

УДК 535.56

ОПТИЧЕСКАЯ ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ

С. Ф. Мезон *

В 1812 г. Био обнаружил¹, что кристаллы кварца вращают плоскость линейно поляризованного света, и затем было показано², что такие вещества, как терпены и сахара обладают этим свойством в твердом, жидким и газообразном состояниях. Био ввел³ современное определение удельного вращения $[\alpha]$, которое, по его предположению, является константой оптически активной молекулы, а именно,

$$[\alpha] = \alpha / ldp \quad (1)$$

где α — наблюдаемое вращение в градусах, l — толщина слоя в дециметрах, d — плотность среды и p — процентное содержание оптически активного вещества (по весу).

Френель объяснил⁴ оптическое вращение отличием показателей преломления в оптически активной среде для лево- и право-циркулярно поляризованного света

$$\alpha = (n_l - n_r) \pi / \lambda, \quad (2)$$

где λ — длина волны падающего света, n_l и n_r — показатели преломления для лево- и право-циркулярно поляризованного света, соответственно, и α — вращение в радианах на единицу длины, измеренной в тех же единицах, что и λ . Плоско поляризованный свет может быть разложен на две циркулярные компоненты с равными амплитудами. Для циркулярно поляризованного света с частотой v , распространяющегося в направлении z в среде с показателем преломления n , амплитуды a , поля излучения равны

$$a = a_0 [x \cos 2\pi(t - nz/c) \mp y \sin 2\pi(t - nz/c)], \quad (3)$$

где t — время и c — скорость света в вакууме. Верхний знак в правой части уравнения (3) относится к право- и нижний к лево-циркулярно поляризованному свету, x и y являются единичными векторами, перпендикулярными к z и образующими с ним правовинтовую систему.

В данный момент времени, например, $t=0$, образующая амплитуда имеет форму правой спирали около направления z для правой и левой спирали для лево-циркулярно поляризованного света (рис. 1). В данной точке, например, $z=0$, вектор амплитуды кажется наблюдателю, смотрящему в направлении $-z$, вращающимся по часовой стрелке для право- и против часовой стрелки — для лево-циркулярно поляризованного света (рис. 2). Если показатель преломления n , для лево-циркулярно

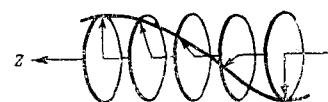


Рис. 1. Право-циркулярно поляризованный свет

* S. F. Mason, Optical rotatory power, Quart. Rev., 17, 20 (1963), перев. с англ. А. П. Клягиной под ред. М. Е. Дяткиной.

поляризованного света больше, чем для правого, то первая компонента движется в среде медленнее и это приводит к повороту плоско поляризованной результирующей двух циркулярных компонент вправо (рис. 2).

Кроме того, если показатель преломления n при длинах волн, где оптически активная среда прозрачна, больше для лево-, чем для право-циркулярно поляризованного света, то коэффициент поглощения k в области частот поглощения должен быть больше для лево-, чем для право-циркулярно поляризованного света.

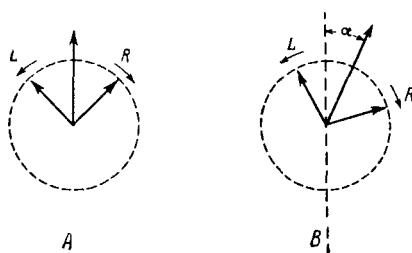


Рис. 2. Лево- и право-циркулярно поляризованный свет и плоскополяризованная результирующая: А — до, В — после прохождения оптически активной среды

Последнее явление (циркулярный дихроизм) наблюдал Хайдингер⁵ у кристаллов аметиста и Коттон⁶ у растворов (+)-тарtrатов меди (II) и хрома (III). «Эффект Коттона», как стали называть это явление⁷⁻¹¹, проявляется не только в различном поглощении лево- и право-циркулярно поляризованного света, а также в аномальной дисперсии оптического вращения и в эллиптичности света, использованного для измерения вращения в области поглощения (рис. 3).

Вследствие отличия в поглощении при резонансных частотах две циркулярные компоненты, складываясь после прохождения оптически активной среды, дают эллиптически поляризованный свет (рис. 4). Оптическое вращение α измеряется углом между плоскостью падающего линейно поляризованного света и главной осью вы-

ходящего эллиптически поляризованного света, в то время как тангенс угла эллиптичности ψ определяется отношением малой оси к главной оси эллипса (рис. 4). Большая и малая ось эллипса являются соответ-

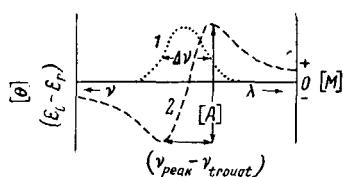


Рис. 3. Циркулярный дихроизм (1) и аномальная вращательная дисперсия (2), проявляемые диссимметричным соединением в области поглощения

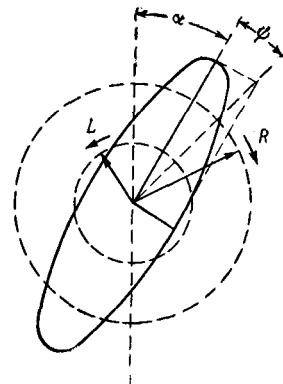


Рис. 4. Вращение (α) и эллиптичность (ψ) плоско поляризованного света, выходящего из оптически активной среды в области поглощения

ственno суммой и разностью амплитуд двух циркулярных компонент, выходящих из оптически активной среды, так что

$$\operatorname{tg} \psi = (a_r - a_l) / (a_r + a_l). \quad (4)$$

Для единицы длины пуги амплитуды a связаны с коэффициентами поглощения k соотношением

$$a = a_0 \exp(-2\pi k/\lambda) \quad (5)$$

Обычно угол эллиптичности ψ и циркулярный дихроизм $k_l - k_r$ малы и

(4) и (5) в хорошем приближении приводят к

$$\psi = (k_l - k_r) \pi / \lambda, \quad (6)$$

где ψ измеряется в радианах на единицу длины пути.

На практике чаще используется десятичный молярный коэффициент экстинкции $\epsilon = (1/c\ell) \lg(I_0/I)$, а не коэффициенты поглощения, и эллиптичности измеряются в градусах, а не в радианах. Удельная эллиптичность $[\psi]$ определяется аналогично удельному вращению как

$$[\psi] = \psi / ldp, \quad (7)$$

где ψ измеряется в градусах и остальные величины имеют то же значение, что и в (1). Подобным же образом молекулярная эллиптичность $[\theta]$ выражается как

$$[\theta] = [\psi] M / 100, \quad (8)$$

аналогично молекулярному вращению M

$$[M] = [\alpha] M / 100, \quad (9)$$

где M — молекулярный вес оптически активного соединения. С помощью переводных множителей можно найти соотношение между молекулярной эллиптичностью в градусах и молярным циркулярным дихроизмом в виде

$$[\theta] = 3300 (\epsilon_l - \epsilon_r). \quad (10)$$

Био нашел¹², что для больших длин волн вне области поглощения угол вращения оптически активного вещества обратно пропорционален квадрату длины волны. Это соотношение не точно, и Друде показал¹³, что вращение в длинноволновой области может быть более точно представлено суммой вкладов ряда полос циркулярного дихроизма, каждая из которых имеет максимум поглощения при λ_i .

$$[\alpha]_\gamma = \sum C_i / (\lambda^2 - \lambda_i^2), \quad (11)$$

где C_i — константа, характеризующая полосу циркулярного дихроизма.

Уравнение Друде (11) для нормальной дисперсии не справедливо для области поглощения, так как вращение не становится равным $\pm \infty$ при λ (рис. 3). Аномальная вращательная дисперсия, наблюдаемая в области полосы поглощения при λ_i задается одним членом из уравнения Друде, вносящим основной вклад и видоизмененным путем введения коэффициента затухания G для учета конечной ширины полосы поглощения

$$[\alpha]_\lambda = D (\lambda^2 - \lambda_0^2) / [(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + G\lambda^2]. \quad (12)$$

Кроме этого имеются второстепенные вклады от полос поглощения при других длинах волн, дающие нормальную вращательную дисперсию фона, налагающуюся на аномальную.

Кривая аномальной дисперсии вращения является, по существу, производной от кривой циркулярного дихроизма по частоте (рис. 3). Соотношения Куна^{9, 14} между дисперсией и поглощением показывают, что амплитуда $[A]$ аномалии в кривой дисперсии вращения связана с максимумом циркулярного дихроизма выражением:

$$[A] = [M]_{\max} - [M]_{\min} = 4028 (\epsilon_l - \epsilon_r)_{\max} \quad (13)$$

и что разница между частотами пика и впадины на кривой дисперсии вращения связана с шириной полосы $\Delta\nu$ в половине максимума циркулярного дихроизма (рис. 3) соотношением

$$\Delta\nu = 0,925 (\nu_{\text{пик}} - \nu_{\text{впадина}}) \quad (14)$$

Эти соотношения основаны на предположении, что кривая циркулярного дихроизма имеет форму гауссовой кривой. (См.¹⁶⁴.)

Теории оптической активности. Гершель¹⁵ заметил, что у двух типов кристаллов кварца, обладающих вращением противоположного знака, гемиэтические грани относятся друг к другу как зеркальные изображения. У других кристаллов оптических изомеров также имеются гемиэтические грани, являющиеся зеркальными изображениями. Исходя из этого, ученик Био Пастер¹⁶ разделил молекулы на два класса: с совмещающимися и несовмещающимися зеркальными изображениями. Последние образуют класс диссимметричных молекул, обладающих оптической активностью. Пастер¹⁷ предположил, что диссимметрия может возникнуть в результате спиралеподобной молекулярной структуры или неправильного тетраэдрического расположения составляющих атомов. Первое предположение было принято в качестве физической модели Друде¹⁸, а второе — в качестве химической модели Ле-Белем¹⁹ и Вант-Гоффом¹⁹.

Тетраэдрическая модель атома углерода была подтверждена данными по оптическому вращению и, в свою очередь, дала Вант-Гоффу возможность различить два типа оптически активных органических соединений: содержащих асимметрический атом углерода и несодержащих асимметрического центра, но являющихся структурно диссимметричными — соединения спиранового и алленового типа¹⁹. Аналогично из данных по оптической активности была выведена октаэдрическая модель для комплексов переходных металлов с координационным числом 6, которая позволила Вернеру²⁰ выделить два главных типа молекулярной диссимметрии, а именно, диэтические комплексы и *цис*-комплексы с двумя хелатными мостиками и двумя монофункциональными лигандами.

Для спиральной модели Друде показал¹⁸, что если заряженная частица движется по спирали, то смещение вдоль оси вызывает появление электрического дипольного момента, а вращательное движение — магнитного дипольного момента. Эти два момента параллельны или антипараллельны в зависимости от правой или левой нарезки спирали. В лево- и право-циркулярно поляризованном свете электрическое поле и производная по времени от магнитного поля, соответственно, параллельны и антипараллельны, так что для молекулы, содержащей электрон, вынужденный двигаться по спирали с правой нарезкой, показатель преломления в прозрачной длинноволновой области и коэффициент экстинкции для частот поглощения должны быть больше для левого, чем для правого циркулярно поляризованного света, если излучение перпендикулярно оси спирали²¹, т. е. молекула должна обладать положительной вращательной способностью. Наоборот, молекула должна иметь отрицательную вращательную способность, если электрон движется по спирали с левой нарезкой.

Частные детали теории Друде были раскритикованы Борном²² и Куном²³, которые показали, что математический формализм не соответствует точно физической модели, но основным требованием всех теорий оптической активности остается условие, чтобы электронные смещения, вызываемые излучением, обладали электрическим и магнитным момен-

тами с параллельными и антипараллельными компонентами. В результате этой критики было установлено^{8, 9}, что оптическая вращательная способность не может быть объяснена моделью с одной частицей, и был предложен ряд моделей, состоящих из нескольких частиц, как в теориях связанного осциллятора^{22–26} и поляризуемости^{27, 28}, в которых электрический и магнитный моменты, связанные с оптической активностью, возникают при непараллельных электронных колебаниях в различных группах данной молекулы.

Квантово-механическая теория, развитая в общих чертах Розенфельдом²⁹, связывает оптическую вращательную способность молекулы с электронными переходами, имеющими параллельные и антипараллельные электрический и магнитный моменты. Теория определяет³⁰ величину, характеризующую вращательную способность перехода между электронными состояниями *a* и *b* молекулы, вращательную силу перехода R_{ba} как скалярное произведение электрического и магнитного дипольных моментов перехода:

$$R_{ba} = \text{Im}(a | \mathbf{P} | b)(b | \mathbf{M} | a) \quad (15)$$

где *a* и *b* — волновые функции двух электронных состояний, и \mathbf{P} и \mathbf{M} — операторы электрического и магнитного дипольных моментов, а Im указывает, что следует взять мнимую часть произведения.

Оператор магнитного момента содержит мнимую величину,

$$\mathbf{M} = (-ie\hbar/4\pi mc) \cdot \mathbf{d}/d\phi, \quad (16)$$

где *e* и *m* — заряд и масса электрона, *h* — постоянная Планка, *c* — скорость света и ϕ — угол поворота вокруг данной оси. Однако оператор электрического момента действителен, а именно,

$$\mathbf{P} = e \mathbf{r}, \quad (17)$$

где \mathbf{r} — вектор, определяющий положение электрона, и, если используются действительные волновые функции, то (15) дает действительную вращательную силу, что и требуется для любого наблюдаемого физического свойства молекулы. Для практических целей (15) может быть записано в виде:

$$R_{ba} = \rho \mu \cos \theta \quad (18)$$

где ρ и μ — соответственно действительные электрический и магнитный моменты перехода и θ — угол между направлениями этих двух моментов.

Экспериментально вращательная сила электронного перехода может быть получена³¹ из площади соответствующей полосы циркулярного дихроизма

$$R_{ba} = (3hc \cdot 10^3 \cdot \ln 10 / 32\pi^3 N) \int [\epsilon_l - \epsilon_r/v] dv = 22,9 \cdot 10^{-40} \int [(\epsilon_l - \epsilon_r)/v] dv, \quad (19)$$

где *v* — частота поглощения, и вращательная сила дана в электростатических единицах. Кроме того, вращательная сила может быть определена из данных по эллиптичности или аномальной вращательной дисперсии из (10), (13), (14).

Вращательная сила является величиной, аналогичной силе диполя D_{ba} , которая для данного перехода представляет собой сумму квадратов электрического дипольного, магнитного дипольного и мультипольных моментов перехода. Сила диполя в электростатических единицах

получается из площади соответствующей полосы поглощения по уравнению

$$D_{ba} = (3hc \cdot 10^3 \cdot \ln 10 / 8\pi^3 N) \int (\varepsilon/v) dv = 91,8 \cdot 10^{-40} \int (\varepsilon/v) dv \quad (20)$$

Классическая сила осциллятора f , передающая число электронов, участвующих в переходе, ответственном за данную полосу поглощения, связана с силой диполя выражением

$$f_{ba} = 8\pi^2 mc \nu D_{ba} / 3hc^2 = 0,476 \cdot 10^{30} \nu D_{ba} \quad (21)$$

Вращательная сила и сила осциллятора электронного перехода в данной молекуле подчиняются правилам суммы, которые были выведены классическим и квантово-механическим путем. Кун²⁴ и затем Конден³⁰ показали, что сумма вращательных сил по всем электронным переходам, проходящим в любой молекуле, тождественно равна нулю

$$\sum R_{ba} = 0 \text{ (суммирование по всем переходам).} \quad (22)$$

Поскольку молекулярное вращение молекулы для данной частоты является суммой вкладов от всех электронных переходов

$$[M]_v = [96\pi N (n^2 + 2) / 3hc] \sum_i R_i v_i^2 / (v_i^2 - v^2) \quad (23)$$

оптическое вращение исчезает при частоте, равной нулю и бесконечности.

В отличие от этого сумма сил осцилляторов по всем электронным переходам данной молекулы, как было показано Куном³² и Томасом³³, должна равняться числу валентных электронов

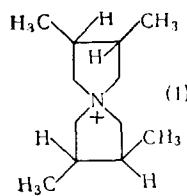
$$\sum f_{ba} = n \text{ (суммирование по всем переходам)} \quad (24)$$

Сумма сил осцилляторов может быть получена из данных по изменению показателя преломления с частотой

$$(n_v^2 - 1) / (n_v^2 + 2) = (Ne^2 d / 3\pi m M) \sum_i f_i / (v_i^2 - v^2) \quad (25)$$

Найдено³⁴, что сумма $\sum_i f_i$ имеет значение равное от $1/2$ до $1/3$ числа электронов в валентных оболочках. (См. 165–169.)

Спектроскопические правила отбора и оптическая активность. Выведенное Пастером условие проявления оптической активности, требующее, чтобы молекула существовала в двух изомерных формах, относящихся друг к другу как несовместимые зеркальные изображения, было затем выражено³⁵ в виде трех стереохимических условий симметрии, утверждающих, что в молекуле должны отсутствовать центр инверсии, плоскость симметрии и зеркально-поворотная ось симметрии. Важность последнего условия видна на примере оптически неактивного спирана (I), который не имеет ни центра инверсии, ни плоскости симметрии³⁶, но



он совмещается со своим зеркальным изображением, так как он имеет зеркально-поворотную ось четвертого порядка (принадлежит к точечной группе S_4). С формальной точки зрения отсутствие зеркально-пово-

ротной оси симметрии является основным стереохимическим условием проявления оптической активности, поскольку зеркально-поворотная ось первого порядка эквивалентна плоскости симметрии, а зеркально-поворотная ось второго порядка идентична с центром инверсии.

Стереохимические условия проявления оптической активности соответствуют условиям симметрии, при которых разрешен электронный переход с одинаковым направлением электрического и магнитного моментов. Электрический дипольный переход включает линейное смещение заряда. В случае атомного перехода $s \rightarrow p_z$ (рис. 5) электронный заряд претерпевает смещение в направлении z , и инверсия в центре или отражение в плоскости xy или любой плоскости, перпендикулярной к направлению z , изменяет направление этого смещения на обратное. Смещение определяется оператором электрического момента \mathbf{P} (17). Он антисимметричен по отношению к инверсии и к отражению в плоскости, перпендикулярной к направлению операции и обладает свойствами симметрии трансляционного движения в этом направлении, например, T_z , в случае перехода $s \rightarrow p$ (рис. 5). Момент электрического дипольного перехода ($a|\mathbf{P}|b$) (15) должен быть инвариантным по отношению к инверсии, отражению или вращению системы координат электрона, так как он является физическим свойством молекулы, и это условие требует, чтобы прямое произведение типов симметрии волновых функций a и b принадлежало к представлению симметрии, содержащему трансляцию (табл. 1), например представлению, содержащему T_z , для перехода $s \rightarrow p_z$.

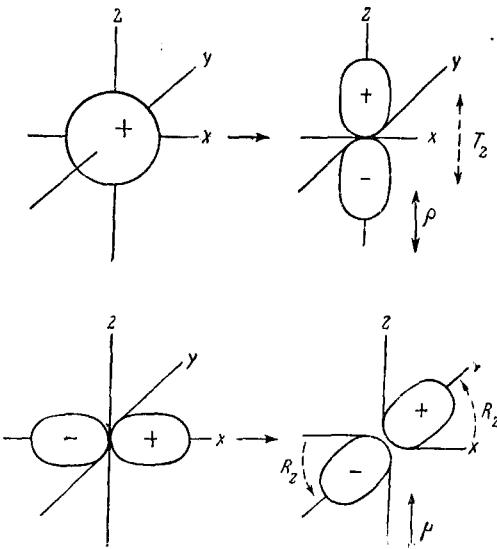


Рис. 5. Электронные переходы, $s \rightarrow p_z$ и $p_x \rightarrow p_y$ и направления электрического P и магнитного μ моментов перехода. T_z — трансляционное смещение в направлении z и R_z — вращение вокруг оси

Правила отбора для электронных переходов

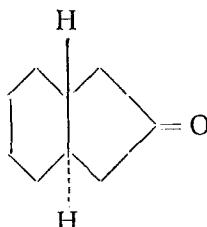
ТАБЛИЦА 1

	Электрич. дипольный переход	Магнитный дипольный переход
Водородоподобные атомы:		
главное квантовое число	$\Delta n = \text{любому знач.}$	$\Delta n = 0$
побочное квантовое число	$\Delta l = \pm 1$	$\Delta l = 0$
магнитное квантовое число	$\Delta m = 0, \pm 1$	$\Delta m = 0, \pm 1$
спин электрона	$\Delta s = 0$	$\Delta s = 0$
Свойства симметрии электронных состояний перехода:		
инверсия	$u \leftrightarrow g$	$g \leftrightarrow g$ $u \leftrightarrow u$
отражение или зеркальный поворот	$+ \leftrightarrow -$	$+ \leftrightarrow +$ $- \leftrightarrow -$
Прямое произведение представлений состояний преобразуется так:	трансляция	вращение

Магнитный дипольный переход вызывает круговое смещение заряда, как в случае атомного перехода $p_x \rightarrow p_y$ (рис. 5), где заряд электрона претерпевает поворот вокруг оси z . Инверсия в центре или отражение в любой плоскости, перпендикулярной оси поворота, не изменяют направления вращения. Оператор магнитного момента \mathbf{M} (16) симметричен относительно инверсии в центре или отражения в плоскости, перпендикулярной к действующей оси и преобразуется как вращение около этой оси, например, R_z в случае перехода $p_x \rightarrow p_y$ (рис. 5). Момент магнитного дипольного перехода ($b|\mathbf{M}|a$) (15), являясь физическим свойством, не изменяется при любом повороте, инверсии или отражении осей, к которым отнесены координаты электрона, так что прямое произведение типов симметрии электронных волновых функций a и b должно принадлежать в этом случае к представлению, содержащему вращение (табл. 1), например, представлению, содержащему R_z для перехода $p_x \rightarrow p_y$.

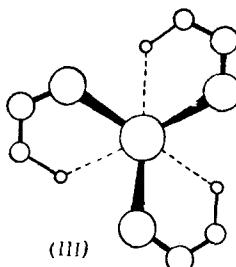
Электронные волновые функции a и b данного атома или молекулы не могут относиться к типам симметрии, прямое произведение которых одновременно симметрично и антисимметрично по отношению к инверсии, отражению или операции поворота вокруг зеркально-поворотной оси, и электронный переход с параллельными или антипараллельными электрическим и магнитным моментами невозможен в молекуле, имеющей центр, плоскость или зеркально-поворотную ось. В оптически активных молекулах, не имеющих этих элементов симметрии, возмущения, исходящие от атомов, создающих диссимметрию в молекуле, смешивают электрическое и магнитное дипольные возбуждения, и результирующие сложные электронные переходы, обычно, имеют отличную от нуля вращательную силу. Так, смещивание $s \rightarrow p_z$ и $p_x \rightarrow p_y$ возбуждений данного атома в диссимметричной молекуле приводит к сложному переходу с отличной от нуля вращательной силой в направлении z , причем вращательная сила положительна для параллельной ориентации компонент магнитного и электрического моментов перехода в одном из оптических изомеров и отрицательна для антипараллельной ориентации компонент моментов в энантиомере.

Многие оптически активные молекулы не имеют никаких элементов симметрии, однако оптическая вращательная способность совместима со всеми чисто поворотными элементами симметрии. В диэдрических группах симметрии D_p , которые имеют главную ось порядка p , C_p , и p -осей второго порядка, C_2 , перпендикулярных к C_p и расположенных под равными углами одна к другой, трансляция вдоль и вращение вокруг данной оси относятся к одному и тому же представлению симметрии, и в любой молекуле, принадлежащей к диэдрической точечной группе, большинство электронных переходов с конечной силой диполя имеет отличную от нуля вращательную силу. Так в II , который относится к точечной группе $D_1 (\equiv C_2)$, включающей только одну ось второго порядка, проходящую в направлении вдоль карбонильной связи, оба из переходов атома кислорода $2s \rightarrow 2p_z$ и $2p_x \rightarrow 2p_y$, принадлежат к представлению симметрии A , которые содержат также T_z и R_z . Особенно важны диэдрические оптически активные молекулы, такие как II или



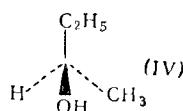
(II)

комплексы переходных металлов с тремя бидентатными лигандами, например III, которые относятся к группе D_3 , содержащей одну ось C_3 и



три оси C_2 . Моменты данного электронного перехода в диэдрической молекуле направлены либо параллельно, либо перпендикулярно к главной оси симметрии, и, как будет показано ниже, можно легко оценить угол θ (18) между направлениями электрического и магнитного моментов, в то время как в оптически активных молекулах, не имеющих осей симметрии второго или более высокого порядка, ориентация моментов перехода не определяется симметрией, и оценить угол θ (18) значительно труднее.

Стереохимические и спектроскопические приложения. Классическая стереохимия основывалась на изучении оптической вращательной способности. Однако кроме установления тетраэдрической структуры насыщенного атома углерода и октаэдрической структуры комплексов металлов с координационным числом 6, изучение знака и величины оптического вращения диссимметрических молекул до недавнего времени мало использовалось для стереохимических выводов. До установления абсолютной конфигурации (+)-винной кислоты³⁷ и (+)-тристриптамидинового комплекса кобальта(III)³⁸ методами дифракции рентгеновских лучей, был предпринят ряд попыток связать знак вращательной способности с винтовой нарезкой спирали диссимметрических органических соединений комплексов металлов, но различные модели не всегда приписывали данному антиподу одну и ту же конфигурацию. Например, различные теории приписывали *l*-(-)-бутан-2-олу (IV) правую^{28, 39} и левую^{40, 41} вращательную способность.



Оптическое вращение — это, по-существу, спектроскопическое явление и отсутствие полных данных об электронных переходах, приводящих к поглощению излучения и появлению вращения, ограничивало ранние попытки установить абсолютную конфигурацию диссимметрических молекул на основании оптических данных. Первое обобщение, связывающее вращательную способность со «спиральностью» — правило октаэдров для диссимметрических кетонов⁴² было основано частично на результатах спектроскопического изучения поглощения карбонильной группы при 3000 Å, а правило винта для диэдрических комплексов переходных металлов⁴³ с конфигурациями d^3 и d^6 является чисто спектроскопическим критерием.

Данные по циркулярному дихроизму и дисперсии оптического вращения характеризуют электронные переходы, ответственные за погло-

щение и вращательную способность, более детально чем просто кривая поглощения. В свою очередь, накопление сведений о переходах может содействовать стереохимическим исследованиям. Важным спектроскопическим приложением данных по циркулярному дихроизму является идентификация магнитных дипольных переходов. В принципе, электронные переходы многоатомных молекул, являющиеся атомными переходами типа $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$ и $f \rightarrow f$, разрешены как магнитные дипольные переходы, но часто наличие дополнительного электрического момента перехода препятствует отнесению перехода на основании данных о силе магнитного диполя.

Для соединений ионов редкоземельных металлов магнитные дипольные переходы $f \rightarrow f$ -типа идентифицируют двумя способами: во-первых, по спектру поглощения плоско поляризованного света кристалла⁴⁴, и, во-вторых, по интерференционной картине при больших углах, возникающей при эмиссии из тонких пленок соединения в растворе⁴⁵. Электроны ионов редкоземельных металлов хорошо экранированы от молекулярного окружения, но это экранирование все же неполное. Интерференционные полосы при магнитном дипольном излучении иона европия в области 5880 Å сильно размыкаются, когда, например, в качестве источника излучения вместо нитрата европия(III) в глицерине берут комплекс европия(III) с салициловым альдегидом в бензольном растворе⁴⁵ из-за дополнительного электрического момента, возникающего при понижении симметрии молекулярного окружения.

В случае $d \rightarrow d$ -переходов в комплексах металлов и $n \rightarrow \pi$ -переходов в органических молекулах такой дополнительный электрический момент определяет поглощение, и методы, используемые для идентификации магнитных дипольных переходов в соединениях ионов редкоземельных металлов, не пригодны. Моменты переходов, разрешенных правилами отбора для магнитного и электрического диполей, имеют значения порядка, соответственно, магнетона Бора ($9,3 \cdot 10^{-21}$ эл.-стат. ед.) и произведение заряда электрона на длину связи (10^{-17} эл.-стат. ед.). Таким образом, чистый магнитный дипольный переход должен иметь силу осциллятора порядка 10^{-6} , если считать силу осциллятора электрического дипольного перехода за единицу.

Однако было найдено, что $d \rightarrow d$ -и $n \rightarrow \pi$ -переходы, которые в принципе разрешены как магнитные дипольные переходы, имеют силы осцилляторов порядка 10^{-4} и более, подобно переходам в комплексах металлов и органических молекулах таким, как переходы $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^-$, Δ_u у полиацетиленов⁴⁶, которые запрещены правилами отбора как для электрического, так и для магнитного излучения. Во всех этих случаях большая часть интенсивности поглощения заимствуется из электрического дипольного перехода с более высокой энергией через возмущения, возникающие из-за низкой симметрии молекулярного окружения хромофора. Низкая симметрия может быть статической, являющейся следствием особенностей стереохимии молекулы, или динамической, возникающей только в точках поворота неполносимметричных колебаний в молекулах с высокой симметрией.

Несмотря на то, что магнитный вклад в общую силу диполя $d \rightarrow d$ или $n \rightarrow \pi$ -перехода может оказаться настолько малым, что его невозможно измерить, однако вращательную силу такого перехода можно легко определить. Магнитный момент можно оценить из экспериментальных значений вращательной силы и силы диполя (19 и 20), если исключить угол θ (18), основываясь на сведениях для диэдрических молекул. Полученные значения могут быть использованы для определения угла θ для соответствующего перехода у этого хромофора в диссимметричной молекуле,

не имеющей элементов симметрии. Если диссимметрия такой молекулы обусловлена в основном одним заместителем, то определяемый угол θ позволяет установить расположение этого заместителя относительно хромофора.

Приближенным экспериментальным критерием магнитного дипольного перехода является отношение циркулярного дихроизма к поглощению g , названное Куном⁴⁷ коэффициентом диссимметрии

$$g = (\varepsilon_l - \varepsilon_r)/\varepsilon \quad (26)$$

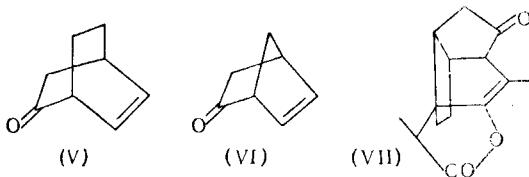
$$\approx 4R_{ba}/D_{ba} = 4\rho\mu \cos \theta/\rho^2. \quad (27)$$

Можно ожидать, что переходы, запрещенные с электрическим и магнитным дипольным излучением, будут приобретать дополнительные электрический и магнитный моменты, составляющие приблизительно одинаковую долю Дебая и магнетона Бора, и g -фактор в таких случаях не должен превышать значения порядка 0,01⁴⁸. Для магнитного дипольного перехода g -фактор должен иметь большее значение, если θ (или угол дополняющий его) являются малыми углами. Наблюдаемые значения g -фактора достигают значения⁴⁹ 0,4, а максимальным возможным значением является 2.

Электронные переходы могут быть охарактеризованы, кроме того, соотношением между вращательной силой и силой диполя данного перехода для ряда родственных соединений. Для данного магнитного дипольного перехода, магнитный момент у родственных соединений приблизительно постоянен, а дополнительный электрический момент, разный квадратному корню из силы диполя, может изменяться в широких пределах. В этом случае:

$$R_{ba} = \mu \cdot \cos \theta \sqrt{D} \quad (28)$$

Вращательная способность и интенсивности поглощения бициклических ненасыщенных кетонов⁵⁰ (V) и (VI) и парасантонида^{50, 51} (VII) в области 3000 Å подчиняются (28), причем график логарифма амплитуды вращательной дисперсии относительно коэффициента экстинкции



имеет наклон 0,5 (рис. 6). Так как $n \rightarrow \pi$ -переход карбонильной группы имеет значение магнитного момента около 1,0 β_m ⁵² (где β_m — магнетон Бора) и направлен вдоль оси связи $C=O$, угол θ для поглощения кетонов V, VI и VII при 3000 Å имеет значение 40°. Это подтверждает точку зрения⁵³, высказанную на основании теоретических соображений о том, что дополнительный электрический момент обусловлен связью $C=C$.

Для электрического дипольного перехода в рядах родственных диссимметричных соединений, как например, для $\pi \rightarrow \pi$ -перехода в изогнутом диене или биариле со стерическими препятствиями копланарности, вращательная сила должна увеличиваться, а сила диполя должна уменьшаться при увеличении угла поворота от 0 до $\pi/2$. Для переход-

дов, запрещенных и с электрическим и с магнитным дипольным излучением, вращательная сила должна быть прямо пропорциональна силе диполя, поскольку дополнительные электрический и магнитный моменты усиливаются в рядах родственных соединений с увеличением диссиметричных возмущений. (См. 170–172).

Вращательная способность электронных переходов неподеленной пары. Слабое и среднее длинноволновое поглощение органических соединений, содержащих гетероатом, обычно обусловлено переходом электрона неподеленной пары на разрыхляющую σ - или π -орбиту⁴⁶. В принципе, такие переходы должны быть разрешены для магнитного дипольного излучения в той мере, в какой они включают атомный $p \rightarrow p$ -переход в гетероатоме. В соответствии с требованием критерия диссиметрии для магнитного дипольного перехода (26) g -факторы $n \rightarrow \pi$ полос поглощения имеют значения 10^{-2} или больше (табл. 2). Возможные значения для $n \rightarrow \sigma$ полос несколько ниже (табл. 2) из-за меньшего значения компоненты $p \rightarrow p$ -перехода в гетероатоме в $n \rightarrow \sigma$ -переходе.

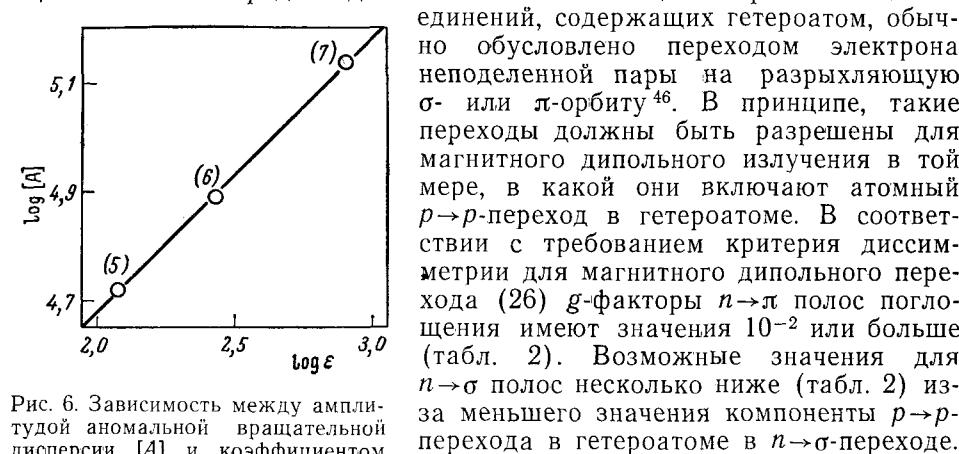


Рис. 6. Зависимость между амплитудой аномальной вращательной дисперсии $[A]$ и коэффициентом экстинкции, ε полосы поглощения при 3000 Å кетонов V, VI и VII.

Данные работы⁵⁰ и⁹¹

форы были обстоятельно исследованы в классических работах Лоури⁸, Куна⁹ и других авторов^{7, 11} и в более поздних работах⁶³. Поскольку в природных соединениях часто встречается карбонильная группа, вращательную способность полосы поглощения карбонила при 3000° при-

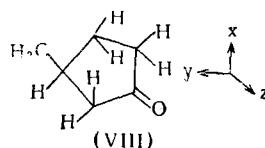
ТАБЛИЦА 2

Электронные спектры поглощения и циркулярный дихроизм переходов неподеленной пары электронов

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ (Å)	ε	$(\varepsilon_L - \varepsilon_T)$	g	Переход	Ссылки на литературу
3 β -окси-5 α -андростанон-16 (XIII)	3000	34	—5,95	0,175	$\text{C}=\text{O}$ $n \rightarrow \pi$	52
3 β -окси-5 α -андростанон-17 (XV)	2940	40	3,05	0,081	$\text{C}=\text{O}$ $n \rightarrow \pi$	54
3 β -окси-5 α -андростантион-17 (XVI)	4820	13	1,27	0,098	$\text{C}=\text{S}$ $n \rightarrow \pi$	54
(—)-ментилксантогенат	3630	66	4,80	0,073	$\text{S}-\text{C}=\text{S}$ $n \rightarrow \pi$	55
2,2-динитрокамфан	2700	300	—3,35	0,012	$\text{C}-\text{NO}_2$ $n \rightarrow \pi$	56
(—)-ментиловый эфир (+)-3-хлор- β -нитрозомасляной кислоты	6350	17,2	0,648	0,038	$\text{C}-\text{NO}$ $n \rightarrow \pi$	57
(+)-1-метилгептилнитрит	3720	60	0,50	0,01	$\text{O}-\text{NO}$ $n \rightarrow \pi$	58
N,N-диметиламида α -азидопропионовой кислоты	2800	25	0,45	0,024	$\text{C}-\text{N}_3$ $n \rightarrow \pi$	59
α -диазокамфора	4070	19,5	0,255	0,013	$\text{C}=\text{N}_2$ $n \rightarrow \pi$	60
(+)-1-метилгептилиодид	2700	100	0,5	0,005	$\text{C}-\text{I}$ $n \rightarrow \sigma$	61
α -бромпропионовая кислота	2300	400	2,6	0,006	$\text{C}-\text{Br}$ $n \rightarrow \sigma$	62
L-цистин	2500	300	0,7	0,002	$\text{S}-\text{S}$ $n \rightarrow \sigma$	60

влекла особенное внимание как экспериментаторов^{8, 54}, так и теоретиков^{21, 42}. Козман, Уолтер и Эйринг²¹ уже давно применили одноэлектронную теорию оптической вращательной способности к случаю 3-метилцикlopентанона (VIII). Теоретический подход был основан на старом отнесении поглощения карбонильной группы при 3000 Å к $n \rightarrow \sigma$ -переходу, однако было показано, что эквивалентный анализ возможен в рамках нового отнесения^{64, 65} поглощения к $n \rightarrow \sigma$ -переходу. Более поздняя работа⁶⁶ основана на этом отнесении.

В первоначальном теоретическом исследовании²¹ было показано, что $n \rightarrow \sigma$ -переход карбонильной группы состоит главным образом из $2p_y \rightarrow 2p$ атомного перехода кислорода, который имеет теоретический магнитный момент 1,0 β_m в направлении x . Предполагалось, что возмущения, возникающие из-за неполного экранирования ядер электронами группы $3 - \text{CH}_3$ и атома *cis*-4-Н:



в VIII смешивают $n \rightarrow \sigma$ -переход с небольшой компонентой $2p_y + 3d_{xy}$ атомного перехода кислорода, которая имеет электрический дипольный момент в требуемом направлении x . Вращательная способность VIII, рассчитанная²¹, исходя из этих предположений, была того же порядка, что и измеренная экспериментально. В аналогичном рассмотрении, основанном на отнесении поглощения карбонильной группы при 3000 Å⁶⁶ к $n \rightarrow \pi$ -переходу предполагалось, что вращательная способность насыщенных диссимметричных кетонов возникает в результате смешивания $2p_y \rightarrow 2p_x$ и $2p_y \rightarrow 3d_{yz}$ атомных переходов в атоме кислорода, которые соответственно имеют магнитный и электрический моменты, направленные вдоль оси связи $\text{C}=\text{O}$.

Однако Волькенштейн и Кручек⁶⁷ показали недавно, что орбиты Слейтера, использованные Козманом и другими²¹ слишком велики; использованные $2p$ -орбиты кислорода имеют максимальную плотность заряда на расстоянии 1,41 Å от ядра атома кислорода, в то время как экспериментальное значение длины $\text{C}=\text{O}$ -связи⁶⁸ составляет только 1,21 Å. Повторяя расчет с атомными орбитами углерода и кислорода, найденными Поплом и Сидманом⁶⁹ для формальдегида, Волькенштейн и Кручек показали⁶⁷, что прежняя оценка²¹ была завышена в 10^4 раза.

Кроме того, самый низкий $2p \rightarrow 3d$ -переход в атоме кислорода лежит, как показывает опыт⁷⁰, при 94420 см^{-1} (1027 Å), в то время как теоретическое значение, использованное в ранней работе²¹, было только на 36000 см^{-1} больше энергии поглощения карбонильной группы при 3000 Å. Таким образом, степень смешивания двух переходов была переоценена, так как при прочих равных обстоятельствах степень заимствования силы диполя обратно пропорциональна квадрату разности между энергиями переходов⁷¹. Между 1000 и 3000 Å, возможно, имеется еще ряд электронных переходов, которые смешиваются в большей мере, чем переход $2p \rightarrow 3d$ атома кислорода, с $n \rightarrow \pi$ -переходом карбонильных соединений.

Изучение⁷²⁻⁷⁵ влияния заместителей на интенсивность поглощения карбонильной группы при 3000 Å показывает, что наиболее важные из этих донорных переходов имеют характер переноса заряда. Коэффи-

ТАБЛИЦА 3

Электронные спектры и циркулярный дихроизм ненасыщенных кетонов

Соединение	Поглощение		Циркулярный дихроизм (н. д.)		Ссылки на литературу	
	$\lambda_{\text{макс.}}$, А	ϵ	$\lambda_{\text{макс.}}$, А	$(\epsilon_L - \epsilon_T)$	УФ	ц. д.
Бицикло [2,2,2]-октен-5-он-17 (V)	2980 2020	110 3000	2980	10,1	53	76
Бицикло [2,2,1]-гептен-5-он-2 (VI)	3080 2100	290 3000	3060 < 2400	9,6 < 1	53	76
Парасантонид (VII)	3080 2280	805 6600	3070 2400	29,5 5	76	76
Диметилдibenзосуберон (XIV)	2975 2450	670 9800	3000 2550	33 29	76	76
(—)-Карвон	3285 2290	33 10000	3275 2300	0,22 2,5	60	60
(+)-Пулегон	3290 2460	34 5600	3330 < 2600	0,33 $< 0,1$	60	60
3 β -Окси-андростен-5-он-17	2940 2395	46 70	2990 2360	2,95 —0,2	60	60
5 α -Андростен-2-17-он	2960 2355	40 104	2985 2340	3,45 —0,3	60	60
Андростадиен-3,5-он-17	2930 2360	131 22400	2990 2300	2,99 —102	60	60

ТАБЛИЦА 4

Электронные спектры и вращательная дисперсия стероидных кетонов, замещенных в α -положении к карбонильной группе

Соединение	Заместит.	$\lambda_{\text{макс.}}$, А	ϵ	$\lambda_{\text{пик}}$	$\lambda_{\text{впад.}}$	$[a^A g]$	Ссылка на литературу	
							погл.	вращ.
5 α -холестанон-2		2795	25	3100	2670	121000°	77	78
3 α -бром-	A	3120	110	3350 ⁺	2900 ⁺	27200 ⁺	77	79
3 α -фенил-	A	2990	220	3170	2800	30300	75	75
3 β -фенил-	Э	2820	60	3170	~ 2750	~ 4800	75	75
5 α -холестанон-3		2860	23	3070	2670	6570	72	79
2 α -фтор-	Э	2800	18	2090	2600	4810	80	80
2 α -хлор-	Э	2790	40	3100	2650	5400	72	89
2 α -бром-	Э	2820	39	3100	2700	6200	72	80
2,2'-дибromo-	A+Э	2940	135	3300	2900	18600	72	79
3 β -ацетокси-5 α -холестанон-7		2830	56	2740	3100	—1500	72	79
6 α -бром-	Э	2790	73	2650	3000	—2700	72	79
6 β -бром-	A	3090	182	3350	2875	14300	72	79
8 β -бром-	A	3040*	158*	2875	3350	—30900	72	79
3 β -ацетокси-5 α -спиростанон-11		2940	55	3250	2900	≥ 1500	72	79
12 α -фтор-	A	3100	+	3400	2900	11700	79	79
12 α -хлор-	A	3100	+	2900	3400	—11600	79	79
12 α ,23-дибром-	A	3170	195	3000	3400	—14800	72	79

+ Значения для 3 α -бром-17 β -пропионилокси-5 α -андростанона-2* Значения для соответствующего 6 α , 8 β -дибром производного.

+ Данные отсутствуют.

циент экстинкции $n \rightarrow \pi$ полосы формальдегида ($\epsilon_{\text{макс}} = 5$) увеличивается в два и затем в четыре раза при последовательном замещении атомов водорода группами CH_3 , и еще большие изменения в интенсивности происходят при вступлении формально несопряженных ненасыщенных

групп (табл. 3) или атомов, имеющих неподеленную пару электронов (табл. 4), в положения, соседние с группой $C=O$ в насыщенной углеродной цепи.

Спектры поглощения таких кетонов часто содержат полосы, которые не могут быть приписаны ни одному из хромофоров в отдельности. Ряд β , γ -ненасыщенных кетонов поглощает с различной интенсивностью в области 2000—2600 Å (табл. 3) — между поглощением олефинов при 1800 Å и полосой карбонильной группы при 3000 Å. В той же области появляются высоко интенсивные полосы α , β -ненасыщенных кетонов, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, который, как известно, имеет характер переноса заряда⁸¹, и аналогичный переход может происходить с меньшей вероятностью в β , γ -ненасыщенных кетонах, если π -орбиты карбонильной и винильной групп перекрываются или квази-сопряжены.

Теоретическое исследование⁵³ показало, что интеграл π -перекрывания между карбонильной и винильной группами в **V** составляет около четверти от интеграла перекрывания этих групп в α , β -ненасыщенном кетоне без стерических препятствий, и момент, вычисленный для перехода с переносом заряда электрона с винильной связывающей π -орбиты на карбонильную разрыхляющую π -орбиту, количественно объясняет интенсивность поглощения полосы при 2020 Å (табл. 3). Усиление поглощения карбонильной группы при 3000 Å у кетона (**V**) было объяснено смешиванием $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода с переносом заряда, обусловленным перекрыванием орбиты неподеленной пары атома кислорода и π -орбиты винильной группы, возможно, благодаря некопланарному расположению ненасыщенных групп в молекуле.

Слейтеровские орбиты при больших межъядерных расстояниях не надежны, и не ясно, имеет ли физический смысл вычисленный интеграл перекрывания (0,0021) между неподеленной парой кислорода и винильной π -орбитой⁵³ в **V**. Кроме того, постулированное перекрывание, в общем, не может объяснить наблюдаемого явления, так как полоса переноса заряда и увеличение интенсивности поглощения карбонильной группы при 3000 Å наблюдаются и в таких случаях, как дегидроизоандростерон (**IX**) (табл. 3, рис. 7), где карбонил и винильная группа отстоят друг от друга на 8 Å. В общем кажется вероятным, что электроны неподеленной пары карбонильного атома кислорода во всех кетонах делокализованы, хотя основная часть электронной плотности неподеленной пары сосредоточена у атома кислорода, а плотности у атомов углерода не велики. Карбонильная разрыхляющая π -орбита тоже делокализована, и в ненасыщенных кетонах, таких как **V** и **IX**, винильная группа через насыщенные атомы углерода немного сопряжена с неподеленной парой и разрыхляющей π -орбитой карбонильной группы.

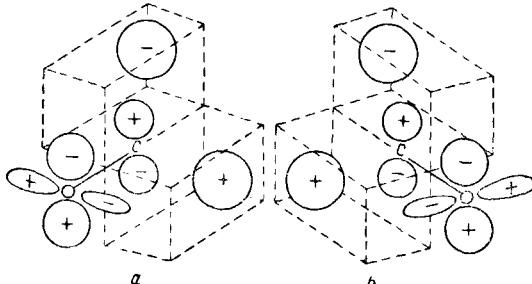
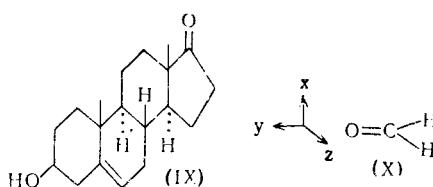


Рис. 7. Относительные положения и фазы орбит, участвующих (31 и 32) в электронном переходе, ответственном за полосу поглощения при 3000 Å у оптически активных кетонов с *a* — электронодонорным заместителем в нижнем правом или верхнем левом дальнем октанте или с двумя такими заместителями, по одному в каждом из этих октантов и *b* — электронодонорным заместителем в верхнем правом или нижнем левом дальнем октанте или с двумя такими заместителями, по одному в каждом из этих октантов



С этой точки зрения смешивание $n \rightarrow \pi$ -перехода и $\pi \rightarrow \pi$ -перехода с переносом заряда в неплоских ненасыщенных кетонах происходит в результате перекрывания соответствующих орбит у соседних атомов, связывающих карбонильную и винильную группы, а не в результате прямого перекрывания орбиты неподеленной пары и карбонильной разрыхляющей π -орбиты с винильными π -орбитами.

Делокализация электронов неподеленной пары карбонильной группы отчетливо показана в недавних расчетах формальдегида по методу самосогласованного поля^{82, 83}. Высшая из занятых и низшая из незанятых орбит, ψ_1 и ψ_2 , соответственно, имеют вид

$$\psi_1 = 0,905Y_O - 0,270Y_C - 0,299(H_1 - H_2) \quad (29)$$

и

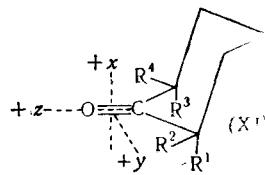
$$\psi_2 = 0,812X_O - 0,799X_C, \quad (30)$$

где Y_O и Y_C — это, соответственно, $2p_y$ -орбиты атомов кислорода и углерода, X_O и X_C — $2p$ -орбиты О и С, H_1 и H_2 представляют собой $1s$ -орбиты атомов водорода, а расположение осей координат показано в (X). Форма высшей занятой орбиты формальдегида ψ_1 показывает, что значительная часть плотности заряда расположена на метиленовой группе, а подобный расчет более сложных карбонильных соединений, вероятно, приведет к открытию аналогичной делокализации электронов неподеленной пары атома кислорода. Поскольку часть плотности неподеленной пары находится на метиленовой группе, $n \rightarrow \pi$ -переход в формальдегиде $\psi_1 \rightarrow \psi_2$ включает перенос заряда от атомов водорода на карбонильную разрыхляющую π -орбиту. Компонента переноса заряда в переходе $\psi_1 \rightarrow \psi_2$ становится разрешенной для электрического диполя с y -поляризацией в точках поворота (или около них) колебаний, совершаемых атомами водорода над или под плоскостью молекулы (yz), тогда как магнитная дипольная компонента поляризована в направлении z и момент, вычисленный⁵² из (29) и (30), равен 1,1 вм .

Увеличение интенсивности поглощения при 3000 Å, наблюдаемое при замещении водородных атомов формальдегида алкильными группами, можно приписать увеличению вклада в поглощение из перехода с переносом заряда. Парафины, не в меньшей мере чем олефины, эфиры и другие доноры с неподеленной парой, дают полосы переноса заряда с иодом⁸⁴, причем потенциал ионизации парафинов только на 0,9—1,1 eV выше, чем у соответствующих олефинов⁸⁵. Перфторалкильные группы являются плохими донорами электронов, и интенсивность $n \rightarrow \pi$ -полосы ацетона⁸⁶ (ϵ_{\max} 22) понижена в его трифторм производном⁸⁷ (ϵ_{\max} 9). Перфторпарафины не дают полосы переноса заряда с иодом⁸⁴, и трифторметан⁸⁸ имеет более высокий потенциал ионизации (13,8 eV), чем метан⁸⁵ (12,99 eV).

Электронодонорные заместители, которые повышают интенсивность поглощения оптически активного кетона, часто увеличивают и вращательную способность соединения^{73, 89}. В диссимметричных циклогексанонах как увеличение интенсивности⁷², так и изменение вращательной

способности определяются в основном стереохимической ориентацией заместителя. Если к любому из атомов углерода, соседних с карбонильной группой в циклогексаноне присоединить экваториальный атом галогена или фенильную группу (**XI**, R² или R⁴ — заместитель, остальные



R=H), то они приведут лишь к небольшому изменению интенсивности поглощения при 3000 Å и вращательной способности молекулы, тогда как аксиальный галоген или фенильная группа (**XI**, R¹ или R³ — заместитель, остальные R=H) вызывают значительные изменения.

В двух изомерных аксиальных α -галогенциклогексанонах заместители приводят к противоположному по знаку изменению вращательной силы⁹⁰. Атомы хлора или брома, замещающие водород в положении R¹ в **XI** усиливают поглощение лево-циркулярно поляризованного света, сообщая полосе положительную вращательную силу, а атом галогена, находящийся в положении R³, усиливает поглощение право-циркулярно поляризованного света (табл. 4). Аксиальный атом брома вызывает большее изменение во вращательной способности, чем такой же атом хлора, а аксиальный атом фтора в α -положении приводит к противоположному по знаку изменению вращательной способности (табл. 4).

Эти наблюдения привели к формулировке правила октантов⁴², которое связывает знак вращательной способности оптически активного кетона в области 3000 Å со стереохимическим расположением атомов, создающих диссимметрию в молекуле. Узловые плоскости 2p_y-орбиты неподеленной пары кислорода и карбонильной разрыхляющей π_x -орбиты (**XI**) делят пространство возле карбонильной группы на восемь частей, из которых обычно наиболее важные четыре дальних октанта в полусфере — z. Заместители, за исключением фтора, находящиеся в верхнем левом или нижнем правом дальних октантах (**XII**) по отношению к наблюдателю, смотрящему в направлении —z, вносят положительный вклад во вращение молекулы при 3000 Å, в то время как соответствующие заместители в верхнем правом и нижнем левом дальних октантах (**XII**) дают отрицательный вклад.

$$\begin{array}{c|cc}
 +x & +x \\
 -y & +y \\
 -z & -z \\
 \hline
 -x & -x \\
 -y & +y \\
 -z & -z
 \end{array} \quad , \quad (\text{XII})$$

Замещение на фтор приводит к противоположному по знаку изменению вращательной способности по сравнению с соответствующим алкилом, ненасыщенной группой или любым другим галогеном^{42, 75, 90, 91}. Фтор, являющийся плохим донором электронов, вносит меньший вклад

в перенос заряда в переходе $n \rightarrow \pi$, чем водород, который он замещает, и поэтому интенсивность поглощения при 3000 Å уменьшается (табл. 4). В соединении (**XI**, все R = H) электрические моменты из вкладов в перенос заряда от атомов водорода (R¹=H и R³=H) имеют равные и антипараллельные компоненты в направлении z, так что суммарная вращательная сила равна нулю. Но если R¹=F, вклад оставшегося атома водорода, R³=H, преобладает, и соединение (**XI**, R¹=F, R²=R³=R⁴=H) имеет отрицательную вращательную силу, как все циклогексаноны, у которых заместитель R³ является более сильным донором электронов, чем водород.

Группы, лежащие в узловой плоскости или поблизости от нее, такие как экваториальный атом галогена в галоидциклогексанонах (**XI**, R² или R⁴=галоген, остальные R=H), вызывают только небольшое изменение во вращательной способности и в интенсивности поглощения при 3000 Å (табл. 4), так как орбиты неподеленных пар атома галогена не могут одновременно перекрываться с 2p_y-орбитой неподеленной пары кислорода и разрыхляющей π_x-орбитой группы C=O, за исключением случаев, когда ядра находятся в точках поворота колебаний, которые совершают атом галогена в октантах, лежащих выше и ниже плоскости yz. Смешивание перехода с переносом заряда электрона неподеленной пары галогена с карбонильной разрыхляющей π-орбитой происходит благодаря колебаниям. Оно мало в экваториальных α-галогенциклогексанонах, однако в аксиальных изомерах смешивание достигает значительной степени, так как орбиты неподеленной пары галогена одновременно перекрываются с 2p_y-орбитой неподеленной пары кислорода и карбонильной разрыхляющей π_x-орбитой и в том случае, когда ядро атома галогена находится в равновесном положении.

Если включить в рассмотрение перенос заряда, то полосу поглощения замещенных кетонов при 3000 Å можно приписать переходу между составными орбитами

$$\Psi_3 = 2p_y - c_1 D \quad (31)$$

и

$$\Psi_4 = \pi_x^* - c_2 D \quad (32)$$

где 2p_y, π_x^{*} и D относятся, соответственно к 2p-орбите неподеленной пары кислорода, карбонильной разрыхляющей π-орбите и донорной орбите заместителя, причем, коэффициенты смешивания c₁ и c₂ малы по сравнению с единицей. Орбиты атомов углеводородной цепи, соединяющей карбонильную группу с донорным заместителем также вносят вклад в Ψ₃ и Ψ₄, однако коэффициенты при этих орбитах очень малы и знак их не известен. Со спектроскопической точки зрения Ψ₃ и Ψ₄ должны представлять собой отрицательные разрыхляющие комбинации орбит, вносящих основные вклады (31 и 32). В экваториальных α-галогенциклогексанонах и в особенности в ацетилгалогенидах карбонильная n→π-полоса сдвинута под влиянием атома галогена в сторону более коротких волн⁷². Это показывает, что энергия карбонильной разрыхляющей π-орбиты повышается при введении заместителя. В случае аксиальных α-галогенциклогексанонов, где заместитель перекрывается как с орбитой неподеленной пары кислорода, так и с карбонильной π-орбитой, наблюдается сдвиг карбонильной n→π-полосы в сторону более длинных волн, так что влияние атома галогена вызывает еще большее повышение энергии орбиты неподеленной пары кислорода, чем энергии карбонильной разрыхляющей π-орбиты.

В диссимметричном кетоне с донорными группами в нижнем правом или верхнем левом дальнем октане или донорными группами в обо-

их этих октантах относительные положения и фазы орбит, участвующих в переходе $\Psi_3 \rightarrow \Psi_4$ (рис. 7, a) таковы, что электрический дипольный момент, обусловленный вкладом перехода с переносом заряда, имеет компоненту, параллельную магнитному моменту, ориентированному вдоль связи C=O. В результате такой переход имеет положительную вращательную силу. В энантиомере с донорными группами в верхнем правом или нижнем левом дальнем октанте или в обоих этих октантах (рис. 7, b) возбуждение $2p_y \rightarrow 2p_x$ у атома кислорода включает вращательное смещение заряда в противоположную сторону.

Результирующий магнитный момент антипараллелен компоненте электрического момента, возникающего при переносе заряда и направленного вдоль оси связи C=O, так что переход $\Psi_3 \rightarrow \Psi_4$ у энантиомера имеет отрицательную вращательную силу⁵².

Модель, использованная Лабхартом и Ваньером⁵³ для объяснения спектра поглощения V, недавно была применена при рассмотрении вращательной способности двух энантиомеров этой молекулы при 3000 Å. Положительная вращательная сила этого соединения при 3000 Å была связана с переходом $\Psi_5 \rightarrow \Psi_6$, где

$$\Psi_5 = 2p_y + c_1 D \quad (33)$$

$$\Psi_6 = \pi_x^* + c_2 D \quad (34)$$

а отрицательная вращательная сила энантиомера V отнесена⁹¹ за счет перехода $\Psi_3 \rightarrow \Psi_6$. Молекулярная орбита Ψ_5 представляет собой связывающую комбинацию орбиты неподеленной пары кислорода и донорной орбиты, и Ψ_5 имеет меньшую энергию, чем разрыхляющая комбинация Ψ_3 , так что V должно поглощать при более коротких длинах волн, чем его энантиомер. Однако спектры поглощения оптических изомеров, снятые в неполяризованном свете, совершенно идентичны*. Для смешивания электронных возбуждений необходимо, чтобы переход с переносом заряда содержал небольшой вклад из карбонильного $n \rightarrow \pi$ -перехода. Полосы переноса заряда, в случае формально несопряженных кетонов, можно отнести к переходу $\Psi_7 \rightarrow \Psi_4$, где

$$\Psi_7 = D + c_1 2p_y \quad (35)$$

Являясь связывающей комбинацией, Ψ_7 энергетически расположена ниже Ψ_3 , что соответствует наблюдаемому положению полосы переноса заряда и $n \rightarrow \pi$ -полосы в ненасыщенных кетонах (табл. 3). Если переход с переносом заряда не имеет магнитного момента, то вращательные силы $n \rightarrow \pi$ -полосы и полосы переноса заряда должны быть равны по величине и противоположны по знаку. Уравнения (18), (31), (32), (35) дают

$$R_{n,3} = R_{n \rightarrow \pi} = c_1 \mu_{n \rightarrow \pi} \rho_{n,3} \cdot \cos \theta, \quad (36)$$

где п. з. и $n \rightarrow \pi$ относятся соответственно к переходу с переносом заряда и $n \rightarrow \pi$ -переходу.

* Московитц¹⁷⁹ указал, что эта интерпретация ошибочна. В выражении поправки к энергии, вычисленной по теории возмущений для невырожденного случая, входит квадрат матричного элемента гамильтониана для n - и π -орбит, поэтому его знак не имеет значения. Следовательно, энергии двух энантиомеров будут одинаковыми, и соответствующие энергии переходов также будут равны. Мезон¹⁸⁰ согласился с этим (прим. перев.).

Формально несопряженные диссимметричные ненасыщенные кетоны обычно дают $n \rightarrow \pi$ -полосы и полосы переноса заряда, вращательные силы которых имеют противоположные знаки (рис. 8, табл. 3), хотя известны также и исключения⁷⁶, например, VI. Как правило, вращательная сила полосы переноса заряда меньше, чем для $n \rightarrow \pi$ -полосы погло-

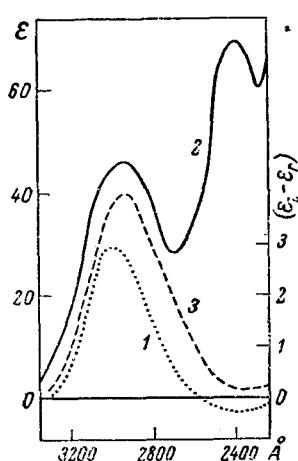
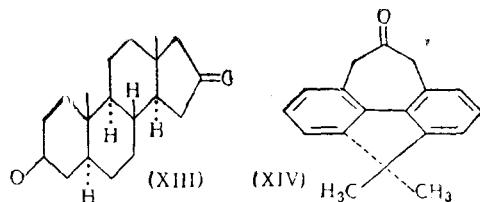


Рис. 8. Циркулярный дихроизм (1) и спектры поглощения **IX** (2) и **XV** (3) в этаноле

шения (табл. 3). Эти наблюдения заставляют предположить, что переход с переносом заряда включает в себя как вращательное, так и трансляционное смещение заряда, причем вращательная сила самого перехода с переносом заряда имеет знак, противоположный знаку вращательной силы, возникающей за счет примеси $n \rightarrow \pi$ -перехода. Стерическое расположение донорных орбит (рис. 7) обусловливает такое вращательное и трансляционное смещение заряда, при котором магнитные моменты $n \rightarrow \pi$ -перехода и перехода с переносом заряда параллельны для поглощения при 3000 Å (31 и 32) и антипараллельны для поглощения с переносом заряда (32 и 35).

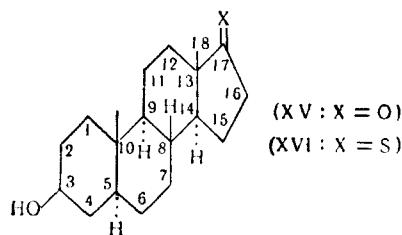
Из значений вращательной силы и силы диполя полосы поглощения при 3000 \AA , наблюдаемых для диссимметричных кетонов с симметрией C_2 , можно найти экспериментальные значения магнитного дипольного момента для карбонильного $n \rightarrow \pi$ -перехода⁵². Непосредственное молекулярное окружение карбонильной групппы, атомы колец C и D , расположены приблизительно симметрией C_2 , а атомы колец A и B слишком близко к групппе, чтобы оказывать значительное влияние на силу диполя полосы поглощения при 3000 \AA . Стат. ед. может быть разложена на две компоненты: параллельную оси связи $\text{C}=\text{O}$. Перпендикулярную к групппе равна силе диполя соответствующего неактивного незамещенного кетона ($258 \cdot 10^{-40} \text{ эл.-см.}$), а площади полосы при 3000 \AA циклопентанона), являются силой диполя компоненты карбонильной группы, ориентированной параллельно оси связи. Значение вращательной силы полосы поглощения равно $16,7 \cdot 10^{-40} \text{ эл.-стат. ед.}$, откуда для магнитного момента перехода можно найти значение $1,0 \text{ \mu}_\text{M}$. То же⁵² из данных по поглощению и оптической вращательности XIII в области 3000 \AA .



Поскольку для кетонов столь сильно отличающихся типов как XIII и XIV найдено одно и то же значение магнитного момента, вполне ве-

роятно, что магнитный момент для $n \rightarrow \pi$ -перехода в кетонах вообще приблизительно постоянен. В случае диссимметричных кетонов, не имеющих элементов симметрии (18), из экспериментальных значений вращательной силы и силы диполя полосы поглощения при 3000 Å, при использовании значения $\mu = 1,0 \beta_M$ можно найти угол θ . Для **XV** наблюдаемые вращательная сила и сила диполя $n \rightarrow \pi$ -полосы имеют⁵⁴, соответственно, значения 8,2 и $520 \cdot 10^{-40}$ эл.-стат. ед., откуда для угла между направлениями электрического и магнитного моментов перехода получается значение $\theta = 67^\circ$. Результирующий электрический момент, составляющий угол $\sim 67^\circ$ со связью C=O, помещенной в начале системы координат, определяющей октанты, является векторной суммой ряда вкладов. Вклад кольца D, направленный* перпендикулярно связи C=O, определяется из данных для циклопентанона ($D = 258 \cdot 10^{-40}$ эл.-стат. ед.), так что приблизительно половина силы диполя полосы поглощения при 3000 Å в случае **XV** вносится заместителями кольца D: атомами кольца A, B и C и 18-метильной группой.

Вектор, соединяющий 18-метильную группу в **XV** с началом координат, составляет угол $\sim 30^\circ$ со связью C=O, и в соответствии с правилом октантов⁴² эта группа сообщает переходу в **XVI** электрический момент с компонентой, антипараллельной магнитному моменту, внося во вращательную силу вклад со знаком минус. Векторы, соединяющие атомы кольца A, B и C с началом координат, ориентированы под углом $\sim 45^\circ$ к связи C=O. Эти атомы создают больший, чем 18-метильная группа, электрический момент, который имеет компоненту, параллельную магнитному моменту, так что общая вращательная сила $n \rightarrow \pi$ -полосы **XV** положительна. Значения углов между связью C=O и векторами, соединяющими начало координат с заместителями кольца D, оцененные из модели, и относительные фазы электрических моментов, создаваемых этими заместителями, определяемые правилом октантов⁴², соответствуют экспериментально найденному углу $\theta = 67^\circ$, если общая сила диполя поглощения при 3000 Å для **XV** составлена из следующих вкладов (в единицах 10^{-40} эл.-стат. ед.): 260 для кольца D, 245 для колец A, B, C и 15- и 18-метильной группы⁵⁴.



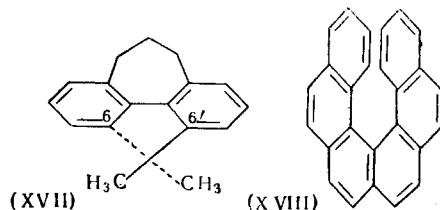
Конкретные величины вкладов не существенны, так как они, вообще, не могут быть определены точно, но важно знать относительные значения. Обращает на себя внимание малый вклад 18-метильной группы в дипольную силу по сравнению с вкладами атомов колец A, B и C, поскольку из последних только 12-метиленовая группа расположена столь же близко к связи C=O, как 18-метильная группа, а в насыщенных молекулах любой вклад должен быстро убывать по мере увеличения расстояния между взаимодействующими группами, хотя возможны вклады и в случае больших расстояний, например, в **IX** (рис. 8).

* См. сноску на стр. 2061.

Потенциалы ионизации алканов, как правило, уменьшаются в следующем порядке: первичные > вторичные > третичные > четвертичные, причем для этана потенциал ионизации равен 11,65 eV, а для циклогексана — 9,88 eV. Таким образом, переход (с переносом заряда) электрона от 18-метильной группы на карбонильную разрыхляющую π -орбиту в **XV** происходит при более высоких энергиях, чем соответствующие переходы от 12-метиленовой группы и других атомов колец *A*, *B* и *C*, следовательно, переход с переносом заряда для 18-метильной группы в меньшей мере смешивается с карбонильным $n \rightarrow \pi$ -переходом, и в результате вносит только небольшой вклад в силу диполя поглощения при 3000 Å.

Значение угла $\theta = 67^\circ$, найденное в **XV** для полосы при 3000 \AA , можно использовать далее, чтобы получить ⁵⁴ значение магнитного момента для поглощения соответствующего тиокетона (**XVI**) при 5000 \AA . Хотя 17-тиокарбонильные стероиды были получены, попытки ⁹² синтезировать 16-тионананалоги до сих пор не удались, и прямой метод, примененный ⁵² для оценки магнитного момента $n \rightarrow \pi$ -перехода карбонильной группы, не может быть использован для соответствующего перехода тиокарбонильной группы. Однако, если предположить, что углы между электрическим и магнитным моментами для $n \rightarrow \pi$ -перехода в **XV** и в аналогичном тиокетоне (**XVI**) одинаковы, то из экспериментальных значений ⁵⁴ вращательной силы и силы диполя полосы поглощения при 5000 \AA соответственно $3,0$ и $180 \cdot 10^{-40}$ эл.-стат. ед. можно оценить магнитный момент $n \rightarrow \pi$ -перехода в тиокарбонильной группе в $0,62 \beta_m$. (См. ¹⁷³⁻¹⁸³).

Спиралевидные сопряженные молекулы. Оптическая вращательная способность высокointенсивных полос поглощения в сопряженных молекулах обусловлена в общем случае электрическими дипольными переходами в π -электронной системе, которая из-за стерических факторов имеет спиралевидную форму. Стерическое напряжение в сопряженной молекуле может быть уменьшено либо за счет кручения легко деформируемой связи между циклами в диарильном соединении, например **XVII**, либо в результате равномерного распределения стерического напряжения по всей молекуле, как в случае очень больших ароматических углеводородов типа **XVIII**. Этим двум типам деформации соответствуют два механизма, посредством которых электрический дипольный $\pi \rightarrow \pi$ -переход приобретает магнитный момент и вращательную силу:



Если двойная C=C-связь изогнута (рис. 9), то узловые плоскости углеродных $2p_{\pi}$ -орбит не совпадают, и $\pi \rightarrow \pi$ -переход включает вращательное и трансляционное смещение заряда и создает вращательную силу, направленную вдоль связи C—C. Сила диполя и вращательная сила перехода связаны с углом изгиба β следующим образом:

$$D = D_{\text{Makc}} \cos^2 \beta \quad (37)$$

И

$$R = R_{\max} \sin^2 \beta \quad (38)$$

Для данного $\pi \rightarrow \pi$ -перехода в молекуле, в которой стерическое напряжение распределено равномерно, вращательная сила складывается из вкладов отдельных связей, однако в дифенилах (рис. 9) кручение связи между циклами (при сохранении плоских бензольных колец) вносит

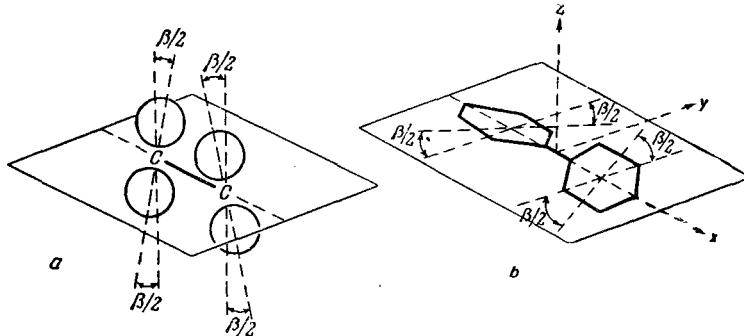
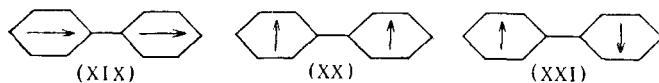


Рис. 9. Искаженные π -электронные системы: *a* — двойная связь $C=C$ с углом закручивания β и *b* — диарильное соединение с углом β между плоскостями ароматических колец

вклад во вращательную силу, возникающую только в результате переходов, которые поляризованы в направлении длинной оси молекулы (XIX). Вращательная сила такого перехода целиком создается за счет локальных моментов вдоль скрученной связи. Локальный электрический момент вдоль связи между циклами в дифениле составляет только небольшую долю от общего электрического момента любого перехода, поляризованного вдоль длинной оси (XIX), и вращательные силы этих переходов должны быть очень малы по сравнению с силами диполей:



$\pi \rightarrow \pi$ -Переходы дифенила, поляризованные перпендикулярно длинной оси, а именно, переход с мгновенными моментами (XX) и (XXI) приобретают вращательную силу в неплоской молекуле (рис. 9) вследствие взаимодействия парциальных электрических моментов каждого ароматического кольца. Парциальные моменты (XX), параллельные в плоской молекуле, в изогнутой молекуле создают силу диполя и вращательную силу, ориентированные * в направлении y , в то время как соответствующие силы, возникающие за счет парциальных моментов (XXI), антипараллельных в плоской молекуле, ориентированы по оси z (рис. 9). Зависимость вращательной силы и силы диполя от диэдрического угла β между плоскостями ароматических колец дифенила имеет вид

$$R_z = -R_y = R_{\pi/2} \sin \beta \quad (39)$$

$$D_z = D_0 (1 - \cos \beta)/2 \quad (40)$$

$$D_y = D_0 (1 + \cos \beta)/2 \quad (41)$$

* Под ориентацией вращательной силы и силы диполя следует понимать поляризацию перехода, в результате которого возникают эти силы, так как они являются псевдоскаляром и скаляром, соответственно, и не имеют определенного направления (Прим. перев.).

Общий электрический момент в любом случае слагается из парциальных электрических моментов (XX) и (XXI). Поэтому вращательная сила перехода в дифениле, поляризованного по короткой оси, при одинаковой силе диполя должна быть больше, чем переходов, поляризованных по длинной оси.

Дифенил является собственно диссимметричной * молекулой⁹³. При всех углах поворота он имеет симметрию D_2 (за исключением $\pi/2$, при котором молекула имеет две плоскости симметрии и зеркально поворотную ось четвертого порядка и относится к группе D_d). При дизэтическом угле $\beta = \pi/2$, вращательная сила переходов, поляризованных по длинной оси, равна нулю (38), а возбуждения несопряженных теперь бензольных колец, поляризованных по короткой оси, образуют симметричную (XX) и антисимметричную (XXI) комбинации, которые всегда вырождены, так что вращательные силы двух результирующих переходов взаимно компенсируют друг друга (39).

Теория молекулярных орбит Хюккеля показывает, что длинноволновая полоса поглощения дифенила обусловлена переходом, который поляризован по длинной оси (XIX), а более коротковолновая полоса в области кварцевого ультрафиолета возникает из группы четырех вырожденных в нулевом приближении переходов, поляризованных по короткой оси, причем одна пара имеет парциальные моменты (XX) и другая — (XXI). Для углов поворота, не равных $\pi/2$, вырождение снимается вследствие электронных взаимодействий. Заместители, необходимые для образования стабильных энантиомеров дифенила в некоторой степени видоизменяют эти направления поляризации. В частности, алкильные заместители в XVII сообщают электрические моменты, поляризованные по короткой оси, переходу, дающему длинноволновую полосу поглощения. Это проявляется (рис. 10) в возникновении двух небольших полос циркулярного дихроизма⁷⁶ в области 2800 Å, близких по величине, но противоположных по знаку. Вращательная сила дифенильного перехода, поляризованного по длинной оси, обусловленная собственной диссимметрией, должна проявиться в виде единственной полосы циркулярного дихроизма (38), однако поляризованные по короткой оси моменты, наведенные заместителями, образуют комбинации (XX) и (XXI) и обуславливают (39) наблюдаемый дихроизм (рис. 10). Таким образом, знак длинноволнового циркулярного дихроизма и оптической вращательной дисперсии замещенных дифенилов определяется в первую очередь химической природой заместителей, а не абсолютной конфигурацией дифенильного остова. Это согласуется с наблюдением⁹³ о том, что 2,2'-мостиковые дифенилы с абсолютной S-конфигурацией (XVII) имеют положительный знак длинноволнового эффекта Коттона для 6,6'-динитропроизводных и отрицательный — для 6,6'-диметил- и 6,6'-дихлорпроизводных.

Полоса циркулярного дихроизма при 2500 Å (рис. 10), соответствующая более коротковолновой полосе поглощения в XVII имеет большую вращательную силу, подтверждая поляризационные отнесения теории Хюккеля. Кривая дисперсии оптического вращения⁹³ указывает (рис. 10) на присутствие дополнительной полосы циркулярного дихроизма в области более коротких волн, имеющей сравнимую величину и противополож-

* Так мы переводим английский термин *inherently dissymmetric*, обозначающий тип диссимметрии, который определяется конформацией всей молекулы, действующей обычно как единый диссимметричный хромофор, а не присутствием асимметричных центров, создающих диссимметричное окружение вокруг симметричного хромофора (Прим. перев.).

ный знак, как это требует (39). Переходы, ответственные за коротковолновое поглощение бифенильных производных, поляризованные по короткой оси и обладающие большими вращательными силами, должны давать кривые циркулярного дихроизма и дисперсии оптического вращения, знаки которых определяются главным образом абсолютной конфигурацией дифенильного остова, а не влиянием заместителей. Это

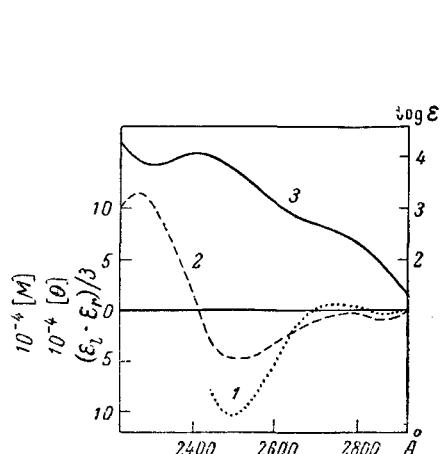


Рис. 10. Циркулярный дихроизм (1), дисперсия оптического вращения (2) и спектр поглощения (3) (+)-дифенила (XVII) в изооктане (по данным работ ⁷⁶ и ⁹³)

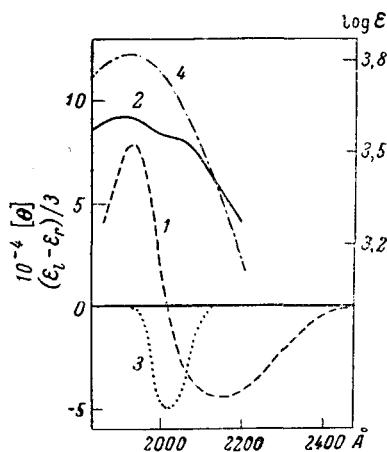


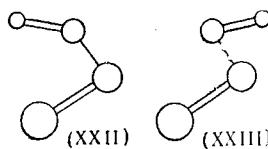
Рис. 11. Циркулярный дихроизм (1) и спектр поглощения (2) α -спиральной формы поли-L-глутаминовой кислоты, и циркулярный дихроизм (3) и спектр поглощения (4) неупорядоченной конформации (по данным работ ¹⁰⁹ и ¹¹⁶)

согласуется с правилом ⁹³, согласно которому дифенильные производные с абсолютной S-конфигурацией (XVII) и диэдрическим углом 45° имеют отрицательный эффект Коттона с амплитудой порядка 10^5 градусов в области $2400—2500 \text{ \AA}$, независимо от природы заместителей.

Модель с изогнутыми двойными связями (рис. 9) была использована для вычисления вращательной способности гексагелициена ^{66, 94} и стероидных диенов ^{95, 96}. Отклонения гексагелициена (фенантро[3,4-*c*]фенантрена) (XVIII) от копланарности были оценены ⁹⁴ из данных по дифракции рентгеновских лучей ⁹⁷ для пентагелициена (дибензо [*c, g*] фенантрена). Вычисленные значения вращения хорошо согласуются с наблюдаемыми как в области, в которой вещества прозрачны ⁹⁴, так и в области поглощения ⁶⁶. Для диссимметричных диенов отклонения от копланарности были оценены с помощью моделей Дрейдинга ⁹⁸. В случае (+)-транс- — 1,4,4а,8а-тетрагидро-4а-метилнафтилина, вращательная дисперсия которого связана с длинноволновой полосой поглощения, вычисленные значения вращения также удовлетворительно согласуются с опытом ⁹⁶.

Для диссимметричных диенов было сформулировано ⁹⁶ правило: цисоидные диены, изогнутые по типу правой спирали (XXII), имеют большую вращательную силу, $25 \cdot 10^{-40}$ эл.-стат. ед. и больше, и дают положительный эффект Коттона в области длинноволновой полосы поглощения для поликлических соединений в области $2600—2800 \text{ \AA}$. Правило было распространено ⁹⁹ на $\alpha\beta$ -ненасыщенные кетоны, которые как для цисоидной (XXII), так и для трансоидной (XXIII) конформаций, изогнутых по типу правой спирали, дают сильный положительный эффект

Коттона в области $n \rightarrow \pi$ -полосы переноса заряда при 2400—2600 Å. (См. 185, 189—200).



Полимеры, имеющие форму спирали. Оптическая вращательная способность макромолекул, содержащих несопряженные хромофоры, расположенные по спирали, была недавно рассмотрена Моффиттом^{100, 101}, Фиттсом и Кирквудом^{102, 103} в рамках теории связанных осцилляторов и последующими исследователями^{104—106} в связи с изменениями в оптическом вращении и вращательной дисперсии, которые наблюдаются^{107, 108} при переходе молекул полипептидов из формы беспорядочного витка в α -спиральную конформацию. Изменение вращательной способности сопровождается изменением спектра поглощения полипептидов¹⁰⁹ при 1900 Å (рис. 11), причем оба эффекта обусловлены корреляционными взаимодействиями диполей переходов отдельных амидных хромофоров.

Моффитт рассмотрел^{100, 101} спираль, состоящую из N амидных остатков, и показал, что из N возможных электронных переходов, соответствующих возбуждению каждого отдельного амидного хромофора, разрешены только три. Квази-симметричное взаимодействие возбуждений отдельных амидных хромофоров приводит к переходу с моментом, направленным вдоль оси спирали (рис. 12, a), а два квази-антисимметричных типа взаимодействия обусловливают вырожденный переход с моментом, направленным перпендикулярно оси спирали (рис. 12, b).

Каждый из разрешенных переходов включает смещение заряда по спирали в направлении поляризации, что приводит к появлению электрического и магнитного дипольных моментов перехода с одинаковой ориентацией. Для полипептида, имеющего форму правой спирали, и для возбуждения некоторого амидного хромофора с силой диполя D и частотой v результирующие вращательные силы (отнесенные к одному остатку) переходов, поляризованных параллельно и перпендикулярно оси спирали, R_{\parallel} и R_{\perp} , соответственно, равны^{100, 101}:

$$R_{\parallel} = -R_{\perp} = \pi v D \cos t \cdot \cos v, \quad (42)$$

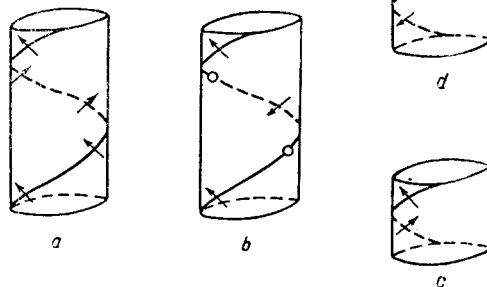


Рис. 12. Моменты перехода в полипептидной α -спирале, приводящие к поглощению амидной группы при 1900 Å: a — параллельный, квази-симметричный тип взаимодействий, b — одна из компонент дважды вырожденного перпендикулярного квази-антисимметричного типа взаимодействий, c — квази-симметричный и d — квази-антисимметричный тип взаимодействий в сегменте спирали, содержащем два остатка

соответственно, тангенциальным и вертикальным косинусами вектора момента перехода в каждом амидном хромофоре, который находится на радиальном расстоянии d от оси спирали. Обозначения вертикальный и тангенциальный относятся к цилиндрической системе координат, в которой направленный наружу радиус-вектор, тангенциальный вектор и вер-

где $\cos t$ и $\cos v$ являются, соответственно, вертикальным и тангенциальным косинусами вектора момента перехода в каждом амидном хромофоре, который находится на радиальном расстоянии d от оси спирали. Обозначения вертикальный и тангенциальный относятся к цилиндрической системе координат, в которой направленный наружу радиус-вектор, тангенциальный вектор и вер-

тикальное направление движения по спирали образуют правую систему координат (рис. 13).

Если радиальный косинус векторов момента перехода одного остатка равен нулю (что возможно для $\pi \rightarrow \pi$ -переходов амидного хромофора в α -спирале, поскольку плоскости амидных групп перпендикулярны радиальному вектору, проведенному из оси спирали^{110, 111}), то дипольные силы переходов, поляризованных параллельно и перпендикулярно, разрешенных в α -спирале, относятся друг к другу как

$$D_{\parallel}/D_{\perp} = \cos^2 v / \cos^2 t \quad (43)$$

Переход с меньшей силой диполя обуславливает поглощение при более низких частотах, причем интервал $\Delta\nu$ между энергиями двух разрешенных переходов при возбуждении данной амидной группы равен^{100, 101}

$$\Delta\nu = \nu_{\parallel} - \nu_{\perp} = \Sigma_m [1 - \cos(2\pi m/P)] V_m / hc \quad (44)$$

где P — число амидных остатков в одном витке спирали и V_m — энергия взаимодействия мгновенных моментов перехода данного остатка с его соседями, причем суммирование производится по всем соседним амидным группам m .

Пептиды и другие амиды имеют широкую $\pi \rightarrow \pi$ -полосу поглощения^{112, 113} вблизи 1850 Å с силой осциллятора $0,27 \pm 0,07$ для пептидов¹¹² и $0,237$ для диметилформамида¹¹³. Спектр кристалла миристамида, снятый в плоско поляризованном свете¹¹⁴, показывает, что наиболее вероятной ориентацией момента перехода является расположение под углом $9,1^\circ$ к линии связи азот — кислород. Причем линия, параллельная этому направлению и проходящая через атом азота, разрезает карбонильную группу (рис. 14). α -Спираль^{110, 111, 115} содержит $\sim 3,6$ амидных остатков в одном витке, имеющем высоту 5,4 Å при радиусе спирали 1,6 Å. Положение амидной группы в цилиндрической системе координат, построенной для правой α -спирали (рис. 13), задает для направления момента перехода, ответственного за амидное поглощение при 1850 Å, следующие значения углов: вертикальный 50° и тангенциальный 140° . При этих значениях переход в α -спирале, поляризованный параллельно, расположен при более низких частотах, причем разность энергий (44), вычисленная Мофиттом^{100, 101}, составляет: $\Delta\nu = -2800 \text{ см}^{-1}$. Для правой α -спирали вырожденный перпендикулярный переход (рис. 12, б) должен иметь положительную вращательную силу, равную $120 \cdot 10^{-40} \text{ эл.-стат. ед.}$, в то время как параллельный переход (рис. 12, а) в соответствии с правилом суммы для вращательных сил (22) должен давать отрицательное вращение с тем же абсолютным значением. Поскольку параллельный и перпендикулярный переходы в α -спирале мало отличаются по энергии, а вращательные силы равны по величине и противоположны по знаку, то два члена, вносимые ими в выражение для молекулярного вращения (23) приводят при сложении к аномальной зависимости вращения от четвертой степени длины волны^{100, 101}

$$[M']_{\lambda} = B_0 \lambda_0^4 / (\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 \quad (45)$$

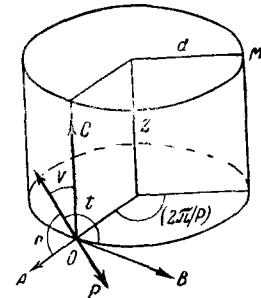


Рис. 13. Ориентация вектора момента p перехода $\pi \rightarrow \pi$, происходящего в точке O амидного остатка, в цилиндрической системе координат α -спирали, определяемой, соответственно, радиальным, тангенциальным и вертикальным векторами, OA , OB и OC . Остаток M отстоит от остатка O на высоту z вдоль оси спирали и угол $2\pi/P$ вокруг оси спирали, где P — число амидных остатков, приходящихся на один виток спирали

где $[M']$ — вклад двух разрешенных переходов α -спирали в молекулярное вращение одного амидного остатка при длине волны λ , λ_0 — средняя длина волны максимума поглощения, обусловленного двумя переходами, и b_0 — константа.

Из кривой аномальной вращательной дисперсии, наблюдаваемой¹¹⁶ для поли-*L*-глутаминовой кислоты и других полипептидов, построенных из *L*-аминокислот, в растворителях, благоприятствующих образованию α -спиральной конформации, получены экспериментальные значения констант уравнения (45): $b_0 \approx -640^\circ$ и $\lambda_0 \approx 2100 \text{ \AA}$, сравнимые по величине со значениями, рассчитанными Моффиттом^{100, 101}: $b_0 = -580^\circ$ и $\lambda_0 = 2100^\circ$.

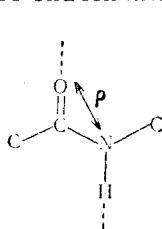


Рис. 14. Ориентация момента перехода, ответственного за поглощение полипептида при 1900 \AA в амидной группе

В спектрах ориентированных пленок поли-*L*-аланина и поли- γ -метил-*L*-глутамата, снятых в поляризованном свете, поглощения, обусловленные параллельным и перпендикулярным переходами α -спирали, связываются соответственно с полосами 2060 и 1910 \AA , что приводит к значению разности энергий $\Delta\nu = -2700 \text{ см}^{-1}$, хорошо согласующемуся с величиной, вычисленной Моффиттом^{100, 101}. В спектрах¹⁰⁹ водных растворов α -спиральной формы поли-*L*-глутаминовой кислоты полоса поглощения в виде плеча, соответствующая параллельному переходу, появляется при 2050 \AA , на более интенсивной полосе при 1900 \AA , обусловленной перпендикулярным переходом, соответствующие максимумы циркулярного дихроизма лежат¹¹⁸ при 2160 и 1920 \AA .

Из площадей полос циркулярного дихроизма найдены¹¹⁸ значения вращательных сил параллельного и перпендикулярного переходов, соответственно, -41 и $+36 \cdot 10^{-40} \text{ эл.-стат. ед.}$ для α -спиральной конформации поли-*L*-глутаминовой кислоты, в то время как вращательная сила амидного поглощения для конформации в виде беспорядочного витка равна $-14 \cdot 10^{-40} \text{ эл.-стат. ед.}$ Поскольку разность энергий параллельного и перпендикулярного переходов α -спирали составляет около половины ширины полосы суммарного поглощения, то соответствующие полосы циркулярного дихроизма перекрываются и в некоторой степени взаимно гасятся, так что абсолютные величины вращательных сил больше значений, найденных из экспериментальных данных по циркулярному дихроизму в растворе. Соответствие между экспериментом и теорией является аргументом в пользу предположения Моффитта о том, что полипептиды, построенные из *L*-аминокислот, образуют правую α -спираль. В настоящее время это предположение подностью подтверждено при исследовании строения миоглобина с помощью дифракции рентгеновских лучей¹¹⁹.

Кроме того, Моффитт предположил^{100, 101}, что полипептиды в α -спиральной конформации могут рассматриваться как единые поглощающие системы, и он ввел в своей теории циклические граничные условия. Позднее Моффитт, Фиттс и Кирквуд показали¹²⁰, что без этих граничных условий появляется дополнительный вклад во вращательную силу, направленную* перпендикулярно оси α -спирали. Первоначальные члены (42) и дополнительный член, по-видимому, имеют сравнимые величины, так что согласие между первоначальной теорией Моффитта^{100, 101} и экспериментом было кажущимся¹²⁰.

Однако дополнительный член имеет значение только в качестве поправки для учета концов цепи и он существен только для спиралей, состоящих из небольшого числа амидных групп. Квази-симметричное вза-

* См. сноску на стр. 2061.

имодействие $\pi \rightarrow \pi$ -переходов двух амидных хромофоров, составляющих отрезок α -спиралы (рис. 12, c), приводит к появлению двух вкладов во вращательную силу этого отрезка. Оба вклада отрицательны, и один R_{\parallel}^S направлен* параллельно, другой R_{\perp}^S — перпендикулярно оси спирали:

$$R_{\parallel}^S = 2\pi v d D \cos t \cdot \cos v \cdot \sin^2(\pi/P) \quad (46)$$

$$R_{\perp}^S = -\pi v Z D \cos^2 t \cdot \sin(2\pi/P)/2 \quad (47)$$

где Z — высота отрезка спирали, содержащего один остаток и $2\pi/P$ — угол между двумя соседними амидными остатками (рис. 13). Аналогично, квази-антисимметричное взаимодействие двух возбуждений амидных групп приводит к появлению двух вкладов во вращательную силу отрезка спиралы (рис. 12, d). Оба вклада положительны и направлены перпендикулярно оси спирали:

$$R_{\perp}^a = 2\pi v D \cos t \cdot \cos v \cdot \sin^2(\pi/P) \quad (48)$$

$$R_{\perp}^{a'} = \pi v Z D \cos^2 t \cdot \sin(2\pi/P)/2 \quad (49)$$

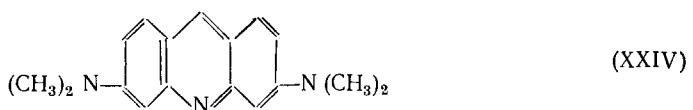
Члены первоначальной теории Моффитта^{100, 101} представлены (46) и (48), а дополнительные члены из расчетов Моффитта, Фиттса и Кирквуда¹²⁰ — (47) и (49).

В полипептидной α -спирале обычно имеются два остатка, соседних с данной амидной группой и расположенных к ней под углами $\pm(2\pi/P)$. Взаимодействие момента $\pi \rightarrow \pi$ -перехода амидной группы с моментами соседних остатков создает вклады во вращательную силу α -спиралы, которые передаются (46) — (49). Вклады, определяемые (47) и (49), взаимно компенсируются, так как они зависят от $\sin(2\pi/P)$, который отрицателен для одного соседнего остатка и положителен для другого, в то время как вклады, описываемые (46) и (48), складываются, так как они зависят от $\sin^2(\pi/P)$.

Аналогичные соображения могут быть применены к взаимодействию моментов возбуждения данной амидной группы с моментами двух ее m -тых соседей и к взаимодействиям, включающим концевые остатки. Физически сумма вкладов во вращательную силу α -спиралы, определяемых (47) или (49) исчезает, когда N велико, потому что эти члены зависят только от тангенциальных компонент моментов амидного возбуждения. Тангенциальные компоненты, $\rho \cdot \cos t$ (рис. 13), при квази-симметричном взаимодействии (рис. 12, a) приводят только к магнитному моменту, а при квази-антисимметричном взаимодействии (рис. 12, b) — только к электрическому моменту, так что в обоих случаях не выполняются условия (18), необходимые для существования отличной от нуля вращательной силы.

Катионные красители типа акридиноранжа (XXIV), адсорбированные на поли-*L*-глутаминовой кислоте, в растворе обнаруживают аномальную вращательную дисперсию в области длинноволновой полосы поглощения красителя, если полипептид имеет α -спиральную конформацию, тогда как для конформации¹²¹ в виде беспорядочного витка аномальная дисперсия не наблюдается. У XXIV наблюдаются два эффекта Коттона, — отрицательный и положительный, имеющие точки перегиба при 4680 и 5100 Å, соответственно. Отрицательный эффект имеет амплитуду 150 000°, которая не зависит от ионной силы раствора и от соотно-

* См. сноска на стр. 2061.



шения между числом остатков глутаминовой кислоты и числом молекул (n) красителя, изменяющимися в пределах от 10 до 10^4 , в то время как положительный эффект равен нулю для небольших значений n и малой ионной силы и достигает максимальной амплитуды в $300\ 000^\circ$ в среде с высокой ионной силой при $n \sim 500$. Поли-*D*-глутаминовая кислота и **XXIV** дают соответствующие эффекты Коттона с противоположными знаками, и аналогичные результаты получены с другими катионными красителями, образующими агрегаты в растворе. Появление наведенных эффектов Коттона объясняется спиральным расположением молекул красителя, возникающего либо в результате упорядоченной адсорбции молекул красителя вдоль полипептидной спирали, когда за концом одной адсорбированной молекулы начинается другая, либо в результате ассоциации молекул красителя по касательной, когда направление спирали агрегата из молекул красителя определяется направлением полипептидной α -спирали.

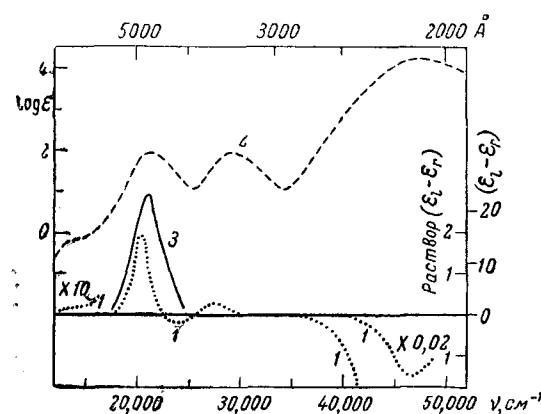


Рис. 15. Циркулярный дихроизм (1) и спектр поглощения (2) **XXV** в водном растворе и циркулярный дихроизм кристалла $\text{Zn}^{(+)}\text{—Coen}_3\text{Cl}_3\text{NaCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3) для излучения, направленного вдоль оптической оси

сперсию в области поглощения пуриновых и пиридиновых остатков при 2800 \AA ¹²². При денатурировании дезоксирибонуклеиновой кислоты амплитуда эффекта Коттона уменьшается и максимум вращения сдвигается в сторону более длинных волн. У винильных полимеров, образующихся из оптически активных олефинов или из рацемических олефинов в присутствии диссимметричного катализатора, наблюдается большая вращательная способность, чем в тех случаях, когда имеются отдельные асимметрические атомы. Это обусловлено спиральным закручиванием углеводородной цепи в одном направлении^{123, 124}. Недавно рацематы винильных полимеров были разделены на антиподы¹²⁵. (См. 201–208).

Комpleксы металлов. После работ Коттона⁶ и Вернера¹⁰ оптическую вращательную способность комплексов переходных металлов широко исследовали Кун⁹, Егер¹⁰ и Матьё¹¹ с целью установления абсолютной и относительной конфигурации комплексов. Однако было обнаружено¹²⁶, что предложенные оптические методы приводят к иным результатам, чем методы, основанные на растворимости^{127, 128}, использованные для определения конфигурации различных комплексных ионов. На основании модели Куна и Байна¹²⁹ иону (+)-три(этилендиамин)кобальта(III) была приписана абсолютная конфигурация, энантиомерная с конфигурацией (III), установленной методом дифракции рентгеновских лучей³⁸. До появления теории поля лигандов природа электронных переходов, ответственных за поглощение и вращательную способность комплексов металлов, не была понята, и только объединение Моффиттом¹³⁰

полинуклеотиды и нуклеиновые кислоты обнаруживают аномальную вращательную ди-

ТАБЛИЦА 5

Спектры поглощения и циркулярного дихроизма комплексов переходных металлов

Комплекс	Поглощение		Циркулярн. дихр.		Переход	Ссылки на литературу
	$\lambda_{\text{макс.}}$	ϵ	$\lambda_{\text{макс.}}$	$(\epsilon_l - \epsilon_r)$		
(+) - Три(этилендиамин)-кобальт(III)	7300	0,35	7300	+0,008	$^1A_1 \rightarrow A_2, ^3E$	137
	4690	84	4930	+1,89	$^1A_1 \rightarrow E_a$	
			4280	-0,166	$^1A_1 \rightarrow ^1A_2$	
	3400	74	3610	+0,250	$^1A_1 \rightarrow ^1E$	
Гексамминкобальт(III)	2080	15 000	2150	-60	Перенос заряда	137
	4760	60			$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$	
	3420	44			$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$	
(-) - Триоксалаткобальт(III)	5990	143	6170	+1,80	$^1A_1 \rightarrow ^1A_2, ^1E_a$	138
	4180	210	4000	-0,20	$^1A_1 \rightarrow ^1E_b$	
	2750	15 000			Перенос заряда	
Три(+) - (оксиметиленкамфора) кобальт(III)	6070	130	7100	-0,50	$^1A_1 \rightarrow ^1A_2$	60
			6030	+6,20	$^1A_1 \rightarrow ^1E_u$	
	4250	460	4520	-8,0	$^1A_1 \rightarrow ^1E_b$	
	3480	710	3600	-69	Перенос заряда	
(+)-Три(этилендиамин)-хром(III)	4560	76	4600	+1,7	$^4A_2 \rightarrow ^4A_1, ^4E_a$	137
	3480	66	3600	-0,3	$^4A_2 \rightarrow ^4E_b$	
(+)-Триоксалатхром(III)	5700	80	6300	-0,6	$^4A_2 \rightarrow ^4A_1$	137
			5550	+2,9	$^4A_2 \rightarrow ^4E_a$	
	4200	100	4150	-1,0	$^4A_2 \rightarrow ^4E_b$	
Три(+) - оксиметилкамфора-хром(III)	5590	60	6300	-0,78	$^4A_2 \rightarrow ^4A_1$	60
			5550	+4,10	$^4A_2 \rightarrow ^4E_a$	
	4620	180	4780	+0,46	$^4A_2 \rightarrow ^4E_b$	
(-)-Три(этилендиамин)-родий(III)	4100	440	4200	-1,3	Перенос заряда	137
	3050	200	3100	+1,4	$^1A_1 \rightarrow ^1A_2, ^1E_a$	
(-)-Триоксалатродий(III)	4000	300	4100	+3,0	$^1A_1 \rightarrow ^1A_2, ^1E_a$	137
	3100	500	3150	+0,4	$^1A_1 \rightarrow ^1A_2, ^1E_u$	
(-)-Три(этилендиамин)-иридий(III)	4400	100	4600	+1,0	$^1A_1 \rightarrow ^1A_2, ^1E_a$	139
	4560	352	5350	+0,82	$^5E_a \rightarrow ^5E_b, ^5A_1$	
(+)-Триоксалатиридий(III)			4250	-0,93	Компоненты:	140
	11 200	4,1	12 250	+0,35	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}(F)$	
	5700	12,7	5700	-0,32	$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}(F) ^4T_{1g}(P)$	
(+)-Тартрат никеля(II)	11 200	6,3	12 000	+0,59	Компоненты:	140
			6950	8,2	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	
			3950	20	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	
(+)-Тартрат меди(II)	6600	30	7750	-0,06	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	140
			6200	+0,26	Компоненты:	
					$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	

и последующими исследователями¹³¹⁻¹³⁶ одноэлектронной теории оптической вращательной способности и теории поля лигандов создало основу для современных спектроскопических⁴⁸ и стереохимических⁴⁹ приложений.

Классические и более поздние измерения вращательной дисперсии и циркулярного дихроизма комплексов переходных металлов показали (рис. 15, табл. 5), что из ряда полос поглощения, обусловленных переходами между уровнями, расщепленными в поле лигандов (полосы поля лигандов), которые дает данный комплекс металла, наибольшей вращательной способностью обладает полоса, обусловленная разрешенным по спину $d \rightarrow d$ электронным переходом с минимальной энергией. Теория

поля лигандов показывает, что этот переход обычно разрешен в качестве магнитного дипольного и что он является единственным $d \rightarrow d$ -переходом, разрешенным для магнитного дипольного излучения в случае комплексов с конфигурацией d^3 и спин-спаренных комплексов d^6 , к которым принадлежит большинство доступных диссимметричных комплексов. Операция вращения в октаэдрической группе O_h относится к трижды вырожденному представлению T_{1g} , и электронные переходы с T_{1g} симметрией разрешены в качестве магнитных дипольных в октаэдрических комплексах. Диэдрические комплексы металлов принадлежат к группе D_3 , в которой T_{1g} переходит в представления A_2 и E (последнее дважды вырожденное). При использовании обозначений представлений электронных состояний в диэдрических комплексах правила отбора для разрешенных электронных переходов имеют вид:

$$\begin{aligned} A_1 &\leftrightarrow A_2 (\parallel) \\ A_1 A_2 &\leftrightarrow E (\perp) \\ E &\leftrightarrow E (\parallel, \perp) \end{aligned} \quad (50)$$

где моменты поляризованы параллельно (\parallel) или перпендикулярно (\perp) главной оси хелатного комплекса (C_3) (рис. 16).

При этих правилах отбора большинство переходов разрешено как для электрического, так и для магнитного дипольного излучения, однако спектры поглощения диэдрических комплексов не отличаются заметно от спектров соответствующих октаэдрических комплексов (табл. 5). Это показывает, что более строгие правила отбора для группы O_h являются жесткими, а правила для D_3 — нестрогими. Таким образом, переход с большим магнитным моментом в диэдрическом комплексе является родственным переходу T_{1g} в соответствующем октаэдрическом комплексе.

Полный магнитный момент всех электронных переходов из основного состояния данного иона металла¹⁴¹ имеет значение $\sqrt{L(L+1)} \beta_m$, где L — орбитальный момент электронов в основном состоянии. Если для магнитного дипольного излучения разрешен только один переход, то весь момент сконцентрирован в этом переходе, так что длинноволновые полосы поглощения октаэдрических комплексов хрома(III) и кобальта(III) должны появиться вследствие переходов с магнитными моментами соответственно $\sqrt{12} \beta_m$ и $\sqrt{24} \beta_m$ ¹³⁰. Эти моменты изотропны, и в соответствующих диэдрических ионах магнитные моменты A_2 и E -переходов (возникающих из T_{1g}) будут равны соответственно $2 \beta_m$ и $2\sqrt{2}\beta_m$ для хрома(III) и $2\sqrt{2}\beta_m$ и $4 \beta_m$ для кобальта(III). $d \rightarrow d$ -Переходы с симметрией A_2 и E в диэдрических комплексах металлов приобретают вращательную силу за счет небольшой части электрического момента перехода той же симметрии с более высокой энергией. Вращательные силы переходов A_2 и E , возникающих из перехода T_{1g} в октаэдрических комплексах, всегда имеют противоположные знаки^{131, 133}, поскольку винтовые свойства данного диэдрического комплекса металла параллельно и перпендикулярно главной оси являются дополнительными, например, винтовая нарезка III вдоль оси третьего порядка — левая, а вдоль оси второго порядка — правая.

Отличие в энергиях между переходами A_2 и E , происходящими из одного и того же перехода^{142, 143}, невелико и силы диполей двух переходов обусловливают одну полосу поглощения в спектре раствора диэдрического иона, в то время как две вращательные силы в значительной степени компенсируют друг друга и обычно обусловливают появление двух остаточных крыльев полос циркулярного дихроизма с противопо-

ложными знаками (табл. 5, рис. 15). Однако, если циркулярно поляризованный свет распространяется вдоль оси третьего порядка, излучение может вызвать только электронные переходы с симметрией E и вращательные силы таких переходов могут быть тогда измерены непосредственно.

В гексагональной двойной соли $2(+)-\text{Co}(\text{en}_3\text{Cl}_3)\text{NaCl}, 6\text{H}_2\text{O}$, ось C_3 каждого комплексного иона параллельна оптической оси кристалла³⁸ и спектр циркулярного дихроизма, который дает излучение, распространяющееся вдоль оптической оси кристалла¹³⁷, показывает (рис. 15), что в растворе вращательные силы перехода A_2 и связанного с ним перехода E взаимно компенсируются в пределах 5%. Из спектра циркулярного дихроизма кристалла для иона (+)-три(этилендиамин)кобальта(III) (**XXV**) найдено значение вращательной оси разрешенного по спину перехода с самой низкой энергией (1E_a), равное $79 \cdot 10^{-40}$ эл.-стат. ед., а из соответствующей кривой дисперсии оптического вращения¹³⁷ получается несколько большее значение $108 \cdot 10^{-40}$ эл.-стат. ед.

На основании спектра кристалла этого иона¹³⁷ сила диполя перехода 1E_a при 4690 \AA оценивается в $1500 \cdot 10^{-40}$ эл. стат. ед., а сила диполя соответствующего перехода при 4760 \AA в октаэдрическом комплексе ион гексаминкобальта(III), равна $880 \cdot 10^{-40}$ эл.-стат. ед. Разница между этими силами диполя представляет собой квадрат дополнительного электрического момента, возникающего у перехода 1E_a вследствие понижения симметрии от октаэдрической до диэдрической. Дополнительный электрический момент и вращательная сила при угле $\theta=0$ (18) приводят к значению магнитного момента для перехода 1E_a в диэдрическом ионе кобальта(III) $3,4 \text{ \mu m}$ из спектра циркулярного дихроизма и $4,3 \text{ \mu m}$ из соответствующей кривой дисперсии оптического вращения, что удовлетворительно согласуется с теоретическим значением ($4,0 \text{ \mu m}$).

Более коротковолновая полоса поглощения поля лигандов в октаэдрическом кобальте(III) обусловлена электронным переходом симметрии $^1T_{2g}$, который расщепляется в соответствующем диэдрическом комплексе на две компоненты с симметрией 1A_1 и 1E . Последний переход можно обозначить 1E_b , чтобы отличить его от расположенного ниже перехода 1E_a . Переход $^1A_1 \rightarrow ^1A_1$ в диэдрических комплексах запрещен (50) и полоса циркулярного дихроизма при 3610 \AA в спектре **XXV** (рис. 15, табл. 5) может быть отнесена к компоненте 1E_b . Разница в силах диполей полосы при 3400 \AA , которую обнаруживают триэтилендиаминовый и гексаминовый комплексы кобальта(III), представляет собой квадрат дополнительного электрического момента, приобретаемого переходом 1E_b вследствие более низкой симметрии диэдрического комплекса. Этот электрический момент и наблюдаемая вращательная сила полосы циркулярного дихроизма при 3610 \AA приводят (18) к значению для магнитного момента перехода 1E_b , равному $0,023 \text{ \mu m}$.

Переход $^1A_1 \rightarrow ^1E_b$ в диэдрическом комплексе кобальта(III) приобретает вращательную силу, заимствуя небольшую часть магнитного момента перехода в состояние 1E_a . Имея одинаковую симметрию и разницу в энергиях всего 8000 cm^{-1} , два состояния 1E смешиваются. Степень смешивания можно найти из отношения оцененных значений магнитных моментов, откуда следует, что состояние 1E_b первого порядка содержит $\sim 0,5\%$ состояния 1E_a нулевого порядка. Аналогично запрещенный по спину переход, ответственный за слабую полосу поглощения при 7300 \AA в спектре **XXV** (рис. 15, табл. 5) приобретает вращательную силу и силу диполя в результате смешивания триплетных верхних состояний 3A_2 и 3E с соответствующими синглетными состояниями с той же орбитальной симметрией.

Большинство квантово-механических теорий вращательной способности комплексов переходных металлов^{130–136} основаны на ионной модели кристаллического поля, которая предполагает, что шесть точечных зарядов в вершинах октаэдра вокруг центрального иона металла смещаются параллельно оси третьего порядка, образуя структуру с диэдрической симметрией. Результирующее тригональное поле смешивает *d*-орбиты металла с атомными орбитами металла нечетной симметрии, а именно с *p*- или *f*-орбитаами и вращательная сила в диэдрическом комплексе возникает за счет небольшого вклада в $d \rightarrow d$ -переход, разрешенный для магнитного дипольного излучения, переходов $d \rightarrow p$ и $d \rightarrow f$, разрешенных для электрического дипольного излучения. Однако ионная модель приводит для переходов 1A_2 и 1E_a в **XXV** к слишком низким значениям вращательных сил, которые к тому же имеют неправильные знаки и неправильно распределены по энергиям.

Модель кристаллического поля, которая смешивает *d*- и *p*-орбиты металла, была введена Моффиттом¹³⁰, который приписал переходам 1A_2 и 1E_a в диэдрическом кобальте(III) вращательные силы одного знака из-за ошибки в знаке изменения электронного углового момента при $d \rightarrow d$ -переходах^{131–135}. При исправлении ошибки в последующих вычислениях для этих двух переходов были найдены¹³³ вращательные силы, имеющие абсолютное значение $16 \cdot 10^{-40}$ эл.-стат. ед. и противоположный знак. Эта величина маловата и соответствует разнице энергий между 1A_2 и 1E_a состояниями **XXV** около 500 cm^{-1} , что на порядок больше, чем расщепление между соответствующими полосами поглощения, наблюдаемыми^{138, 143} в поляризованном спектре кристаллов, содержащих этот ион. Если использовать экспериментальное значение разницы энергий переходов 1A_2 и 1E_a , то вращательная сила оказывается не больше, чем $2 \cdot 10^{-40}$ эл.-стат. ед. для каждого из переходов в случае смешивания *d*- и *p*-орбит и еще на порядок меньше в случае смешивания *d*- и *f*-орбит¹³⁵.

Ионная модель предсказывает далее^{134, 135}, что в **XXV** с абсолютной конфигурацией (III) переходы в состояния 1A_2 и 1E_a должны иметь соответственно положительную и отрицательную вращательные силы, причем последнее состояние должно иметь более высокую энергию. Однако спектры циркулярного дихроизма этого иона (рис. 15) однозначно показывают¹³⁷, что переход в состояние 1E_a имеет более низкую энергию и положительную вращательную силу.

Недостатком ионной модели, основанной на смешивании *d*-орбит с атомными орбитаами металла нечетной симметрии, является высокая энергия ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) $d \rightarrow p$ - и $d \rightarrow f$ -переходов. В большей мере смещающиеся с $d \rightarrow d$ -переходами иона металла должны электрические дипольные переходы более низкой энергии, особенно переходы, включающие молекулярные орбиты лигандов с нечетной симметрией, но такое смешивание рассматривается только в методе молекулярных орбит и не учитывается в модели кристаллического поля. Электрический дипольный переход в комплексах металлов с самой низкой энергией обусловливает полосу переноса заряда, наблюданную при 2000 \AA для комплексов с аминами и при 2500 \AA для комплексов с карбоновыми кислотами (табл. 5). С энергетической точки зрения полоса переноса заряда является наиболее вероятным источником дополнительной силы диполя и вращательной способности, приобретаемыми полосами поглощения металлических комплексов в видимой области при понижении симметрии от октаэдрической до диэдрической.

В рамках классической теории такой источник был постулирован в модели анизотропного связанныго осциллятора Куна и Байна¹²⁹. Эти авторы предположили, что полоса переноса заряда обусловлена переходом

дами лигандов с электрическими моментами, направленными вдоль трех граней октаэдра, образованных хелатными кольцами в диэдрическом комплексе (рис. 16). Три момента лигандов, объединяясь друг с другом и с электронными колебаниями иона металла, приводят к появлению двух возмущенных переходов в ионе металла: одного с симметрией A_2 , второго с симметрией E , приблизительно с одинаковой энергией. Обычно переходы A_2 и E в ионе металла имеют вращательные силы противоположного знака, однако для небольшого интервала значений коэффициентов взаимодействия вращательные силы, как было показано, имеют один и тот же знак. Предполагалось, что у иона $(-)$ -триоксалатобальта(III) коэффициенты взаимодействия лежат именно в этих пределах, поскольку комплекс дает единственную полосу циркулярного дихроизма при 6000 \AA (табл. 5). На основании вычисленного знака вращательной способности Кун пришел к выводу¹⁴⁴, что диэдрические комплексы с абсолютной конфигурацией (III) должны быть левовращающими в красной области спектра, однако теперь известно³⁸, что указанный энантиомер вращает плоскость поляризации в этой области вправо.

В противоположность предположению Куна и Байна¹²⁹ полоса переноса заряда, наблюдаемая в спектре **XXV** при 2080 \AA (табл. 5, рис. 15), по-видимому, обусловлена электронным переходом, поляризованным перпендикулярно плоскости хелатных колец. Длинноволновая часть полосы переноса заряда обусловлена главным образом переходом с симметрией E , поскольку плоско поляризованное излучение, распространяющееся перпендикулярно оси кристаллов различных галогенидов три(этилендиамин)кобальта (III), исследованных Ямада и Цутида¹⁴³, поглощается в области $3000\text{--}2500 \text{ \AA}$ сильнее, если электрический вектор излучения ориентирован перпендикулярно оптической оси. В этой области волн циркулярный дихроизм **XXV** имеет отрицательный знак (рис. 15), так что переход с переносом заряда, обладающий симметрией E , имеет отрицательную вращательную силу. Такое отнесение наряду с установленной³⁸ конфигурацией (III) в рамках теории связанных осциллятора^{101, 102} приводит к требованию, чтобы отдельные возбуждения с переносом заряда при каждом из шести расположений лигандов имели моменты, направленные перпендикулярно плоскостям хелатных колец. Объединяясь, эти возбуждения дают два разрешенных перехода: один с симметрией A_2 и второй — с симметрией E , причем первый имеет положительную, а второй — отрицательную вращательную силу¹³⁷.

Установление знака вращательной силы данного электронного перехода в комплексе металла с известной абсолютной конфигурацией лежит в основе оптического метода⁴³ определения конфигурации комплексов металлов. Классические оптические методы установления абсолютной конфигурации координационных соединений металлов основывались на знаке вращения комплекса для D -линии натрия¹⁴⁵ или, что более существенно, на знаке длинноволнового эффекта Коттона, измеряемого либо с помощью циркулярного дихроизма, либо с помощью аномальной криевой дисперсии оптического вращения¹²⁶. В диэдрических комплексах с конфигурациями d^3 и d^6 длинноволновый эффект Коттона может быть обусловлен либо переходом A_2 , либо E_a , в зависимости от относительных энергий двух возбуждений. Два перехода имеют вращательные силы

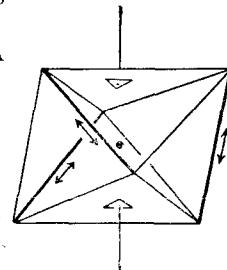


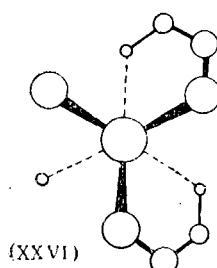
Рис. 16. Классическая модель Куна и Байна¹²⁹. Жирными линиями отмечены октаэдрические грани, занятые хелатными кольцами, а стрелками показаны предполагаемые направления моментов переходов лигандов

противоположных знаков и комплексы металлов с одинаковой абсолютной конфигурацией могут давать эффекты Коттона с разными знаками, как это следует из расхождений между результатами классического оптического метода и метода растворимости при отнесении комплексов металлов к право- или лево-винтовым.

Критерий⁴³, утверждающий, что диэдрические комплексы d^3 и d^6 металлов имеют абсолютную конфигурацию (III), если переход E_a имеет положительную вращательную силу, согласуется с классическими отнесенными конфигурации диэдрических комплексов^{127, 128}, основанными на растворимости. Знак вращательной силы перехода E_a может быть найден либо непосредственно из данных по циркулярному дихроизму и вращательной дисперсии для активного комплексного иона, ориентированного в кристалле^{146–148}, либо косвенным путем¹⁴⁹ из значений циркулярного дихроизма для активного комплекса в растворе и либо относительных энергий переходов A_2 и E_a , либо отношения интенсивностей двух полос в спектре поглощения кристалла рацемического комплекса, снятого в поляризованном свете^{142, 143, 150}. Обычно переход E_a имеет большую вращательную силу и вызывает более интенсивную из двух полос циркулярного дихроизма, соответствующих длинноволновой полосе поглощения диэдрического комплексного иона в растворе (рис. 15). В тех случаях, когда наблюдается одна полоса циркулярного дихроизма вследствие малого различия между энергиями переходов A_2 и E_a , например, в случае (--) -триоксалаткобальта(III) и (+)-три(этилендиамин)хрома(III) (табл. 5), знак циркулярного дихроизма определяется знаком вращательной силы перехода E_a .

Комплексами хрома(III) и кобальта(III) с абсолютной конфигурацией(III), дающими полосу циркулярного дихроизма, обусловленную переходом E_a с положительным знаком, являются этилендиаминовые комплексы, дающие менее растворимые соли с хлор-(+)-тартратом, оксалатные комплексы с менее растворимой солью со (–)-стрихнином, и более стабильный из нейтральных энантиомерных комплексов с β -дикарбонильным лигандом — с (+)-оксиметиленкамфорой. Метод установления абсолютной конфигурации по растворимости солей, образуемых данным оптически активным противоионом с различными комплексами, имеющими одинаковый заряд, предложенный Вернером¹²⁷, и метод активных рацематов Делепина¹²⁸ не позволяют связать конфигурации комплексных катионов и анионов и нейтральных комплексов, в то время как оптический метод в состоянии установить такую связь.

Вращательная способность комплексов металлов с более низкой симметрией, чем D_3 , также исследовалось во многих работах^{151–160}, однако электронные переходы, ответственные за вращательную способность, все еще не охарактеризованы достаточно подробно. Наиболее близкими к диэдрическим комплексам являются цис-комpleксы с двумя бифункциональными хелатными мостиками и двумя монодентатными лигандами (XXVI):



Циркулярный дихроизм, вращательная дисперсия и спектры поглощения комплексов *цис*-M $\text{ep}_2 \text{AA}$, где M — трехвалентный хром, кобальт или иридий, ep — этилендиамин и A,A' — карбонат, оксалат, аммиак, вода, хлорид, бромид, тиоцианат или нитрогруппа, были изучены Матье¹³¹, который нашел, что такие комплексы дают обычно две полосы циркулярного дихроизма с противоположными знаками для длинноволновой полосы поглощения.

В *цис*-комплексах с симметрией C_2 (XXVI), трижды вырожденный переход T_{1g} соответствующего октаэдрического комплекса расщепляется на одну компоненту с симметрией A и две компоненты с симметрией B, из которых первая направлена параллельно, а последние — перпендикулярно оси второго порядка. Переход с симметрией A происходит из компоненты дважды вырожденного перехода E^a в соответствующем диэдрическом комплексе (III), направленной вдоль оси C_2 , которая становится главной осью *цис*-комплекса (XXVI), в то время как другая компонента E и компонента A_2 диэдрического комплекса (III) превращаются в переходы с симметрией B в **XXVI**. Модель, приписывающая вращательную способность полос в видимой части спектра металлических комплексов смешиванию переходов иона металла с переходами лигандов, направленными перпендикулярно плоскости хелатного кольца¹³⁷, показывает, что для *цис*-комплексов с абсолютной конфигурацией (XXVI), соответствующей конфигурации (III) диэдрического комплекса, переход с симметрией A должен обладать положительной вращательной силой.

Транс-комpleксы, изомерные с *цис*-комплексами (XXVI), проявляют циркулярный дихроизм и аномальную вращательную дисперсию в области длинноволновых полос поглощения в том случае, если два бидентатных мостиковых лиганды оптически активны^{152, 157}. Плоские координационные соединения, образующиеся из этих *транс*-комплексов при удалении двух аксиальных монодентатных лигандов, обнаруживают аналогичную вращательную способность в видимой области¹³³. Комплексы, содержащие три-¹⁵⁶, тетра-¹⁵⁸ и гексадентатные^{159, 160} лиганды, тоже были разделены на антиподы. Они обнаруживают аномальную вращательную дисперсию в области длинноволновых полос поглощения комплексов металлов.

Оптическая вращательная способность комплексов, содержащих ионы лантанидов и актинидов, еще мало изучена. Аномальная вращательная дисперсия в видимой области спектра была найдена у тартратов урана¹⁶¹ и неодима¹⁶² и для уранильных производных оксиметиленкамфоры¹⁶³. (См. 172, 200, 209–226).

ЛИТЕРАТУРА *

1. Biot, Mem. Inst., 1, 1 (1812).
2. Biot, Mem. Acad. Sci., 13, 339 (1835).
3. Biot, Там же, 15, 93 (1838).
4. Fresnel, Ann. Chim. Phys., 28, 147 (1825).
5. Haidinger, Ann. Phys., 70, 531 (1847).
6. Cotton, C. r., 120, 989, 1044 (1895).
7. Mitchell, The Cotton Effect, Bell, London, 1933.
8. Lowry, Optical Rotatory Power, Longmans, Green and Co., London, 1935.
9. Kuhn, Stereochemie, ed. Freudenberg, Deutiche, Leipzig, 1933.
10. Jaeger, Spatial Arrangements of Atomic Systems and Optical Activity, McGraw-Hill, N. Y., 1930.
11. Mathieu, Les Theories Moléculaires du Pouvoir Rotatoire Naturel, Gauthier-Villars, Paris, 1946; Handbuch der Physik, ed Flugge, Springer, Berlin, 1957.
12. Biot, Mem. Acad. Sci., 2, 41 (1817).

* В оригинале даны только фамилии авторов без инициалов.

13. Друде, Оптика, Л., 1935.
14. Kuhn, Ann. Rev. Phys. chem., **9**, 417 (1958).
15. Herschell, Trans. Cambridge Phil. Soc., **1**, 43 (1822).
16. Pasteur, Ann. chim. Phys., **24**, 443 (1848).
17. Pasteur, Alchemic Club Reprint N14, Edinburg, 1910.
18. Le Bell, Bull. Soc. chim. France, **22**, 337 (1874).
19. van't Hoff, Chemistry in Space, Clarendon Press, Oxford, 1891.
20. Werner, Ber., **44**, 1887 (1911).
21. Kauzmann, Walter, Eyring, Chem. Rev., **26**, 339 (1940).*
22. Born, Phys. Ztschr., **16**, 251 (1933).
23. Kuhn, Ztschr. phys. chem., B, **20**, 325 (1933).
24. Kuhn, Там же, B, **4**, 14 (1929).
25. Oseen, Ann. Phys., **48**, 1 (1915).
26. Landé, Ann. Phys., **56**, 225 (1918).
27. De Malleran, Rev. sci., **38**, 453 (1927).
28. Boys, Proc. Roy. Soc., A, **144**, 655 (1934).
29. Rosenfeld, Ztschr. Phys., **52**, 161 (1928).
30. Кондоп, Усп. физ. наук, **19**, 380 (1938).
31. Moffitt, Moscowitz, J. Chem. Phys., **30**, 648 (1959).
32. Kuhn, Ztschr. Phys., **33**, 408 (1925).
33. Thomas, Naturwiss., **13**, 627 (1925).
34. Lowry, Proc. Roy. Soc., A, **133**, 188 (1931).
35. Voigt, Ann. Phys., **18**, 649 (1905).
36. McCasland, Proscow, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5646 (1956).
37. Bijvoet, Peerdeman, van Bommel, Nature, **168**, 271 (1951).
38. Nakatsu, Shiro, Saito, Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 158 (1957).
39. Kirkwood, J. Chem. Phys., **5**, 479 (1937).
40. Kuhn, Ztschr. phys. Chem., B, **31**, 18 (1935).
41. Condon, Altar, Eyring, J. Chem. Phys., **5**, 753 (1937).
42. Moffitt, Woodward, Moscowitz, Klyne, Djerassi, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4013 (1961).
43. Ballard, McCaffery, Mason, Proc. Chem. Soc., **1962**, 331.
44. Sayre, Sancier, Freed, J. Chem. Phys., **23**, 2060 (1955).
45. Freed, Weissman, Phys. Rev., **60**, 440 (1941).
46. Mason, Quart. Rev., **15**, 287 (1961).
47. Kuhn, Trans. Faraday Soc., **46**, 293 (1930).
48. Mason, Proc. Chem. Soc., **1962**, 137.
49. Rudnick, Ingersoll, J. Opt. Soc. Amer., **32**, 622 (1942).
50. Mislow, Berger, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1956 (1962).
51. Mitchell, Schwarzwald, J. Chem. Soc., **1939**, 889.
52. Mason, Mol. Phys., **5**, 343 (1962).
53. Labhart, Wagniere, Helv. Chem. Acta, **42**, 2219 (1959).
54. Ballard, Mason, J. Chem. Soc., **1963**, 1624.
55. Lowry, Hudson, Phil. Trans., A, **232**, 117 (1933).
56. Mitchell, Gordon, J. Chem. Soc., **1936**, 853.
57. Mitchell, Simpson, Там же, **1940**, 784.
58. Kuhn, Lehmann, Ztschr. Phys. Chem., B, **18**, 32 (1932).
59. Kuhn, Lehmann, Ztschr. Electrochem., **37**, 549 (1931).
60. Ballard, Mason, неопубликованные данные*.
61. Kuhn, Ztschr. phys. Chem., B, **29**, 256 (1935).
62. Kuhn, Wolf, Ber., **63**, 237 (1930).
63. Джерасси, Дисперсия оптического вращения, М., ИЛ, 1962.
64. Brand, J. Chem. Soc., **1956**, 858.
65. Robinson, Canad. J. Phys., **34**, 699 (1956).
66. Moscowitz, Tetrahedron, **13**, 48 (1961).
67. Волькенштейн, Кручек, Оптика и спектроск., **9**, 243 (1960).
68. Lawrence, Standberg, Phys. Rev., **83**, 363 (1951).
69. Popple, Sidman, J. Chem. Phys., **27**, 1270 (1957).
70. Moore, Nat. Bur. Standards (U. S.) Cirk 467 (1949).
71. Herzberg, Teller, Ztschr. phys. Chem. B, **21**, 410 (1933).
72. Cookson, J. Chem. Soc., **1954**, 282.
73. Cookson, Wariyar, Там же, **1956**, 2302.
74. Cookson, McKenzie, Proc. chem. Soc., **1961**, 423.
75. Cookson, Hudec, J. chem. Soc., **1962**, 429.
76. Bunnenberg, Djerassi, Mislow, Moscowitz, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2823 (1962).

* После выхода обзора часть данных опубликована, см. 174—176.

77. Cookson, Dandegaonker, J. Chem. Soc., **1955**, 352.
 78. Djerassi, Closson, Lippmann, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3163 (1956).
 79. Djerassi, Osiecki, Riniker, Там же, **80**, 1216 (1958).
 80. Djerassi, Fornaguera, Mansela, Там же, **81**, 2383 (1959).
 81. Kosower, Remy, Tetrahedron, **5**, 281 (1959).
 82. Goodfriend, Birss, Duncan, Rev. Modern Phys., **32**, 307 (1960).
 83. Foster, Boys, Rev. Mod. Phys., **32**, 303 (1960).
 84. Evans, J. Chem. Phys., **23**, 1424, 1426 (1955).
 85. Watanabe, J. Chem. Phys., **26**, 542 (1957).
 86. Stich, Rotzler, Reichstein, Helv. Chim. Acta, **42**, 1480 (1959).
 87. Smith, Calvert, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2345 (1956).
 88. Stokes, Duncan, Там же, **80**, 6177 (1958).
 89. Woodward, Kovach, Там же, **72**, 1009 (1950).
 90. Djerassi, Klyne, Там же, **79**, 1506 (1957).
 91. Moscowitz, Mislow, Glass, Djerassi, Там же, **84**, 1945 (1962).
 92. Djerassi, Herbst, J. Org. Chem., **26**, 4675 (1961).
 93. Mislow, Glass, O'Brien, Rutkin, Steinberg, Weiss, Djerassi, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1455 (1962).
 94. Moscowitz, Thesis, Harvard University, 1957.
 95. Deen, Thesis, University of Leiden, 1961.
 96. Moscowitz, Charney, Weiss, Ziffer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4661 (1961).
 97. McIntosh, Robertson, Vand, J. Chem. Soc., **1954**, 1661.
 98. Dreiding, Helv. Chim. Acta, **42**, 1339 (1959).
 99. Djerassi, Records, Bunnenberg, Mislow, Moscowitz, J. Am. Chem. Soc., **84**, 870 (1962).
 100. Moffitt, J. Chem. Phys., **25**, 467 (1956).
 101. Moffitt, Proc. Nat. Acad. Sci., **42**, 736 (1956).
 102. Fitts, Kirkwood, Proc. Nat. Acad. Sci., **42**, 33 (1956).
 103. Fitts, Kirkwood, Там же, **43**, 1046 (1957).
 104. Tinoco, Adv. Chem. Phys., **4**, 113 (1962).
 105. Tinoco, Woody, J. Chem. Phys., **32**, 461 (1960).
 106. Scheffman, Oriel, Там же, **37**, 4114 (1962).
 107. Blout, Idelson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 497 (1956).
 108. Doty, Yang, Там же, **78**, 498 (1956).
 109. Rosenheck, Doty, Proc. Nat. Acad. Sci., **47**, 1775 (1961).
 110. Pauling, Corey, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5349 (1950).
 111. Pauling, Corey, Proc. Roy. Soc., **B141**, 21 1 (1953).
 112. Ham, Platt, J. Chem. Phys., **20**, 335 (1952).
 113. Hunt, Simpson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4540 (1953).
 114. Peterson, Simpson, Там же, **77**, 3929 (1955).
 115. Bamford, Brown, Elliot, Hanby, Trotter, Proc. Roy. Soc., **B. 141**, 49 (1953).
 116. Moffitt, Yang, Proc. Nat. Acad. Sci., **42**, 596 (1956).
 117. Gratzer, Holzwarth, Doty, Там же, **47**, 1785 (1961).
 118. Holzwarth, Gratzer, Doty, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3194 (1962).
 119. Kendrew, Dickerson, Strandberg, Hart, Davies, Phillips, Shore, Nature, **185**, 422 (1960).
 120. Moffitt, Fitts, Kirkwood, Proc. Nat. Acad. Sci., **43**, 723 (1957).
 121. Stryer, Blout, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1411 (1961).
 122. Fresco, Tetrahedron, **13**, 185 (1961).
 123. Pino, Lorenzi, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4745 (1960).
 124. Bailey, Yates, J. Org. Chem., **25**, 1800 (1960).
 125. Pino, Ciardelli, Lorenzi, Natta, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1487 (1962).
 126. Jaeger, Proc. K. Ned. Akad. Wet., **40**, 108 (1937).
 127. Werner, Ber., **45**, 1229 (1912).
 128. Delapine, Bull. Soc. chim. France, **1**, 1256 (1934).
 129. Kuhn, Bein, Ztschr. phys. Chem., B, **24**, 335 (1934).
 130. Moffitt, J. Chem. Phys., **25**, 1189 (1956).
 131. Sugano, Там же, **33**, 1883 (1960).
 132. Sugano, Internat. Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Tokyo, 1962.
 133. Hamer, Mol. Phys., **5**, 339, 1962.
 134. Piper, J. Chem. Phys., **36**, 2224 (1962).
 135. Piper, Karipides, Mol. Phys., **5**, 475 (1962).
 136. Liehr, Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds, ed. Kirschner, McMillan, N. Y. 1961.
 137. McCaffery, Mason, Mol. Phys., **6**, 359 (1963).
 138. Piper (неопубликованные данные).

139. Mathieu, J. chim. phys., **33**, 78 (1936).
 140. McCaffery, Mason (неопубликованные данные).
 141. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge Univ. Press, 1961.
 142. Piper, Carlin, J. Chem. Phys., **35**, 1809 (1961).
 143. Yamada, Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 98 (1960).
 144. Kuhn, Naturwiss., **26**, 289 (1938).
 145. Werner, Bull. Soc. chim. France, **11**, 1 (1912).
 146. Mathieu, C. r., **236**, 2395 (1953).
 147. Jaeger, Ter Berg, Terpstra, Proc. K. Ned. Akad. Wet., **40**, 574 (1937).
 148. Longchambon, C. r., **178**, 1828 (1924).
 149. McCaffery, Mason, Trans. Faraday Soc., **59**, 1 (1963).
 150. Piper, Carlin, J. Chem. Phys., **36**, 3330 (1962).
 151. Mathieu, Bull. Soc. chim. France, **3**, 476 (1936).
 152. Mathieu, Ann. Phys., **19**, 335 (1944).
 153. Mathieu, Bull. Soc. chim. France, **5**, 105, 773 (1938).
 154. Pfeiffer, Christelet, Hesse, Pfitzner, Thielert, J. prakt. Chem., **150**, 261 (1938).
 155. Pfeiffer, Ber., **77**, A, 59 (1944).
 156. Pfeiffer, Saure, Ber., **74**, 935 (1941).
 157. Jaeger, Blumendal, Ztschr. anorg. Chem., **175**, 161 (1928).
 158. Morgan, Smith, J. Chem. Soc., **127**, 913, 2030 (1925).
 159. Dwyer, Lions, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1545 (1950).
 160. Dwyer, Garvan, Там же, **81**, 2925 (1959).
 161. Brühat, Ann. Phys., **3**, 417 (1915).
 162. Gray, Phys. Rev., **7**, 472 (1923).
 163. Lifschitz, Ztschr. phys. Chem., **105**, 27 (1916).

*Дополнительная литература *.*

164. B. K. Singh, O. M. Perti, Optical activity and chemical constitution Bombay, 1963.
 165. R. H. Terwiel, Physica, **30**, 1027, 1038 (1964).
 166. D. J. Caldwell, H. Eyring, Revs. Mod. Phys., **35**, 577 (1963).
 167. M. Karplus, J. Chem. Phys., **37**, 2723 (1962).
 168. A. Cremieu, P. Smet, J. Tillieu, C. r., **257**, 843 (1963).
 169. O. E. Weigang, J. Chem. Phys., **41**, 1431 (1964).
 170. P. Crabbe, Tetrahedron, **20**, 1211 (1964).
 171. C. Djerassi, Proc. Chem. Soc., **1964**, 314.
 172. A. J. McCaffery, S. F. Mason, B. J. Norman, Proc. Chem. Soc., **1964**, 259.
 173. T. Watanabe, H. Eyring, J. Chem. Phys., **40**, 3411 (1964).
 174. R. E. Ballard, S. F. Mason, G. W. Vane, Trans. Faraday Soc., **59**, 775 (1963).
 175. R. E. Ballard, S. F. Mason, G. W. Vane, Disc. Faraday Soc., **35**, 43 (1963).
 176. R. E. Ballard, S. F. Mason, G. W. Vane, Trans. Faraday Soc., **60**, 285, (1964).
 177. М. Волькенштейн, М. О. Левитан, Ж. структ. химии, **3**, 80 (1962).
 178. R. C. Cookson, Proc. Chem. Soc., **1964**, 135.
 179. A. Moscovitz, Там же, **1964**, 60.
 180. S. F. Mason, Там же, **1964**, 61.
 181. C. Djerassi, W. Klyne, J. Chem. Soc., **1963**, 2390.
 182. C. Beard, C. Djerassi, J. Sicher, F. Sipos, M. Tichy, Tetrahedron **19**, 919 (1963).
 183. C. Djerassi, P. A. Hart, E. J. Warawa, J. Am. Chem. Soc., **86**, 78 (1964).
 184. C. Djerassi, P. A. Hart, C. Beard, Там же, **86**, 85 (1964).
 185. S. F. Mason, Chem. and Ind., **1964**, 1286.
 186. D. E. Bays, R. C. Cookson, R. R. Hill, J. F. McGhie, G. E. Usher, J. Chem. Soc., **1964**, 1563.
 187. C. Djerassi, H. Wolf, E. Bunnengberg, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2835 (1963).
 188. C. Djerassi, H. Wolf, D. A. Lightner, E. Bunnengberg, K. Takeda, T. Komeno, K. Kuriyama, Tetrahedron, **19**, 1547 (1963).
 189. K. Mislow, Ann. N. Y. Acad. Sci., **93**, 459 (1962).
 190. K. Mislow, E. Bunnengberg, R. Records, K. Wellman, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1342 (1963).
 191. M. Maestro, S. Merlini, Gazzetta, **93**, 477 (1963).
 192. K. Mislow, M. A. Glass, H. B. Hopps, E. Simon, G. H. Wahl, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1710 (1964).
 193. R. Grinter, S. F. Mason, Trans. Faraday Soc., **60**, 247 (1964).

* Включает работы, относящиеся к теме обзора, опубликованные после его составления до 1965 г. (собрана перев.).

194. N. C. Kneten, N. J. Krause, T. O. Carmichael, O. E. Weigang, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1738 (1962).
195. K. Mislow, A. Moscowitz, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 699.
196. A. Moscowitz, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4605 (1962).
197. A. C. Cope, A. S. Mehta, Там же, **86**, 1268 (1964).
198. K. Mislow, A. L. Ternay, J. T. Melillo, Там же, **85**, 2329 (1963).
199. M. Axelrod, M. Green, K. Mislow, Там же, **86**, 3395 (1964).
200. A. J. McCaffery, S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 211.
201. S. Venkataraman, *Naturforsch.*, **17a**, 1 (1962).
202. S. F. Mason, *Nature*, **199**, 139 (1963).
203. I. Tinoco, R. W. Woody, D. F. Bradley, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1317 (1963).
204. D. F. Bradley, I. Tinoco, R. W. Woody, *Biopolymers*, **1**, 239 (1963).
205. I. Tinoco, *Rad. Res.*, **20**, 133 (1963).
206. I. Tinoco, R. W. Woody, *J. Chem. Phys.*, **40**, 160 (1964).
207. I. Tinoco, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 297 (1964).
208. S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 119.
209. F. Woldbye, *Rec. Chem. Progr.*, **24**, 197 (1963).
210. H. Poulet, *J. Chem. Phys.*, **59**, 584 (1962).
211. Th. Bürer, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 242, 2388 (1963).
212. Th. Bürer, *Mol. Phys.*, **6**, 542 (1963).
213. A. D. Liehr, *J. Phys. Chem.*, **68**, 665, 3629 (1964).
214. A. G. Karipides, T. S. Piper, *J. Chem. Phys.*, **40**, 679 (1964).
215. C. J. Ballhausen, *Mol. Phys.*, **6**, 461 (1963).
216. J. G. Brushmiller, E. L. Amma, B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3227 (1962).
217. B. E. Douglas, R. A. Haines, J. G. Brushmiller, *Inorg. Chem.*, **2**, 1194 (1963).
218. J. Hidaka, B. E. Douglas, Там же, **3**, 1180 (1964).
219. C. Dijkgraaf, *Spectroch. Acta*, **20**, 1227 (1964).
220. T. E. MacDermott, A. M. Sargeson, *Austr. J. Chem.*, **16**, 334 (1963).
221. R. D. Gillard, *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, **26**, 657, 1456 (1964).
222. R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1369.
223. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, Там же, **1964**, 2822.
224. J. H. Dunlop, R. D. Gillard, G. Wilkinson, Там же, **1964**, 3160.
225. E. Larsen, I. Olsen, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1025 (1964).
226. S. F. Mason, B. J. Norman, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 339.