**Некипелов, Вячеслав Михайлович.**

## Внешнесферные комплексы соединений металлов с органическими молекулами. Строение и реакционная способность : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.15. - Новосибирск, 1984. - 402 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Некипелов, Вячеслав Михайлович

ВВВДЕЖЕ.Ю

глава i. литературный обзор.

Часть I. Изучение специфической сольватации координационно насыщенных металло-комплексов в органических растворителях.

Часть 2. Ядерная магнитная релаксация в растворах, содержащих парамагнитные металлокомплексы

§ I. Ранние работы по исследованию межмолекулярных взаимодействий парамагнитных металлокомплексов в растворах методом ядерной магнитной релаксации

§ 2. Развитие теории ядерной парамагнитной релаксации

2.1. Учет влияния механизмов релаксации электронного спина металлокомплексов

2.2. Применимость основных формул теории при больших значениях констант СТВ и РНП.

2.3. Учет магнитной анизотропии комплекса.

2.4. Влияние реального движения отдельных ядер и лигандов металло-комплекса.

2.5. Учет пространственного распределения неспаренного электрона

ГЛАВА П. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ВКЛАДОВ

В СКОРОСТЬ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

ЯДЕР ЛИГАНДОВ ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛО

КОМПЛЕКСОВ.

§ I. Основные методы измерения скорости спин-решеточной релаксации ядер

§ 2. Математические методы расчета скоростей релаксации из экспериментальных кинетических зависимостей интенсивности сигнала ЯМР

§ 3. Применение методики быстрого обмена лигандов при исследовании парамагнитных металлокомплексов. Выделение парамагнитного вклада.

§ 4. Учет "неспецифических" вкладов в скорость парамагнитной спин-решеточной релаксации ядер.

§ 5. Измерение констант устойчивости лабильных лигандов в парамагнитных металлокомплексах.

ГЛАВА Ш. ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ КАК МЕТОД

ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛО

КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ.

§ I. Апробиррвание метода на примере изучения структуры магнитно изотропных комплексов hfi (П)

1.1. Координация пиридина к бис-ацетил-ацетонату Ni(П). Термодинамические и кинетические особенности комплек-сообразования.

1.2. Расчет геометрических параметров комплекса MCAA^ftyg. Сравнение с данными независимых экспериментов

1.3. Измерение скоростей релаксации и расчет геометрических параметров комплекса с£-пиколина с Л/1(АА)«>

§ 2. Оценка погрешности метода парамагнитной релаксации при пренебрежении магнитной анизотропией комплексов.

2.1. Расчет структурных параметров из данных о парамагнитных сдвигах. Возможности и ограничения "метода отношений" на примере расчета структуры комплексов CoCAAJg с азотсодержащими основаниями.

2.2. Погрешности расчета скоростей релаксации ядер лигандов магнитно анизотропных комплексов при пренебрежении анизотропией ^ -тензора на примере комплекса СоСАА^Руз • •

2.3. Расчет длин координационных связей и ориентации лигандов в тетраэдричес-ких комплексах солей никеля (П) и кобальта (П) с алкилпиразолами

§ 3. Вычисление геометрических параметров комплексов из абсолютных значений R^l Измерение времен корреляции дипольного взаимодействия. Учет анизотропии молекулярного движения комплексов

3.1. Расчет среднего расстояния между СН^-протонами и атомом Сг(Ш) комплекса Сг(АА)д с использованием данных о временах корреляции, полученных из частотных зависимостей скоростей релаксации

3.2. Изучение механизма релаксации электронного спина комплекса FeCAA)^. Измерение величины расщепления в нулевом поле

3.3. Применение квадрупольной релаксации ядер дейтерия для определения скоростей диффузионного вращения и внутримолекулярных движений лигандов в парамагнитных металлокомплексах

3.4. Совместное применение парамагнитной и квадрупольной магнитной релаксации -эффективный метод изучения электронной и геометрической структуры парамагнитных металлокомплексов в растворах . . . III

§ 4. Учет неточечности магнитного диполя металлокомплекса.

4.1. Усреднение дипольного взаимодействия с учетом пространственного распределения cl -орбиталей металла, содержащих неспаренный электрон.

4.2. Приближенные методы оценки вкладов в релаксацию из-за дипольного взаимодействия с делокализованной на лигацц спиновой плотностью.

§ 5. Изучение структуры промежуточных комплексов в гомогенных каталитических реакциях.

5.1. Определение структуры промежуточного комплекса пропилениодгидрина с СиШ) при каталитическом гидролизе.

5.2. Изучение преимущественного способа координации гидроперекиси кумола с карбоксилатами кобальта и рутения