heaton B.T. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1978. – N 5. – P. 195.
166. Beck I.E., Kriventsov V.V., Fedotov M.A., Bukhtiyarov V.I. // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A: Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 2009. – **603**, N 1-2. – P. 182.
167. Dou D., Liu D.-J., Williamson W.B., Kharas K.C., Robota H.J. // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2001. – **30**, N 1-2. – P. 11.
168. Беляев А.В., Федотов М.А., Воробьева С.Н. // *Координац. химия.* – 2011. – **37**, № 4. – С. 281.
169. Желиговская Н.Н., Черняев И.И. *Химия комплексных соединений.* – М.: Высшая школа, 1966.
170. Kaesz H.D., Saillant R.B. // *Chem. Rev.* – 1972. – **72**, N 3. – P. 231.
171. Jalilvand F., Maliarik M., Sandström M., Mink J., Persson I., Persson P., Tóth I., Glaser J. // *Inorg. Chem.* – 2001. – **40**, N 16. – P. 3889.
172. Anderson S.J., Goggin P.L., Goodfellow R.J. // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1976. – N 19. – P. 1959.
173. Appleton T.G., Clark H.C., Manzer L.E. // *Coord. Chem. Rev.* – 1973. – **10**, N 3-4. – P. 335.
174. Привалов В.И., Лапкин В.В., Шубочкина У.Ф., Тарасов В.П. // *Координац. химия.* – 1988. – **14**, № 3. – С. 390.
175. Pregosin P.S. // *Chimia (Aarau).* – 1981. – **35**, N 2. – P. 43.
176. Перепалова В.П., Белый Ф.С., Альт Л.Я., Дулякин В.К. // *Координац. химия.* – 1983. – **8**. – С. 280.
177. Беляев А.В. // *Журн. структур. химии.* – 2003. – **44**, № 1. – С. 39.
178. Емельянов В.А., Федотов М.А. // *Журн. неорган. химии.* – 2006. – **51**, № 11. – С. 1923.
179. Shukla S.K. // *Ann. Chim.* – 1961. – **6**, N 11-12. – P. 1383.

180. Шубочкин Л.К., Нефедов В.И., Шубочкина Е.Ф. // Журн. неорганической химии. – 1972. – **17**, № 10. – С. 2852.
181. Шубочкин Л.К., Голубничая М.А., Шубочкина Е.Ф. // Журн. неорганической химии. – 1973. – **18**, № 12. – С. 3260.
182. Plumb W., Harris G.M. // Inorg. Chem. – 1964. – **3**, N 4. – P. 542.
183. Monacelli F., Viel E. // Inorg. Chim. Acta. – 1967. – **1**. – P. 467.
184. Cervini R., Fallon G.D., Spiccia L. // Inorg. Chem. – 1991. – **30**, N 4. – P. 831.
185. Elding L.I., Norén B., Oskarsson Å. // Inorg. Chim. Acta. – 1986. – **114**, N 1. – P. 71.
186. Шмидт В.С., Шорохов Н.А. // Атомная энергия. – 1988. – **64**. – С. 103.
187. Шорохов Н.А., Тетерин Э.Г., Чуклинов Р.Н., Шмидт В.С. // Журн. неорганической химии. – 1984. – **29**. – С. 1255.
188. Шмидт В.С., Межов Э.А., Рубисов В.Н. // Радиохимия. – 1986. – **28**. – С. 345.
189. Шмидт В.С., Шорохов Н.А., Тетерин Э.Г. // Журн. неорганической химии. – 1985. – **30**. – С. 3152.
190. Торгов В.Г., Татарчук В.В., Дружинина Ш.А., Дружинина И.А. // Атомная энергия. – 1994. – **76**, № 6. – С. 478.
191. Храненко С.П., Байдина И.А., Громилов С.А., Беляев А.В. // Журн. структурной химии. – 2000. – **41**, № 4. – С. 862.
192. Шмидт В.С., Шорохов Н.А., Ваиман А.А., Самсонов В.Е. // Журн. неорганической химии. – 1982. – **27**, № 5. – С. 1254.