

УДК 547.1'13

**СТРУКТУРА СВЯЗИ УГЛЕРОД — МЕТАЛЛ  
В НЕКОТОРЫХ ГРУППАХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ\***

*P. Додель*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Понятие химической связи . . . . .	2243
II. Локализованная двухэлектронная связь углерод — металл (простая связь)	2246
III. Локализованные 4- и 6-электронные связи (или двойные и тройные связи)	2247
IV. Делокализованная связь углерод — металл . . . . .	2248
V. Сольватированные металлоорганические соединения. Особый случай смешанных магнийорганических соединений . . . . .	2252

**I. ПОНЯТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ**

Прежде чем рассматривать структуру связи углерод — металл в металлоорганических соединениях, мне кажется полезным вернуться к понятию химической связи вообще. Как известно, понятие это весьма сложное. Я полагаю, однако, что за последние годы был достигнут заметный прогресс в смысле лучшего понимания природы связи.

Квантовая химия пытается перекинуть мост между символами, которыми обычно пользуются химики, и теми фактами, которые наблюдают физики. Химик склонен размещать электроны в определенных положениях в пространстве и приписывать каждой связи определенное число электронов. Для физика электроны находятся в постоянном движении по всему объему, занимаемому молекулой, и, будучи неразличимыми, все и притом одинаковым способом принимают участие во всех связях молекулы. Эти точки зрения, по-видимому, противоположны.

Проблема встает уже на уровне изучения атома, поскольку, с точки зрения теоретической физики, представляется не вполне корректным проводить, например, различие между *K*- и *L*-электронами по причине все той же неразличимости.

Для устранения этих трудностей нередко пользуются понятием *орбит*, что, однако, следует делать с большой осторожностью. В самом деле, это чисто математическое понятие, которому, к сожалению, часто пытаются придать слишком упрощенное физическое толкование, в связи с чем зачастую возникают ложные представления. При настоящем положении вещей, когда речь идет о теоретических расчетах, применение этого понятия почти неизбежно. Я полагаю, однако, что его следовало бы, по возможности, избегать и попытаться ввести представления, наполненные большим непосредственным физическим содержанием. Во всяком случае, пользуясь этим понятием, не следует забывать, что «движение» какого-

\* Доклад на международном коллоквиуме по химии металлоорганических соединений. Париж, 24—28 сентября 1962 г. (Bull. Soc. chim. France, 1963, 1345—52). Перев. с франц. Т. И. Сергеевой под ред. А. П. Сергеева.

либо данного электрона управляет всеми орбитами, учитываемыми при расчете, а не какой-либо одной определенной орбитой.

Понятие «ячейки» (или «зоны») (logie)<sup>1, 2</sup>, о котором я напомню далее, может, по-видимому, облегчить синтез физических и химических представлений о связи.

Рассмотрим атом гелия в его первом триплетном состоянии. В рамках старой квантовой механики Бора это состояние могло быть представлено с помощью одного электрона на окружности  $K$  и другого — на

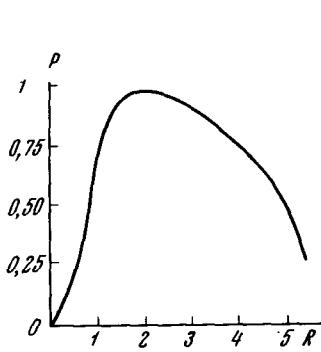


Рис. 1. Изменение  $P$  как функции расстояния  $R$  от ядра

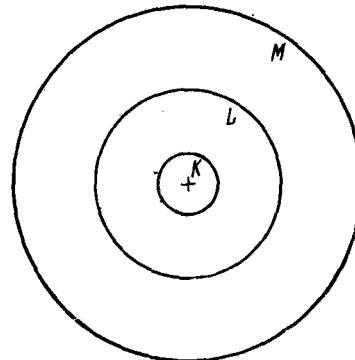


Рис. 2. Схема расположения слоев в атоме

окружности  $L$ . В волновой механике, как уже указывалось выше, такой образ совершенно неприемлем, однако ничто не мешает нам рассматривать воображаемую сферу некоторого радиуса  $R$ , в центре которой помещается ядро, и пытаться рассчитать вероятность  $P$  того, что в ней будет находиться электрон и притом единственный (разумеется, безразлично, какой именно). Очевидно, когда  $R$  очень мало, эта вероятность также невелика, так как сфера чаще всего будет оставаться пустой. Когда  $R$  стремится стать бесконечно большим, вероятность  $P$  будет стремиться к нулю, ибо в этом случае сфера почти все время будет заключать два электрона, а не один. Следовательно, должен существовать по крайней мере один радиус  $R_m$ , который будет соответствовать максимально значению вероятности  $P$ . Это подтверждается расчетом. На рис. 1 показано изменение  $P$  как функции  $R$ . Максимальное значение равно 0,93 при  $R$ , равном 1,7 атомных единиц.

Следовательно, когда атом гелия находится в рассматриваемом триплетном состоянии, существуют 93 шанса из 100 встретить электрон в сфере радиуса  $R_m$  и притом лишь один; другой по необходимости оказывается вне этой сферы. Назовем ячейкой  $K$  эту сферу и ячейкой  $L$  все остальное пространство. Очевидно, если мы будем приписывать обозначения  $K$ ,  $L$ ... областям пространства, а не электронам, мы сможем избежать всякого противоречия с принципом неразличимости, сохраняя, однако, до некоторой степени понятие оболочек.

Обобщая это представление для любого большего атома, можно разделить занимаемое им пространство на ряд концентрических сферических слоев с ядром атома в центре; в этих слоях существует высокая вероятность встретить соответственно 2, 8, 18,... электронов, и мы можем называть их ячейками  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ... (см. рис. 2).

Если разделить объем такой ячейки на число электронов, встречающихся в ней с максимальной вероятностью, можно оценить объем  $V$ ,

который в среднем стремится занимать электрон, когда он пребывает в этой части атома. Можно также оценить средний потенциал  $p$ , при котором он находится. Было найдено, что для любого рассматриваемого атома и оболочки имеет место следующая зависимость<sup>3</sup>:

$$p^{3/2}v = \text{const.}$$

Следовательно, налицо род закона Бойля — Мариотта, выражающий связь между объемом, относящимся к некоторому электрону, и «электрическим давлением», оказываемым на него. Закон этот, выведенный из понятия ячейки, подчеркивает практическое значение этого представления и позволяет подойти к решению проблемы химической связи.

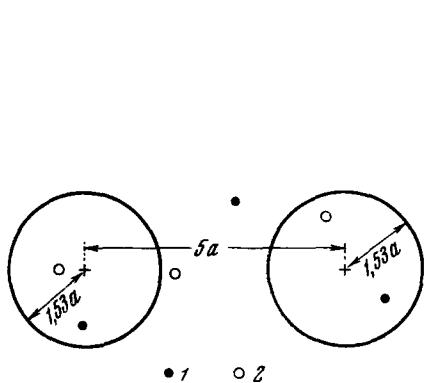


Рис. 3. 1 — электроны со спином  $+1/2$ ; 2 — электроны со спином  $-1/2$

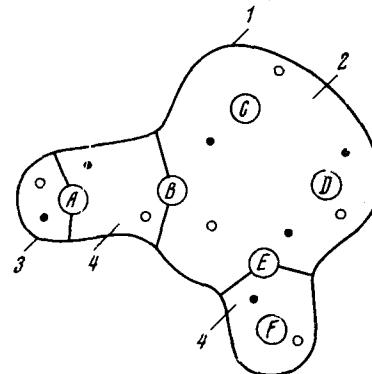


Рис. 4. 1 — граница области, в которой практически находятся электроны; 2 — делокализованная 6-электронная связь между 4 центрами; 3 — неподеленная пара; 4 — локализованные двухэлектронные связи

Рассмотрим случай молекулы лития  $\text{Li}_2$ , содержащий 6 электронов. Вокруг каждого из двух ядер опишем сферу радиуса  $R$  (рис. 3) и вычислим вероятность того, что два и только два электрона, обладающих противоположными спинами, будут находиться в одной из этих сфер. Эта вероятность принимает максимальное значение 0,98, когда  $R$  становится равным 1,53 атомной единицы<sup>4</sup>. Следовательно, можно представить себе, что обе эти сферы образуют ячейку  $K$  и представляют собой центральные области атомов лития, мало затрагиваемые при возникновении химической связи.

Для этого же самого значения  $R$  существует вероятность 95 % встретить два электрона с противоположными спинами в пространстве между обеими сферами.

Можно, следовательно, утверждать, что электроны молекулы лития (в основном состоянии) наиболее часто находятся в положениях, соответствующих изображению на рис. 3, а именно: по два электрона с противоположными спинами в каждой ячейке  $K$  и два электрона с противоположными спинами в остальном пространстве, которое следует рассматривать как ячейку (зону) связи.

Такой способ рассуждения легко можно распространить на все типы связей. Рассмотрим общий случай молекулы, состоящей из атомов  $A, B, C, D, E, F$  (рис. 4). Сначала следует найти вокруг каждого ядра сферические ячейки, соответствующие центральным областям атомов. В ос-

тальном пространстве, составляющем область связей, необходимо «междуд» каждой соседней парой центральных областей найти области, в которых вероятность встретить данное число  $n$  электронов с определенной ориентацией спинов будет высока.

В некоторых случаях, однако, оказывается невозможным найти в промежутке между двумя центральными областями определенное число электронов (с известной ориентацией спинов). Для того чтобы найти такую область, оказывается необходимым расширить пределы на большее число центров, например на  $p$ . В этом случае мы оказываемся перед необходимостью ввести представление о делокализованной между  $p$ -центрами  $n$ -электронной связи. В случае, изображенном на рис. 4, между  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и  $E$  существует 6-электронная связь, делокализованная между 4 центрами.

## II. ЛОКАЛИЗОВАННАЯ ДВУХЭЛЕКТРОННАЯ СВЯЗЬ УГЛЕРОД — МЕТАЛЛ (ПРОСТАЯ СВЯЗЬ)

Одноэлектронные локализованные связи в металлоорганических соединениях встречаются редко, поэтому мы начнем со случая локализованных двухэлектронных связей, называемых простыми связями. Исследование распределения электронов вдоль таких связей является, может

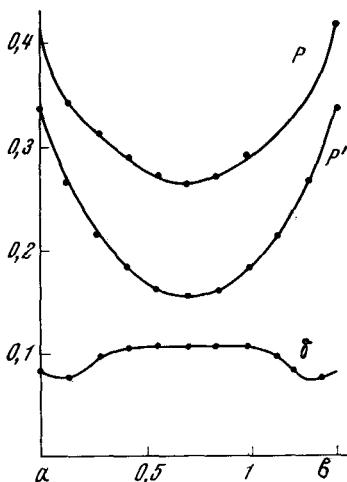


Рис. 5. По оси ординат — плотность в электронах на атомную единицу; по оси абсцисс — расстояние от ядра  $a$  (в атомных единицах)

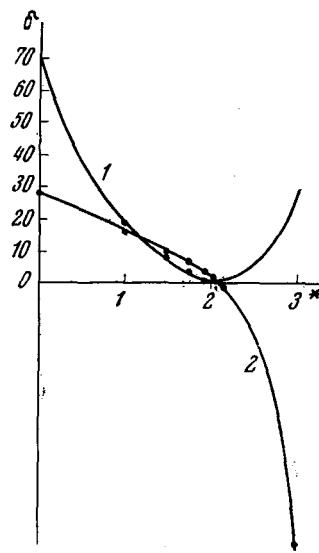


Рис. 6. По оси ординат —  $\delta$  в электронах  $10^{-3}$  на атомную единицу; по оси абсцисс — расстояние от ядра водорода (в атомных единицах), \* — положение ядра атома лития

быть, лучшим способом составить представление об их природе. Для того чтобы выявить специально влияние химического связывания на это распределение, рассмотрим функцию:

$$\delta(M) = \rho(M) - \rho^f(M)$$

В некоей данной точке  $M$  эта функция представляет разность между фактически наблюдаемой электронной плотностью  $\delta(M)$  и той плот-

нностью  $\rho \delta(M)$ , которая наблюдалась бы в этой точке, если бы атомы, образующие молекулу, попросту сблизились на то же расстояние, не взаимодействуя. Следовательно, при помощи  $\delta(M)$  измеряется влияние связывания. В точке, где эта функция положительна, происходит увеличение электронной плотности, а там, где она отрицательна — уменьшение.

На рис. 5 показан вид функции<sup>5</sup> вдоль линии, связывающей ядра атомов в молекуле водорода, вычисленной с помощью методов волновой механики. Легко видеть, что, как и подсказывает химическая интуиция, для этого образцового случая простой гомеополярной связи, между обоими ядрами наблюдается значительное увеличение электронной плотности.

Молекула LiH служит примером простой гетерополярной связи. Нет ничего удивительного, что эта связь отличается переносом электрона от лития к водороду (кривая 2, рис. 6).

Поскольку металлы менее электроотрицательны, чем углерод, связь углерод — металл никогда не бывает гомеополярной; ничто, однако, не препятствует тому, что в некоторых случаях она представляет собой локализованную двухэлектронную гетерополярную связь.

Геометрические данные<sup>6</sup> позволяют предполагать, что именно таков случай связи C—Hg в метилмеркурибромиде CH<sub>3</sub>HgBr. Расчет функции  $\delta$ , насколько мне известно, для этого случая не был произведен, но весьма вероятно, что здесь налицо перенос электрона от ртути к углероду. Мы принимаем, что и другие связи в табл. I относятся к этому же типу, хотя относящиеся сюда физические данные очень скучны.

### III. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ 4- И 6-ЭЛЕКТРОННЫЕ СВЯЗИ (ИЛИ ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СВЯЗИ)

Молекулу кислорода можно рассматривать как пример молекулы, содержащей одну локализованную четырехэлектронную гомеополярную связь.

На рис. 7 показаны области, в которых функция  $\delta$  положительна<sup>10</sup>. Так как в молекуле кислорода линия, проходящая через ядра атомов, служит осью симметрии, можно видеть, что здесь связь отличается накапливанием электронов в торOIDальной зоне, ось которой совпадает с осью симметрии. В отличие от простой связи, электронная плотность здесь максимальна не вдоль линии связи. Причина этого, без сомнения, заключается в том, что вследствие антисимметричности волновой функции электрона два электрона с одинаковым спином не могут существовать в одной и той же малой части пространства. В четырехэлектронной связи участвуют две пары электронов с одинаковым спином. Электроны одной и той же пары, которые вынуждены находиться на некотором расстоянии друг от друга, склонны локализоваться в кольцеобразной зоне. Можно утверждать, что изогнутые линии: O—O, кото-

ТАБЛИЦА I

Связь	Соединение	Ссылки на литературу
C—Hg	CH <sub>3</sub> HgBr	6
C—Zn	CH <sub>3</sub> ZnCH <sub>3</sub> *	7
C—Cd	CH <sub>3</sub> CdCH <sub>3</sub>	8
C—Al	Al(—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> **	9
C—Al	Li <sup>+</sup> [Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	

\* Рохов, Херд и Льюис<sup>7</sup> рассматривают это соединение, как мало ассоциированное.

\*\* Этот мономер должен существовать в парообразном состоянии. Степень ассоциации должна быть, кроме того, невысокой и в других условиях.

рыми нередко пользуются для изображения двойной связи, до некоторой степени соответствуют действительности в том смысле, что их углы указывают на наличие зон повышенной электронной плотности при связывании.

Молекула окиси углерода может служить другим примером гетерополярной локализованной четырехэлектронной связи. Из рис. 8<sup>11</sup> можно видеть, что влияние химической связи сказывается существенно в перераспределении электронной плотности к противоположным концам молекулы, т. е. к тем областям, которые обычно считают принадлежащими неподеленным электронам. Вдоль линии связи электронная плотность ничтожна.

Расчетом можно показать, что на атоме углерода находится скопление 0,26 электрона, а на атоме кислорода — 0,16 электрона. В целом налицо перенос электрона от кислорода к углероду; именно поэтому положительный конец электрического диполя молекулы CO составляет атом кислорода вопреки тому, что позволяет предсказать соотношение электроотрицательностей. Необходимо отметить, что такой перенос электрона между концами молекулы существенно отличается по своей природе от того, который обнаруживается вдоль линии связи в случае, например, LiH.

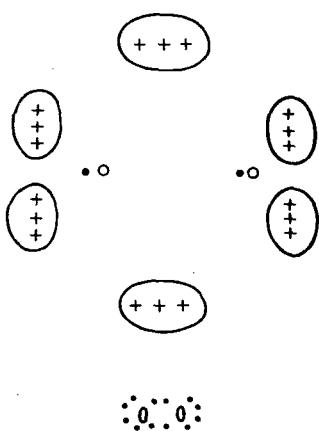


Рис. 7. Схема молекулы кислорода

Рис. 8. Вид функции  $\delta$  для молекулы окиси углерода в плоскости, проходящей через оба ядра. Заштрихованные площади представляют области, где  $\delta$  положительно, сплошная линия — где  $\delta=0$

Кратные локализованные связи в металлоорганических соединениях встречаются редко. Как мы покажем далее, связь C—O в карбонилах металлов относится к делокализованным системам.

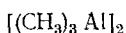
#### IV. ДЕЛОКАЛИЗОВАННАЯ СВЯЗЬ УГЛЕРОД — МЕТАЛЛ

Когда число электронов в зоне связи молекулы вдвое превышает число пар соседних друг с другом центральных ячеек, обычно образуются локализованные двухэлектронные связи; таков, например, случай насыщенных углеводородов. В других случаях происходит делокализация, когда между  $p$  парами соседствующих центральных зон возникает  $n$ -электронная делокализованная связь; следует различать два случая:

$$n < 2p \text{ или } n > 2p$$

А. Случай, когда  $n$  менее 2р. Частично простые связи

В первом случае делокализованная связь почти всегда обуславливает частично простую связь между парами соседних центральных зон, на которые она распространяется. Типичным примером может служить триметилалюминий:



Изучение структуры этого соединения было выполнено методом дифракции рентгеновских лучей на кристалле при низкой температуре<sup>12</sup>. На рис. 9 показаны полученные результаты. Всего в такой молекуле 48 электронов, способных обеспечивать связь (по 1 у водорода, по 4 у

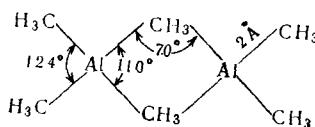


Рис. 9

углерода и по 3 у алюминия). Кроме того, имеются 26 пар соседних центральных зон. Следовательно, число электронов менее удвоенного числа пар. Связи C—H, вероятно, остаются локализованными двухэлектронными. Длина крайних связей Al—CH<sub>3</sub> (2 Å) позволяет предполагать, что они также локализованные двухэлектронные. Тогда остается 4 электрона на всю группировку из 4 центральных пар AlC.

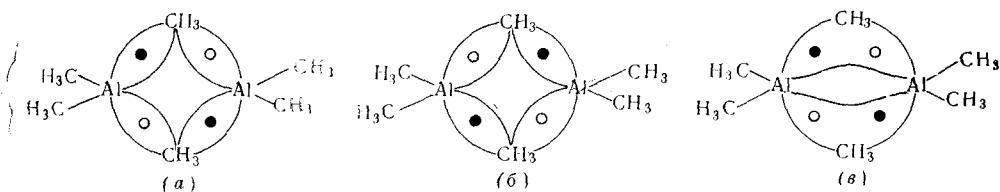


Рис. 10

Нетрудно видеть, что здесь не может быть речи о локализованных связях между этими парами, то-есть, о зонах, в которых бы существовала достаточно высокая вероятность встретить данное число электронов с определенной ориентацией спинов.

Вероятное распределение электронов в этой области показано на рис. 10 (а). Однако, по соображениям симметрии, распределение рис. 10 (б) столь же вероятно. Следовательно, в центральной области молекулы между Al и CH<sub>3</sub> вероятность встретить электрон с данным спином не превышает 0,5,— значение, не слишком высокое. Следует поэтому распространить связь, по крайней мере, на три центра, как это показано на рис. 10 (в). Можно предполагать, что в каждой из определенных таким образом зон будет налицо достаточно высокая вероятность встретить два электрона с противоположными спинами. Таким образом, возникают делокализованные двухэлектронные связи между тремя центрами C, Al и C. В такой делокализованной связи в среднем на каждую пару C, Al приходится один электрон, следовательно, такая связь обуславливает меньшую энергию, чем локализованная простая. Можно, следовательно, утверждать, что она представляет собой частич-

но простую связь. Этим объясняется то, что длина центральных связей C—Al больше длины крайних связей C—Al.

Для количественной проверки этой модели Люис и Рандл<sup>12</sup> попытались рассчитать энергию димеризации trimетилалюминия:



общим методом молекулярных орбит, пользуясь приближенно линейной комбинацией атомных орбит. Делокализованная связь Al, C, Al может быть представлена молекулярной орбитой вида

$$\phi = a\psi_{\text{Al}_1} + b\psi_{\text{C}} + c\psi_{\text{Al}_2}$$

Необходимо определить вид этих атомных орбит для подстановки в уравнение для  $\phi$ .

Для  $\psi_{\text{C}}$  естественно предположить гибридную форму правильного тетраэдра, обращенного вершиной к середине сегмента Al—Al.

Если сделать подобное же предположение для  $\psi_{\text{Al}}$ , то, очевидно, для внешнего угла C—Al—C получим значение  $109^{\circ}28'$  тогда как опыт дает  $124^{\circ}$ . Чтобы устранить такое несоответствие, авторы показывают необходимость «сдвига» 0,1 электрона в каждом атоме алюминия с орбиты  $s$  на орбиту  $p$ . Вводимая таким образом энергия сдвига оценивается в 16,5 ккал/моль с учетом обоих металлических атомов. Обозначим через  $\beta$  резонансный интеграл между  $\psi_{\text{Al}}$  и  $\psi_{\text{C}}$  для нормальной связи. В данном случае  $\psi_{\text{C}}$  направлена под углом  $35^{\circ}$  к оси связи Al—C (так как внутренний угол Al—C—Al равен  $70^{\circ}$ ); тогда резонансный интеграл будет равен  $0,86\beta$ , если воспользоваться формулой Пицера, который предполагает прямую пропорциональность между резонансным интегралом и значением угловой части орбиты в направлении связи.

Если  $Q$  обозначает кулоновский интеграл, ассоциированный с  $\psi_{\text{Al}}$ , а  $Q+n$  — ассоциированный с углеродом, то (для нахождения энергии, ассоциированной с делокализованной орбитой) необходимо решить векторное уравнение:

$$\begin{vmatrix} Q-E & 0,86\beta & 0 \\ 0,86\beta & Q+n\beta-E & 0,86\beta \\ 0 & 0,86\beta & Q-E \end{vmatrix} = 0,$$

если пренебречь резонансным интегралом между  $\psi_{\text{Al}_1}$  и  $\psi_{\text{Al}_2}$ . Последний авторы оценивают равным  $0,23\beta$ .

Для локализованной связи будем иметь:

$$\begin{vmatrix} Q-E_0 & 0,86\beta & 0 \\ 0,86\beta & Q+n\beta-E_0 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

Выигрыш энергии, обусловленный делокализацией, выражается функцией  $\beta$  и  $n$ , где  $n$  обозначает разность электроотрицательностей Al и C. Она должна быть близка к единице. Но авторы произвели расчеты для значений  $n$ , равных 0,1 и 2 для того, чтобы выявить влияние этой разности электроотрицательностей на энергию димеризации.

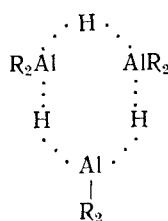
$\beta$  можно вычислить, исходя из энергии простой нормальной связи C—Al. Последнюю авторы принимают равной 64 ккал, пользуясь методом электроотрицательностей Полинга.

В табл. 2 приведены полученные этими авторами окончательные значения энергии димеризации.

Для значения  $n=1$ , если учитывать взаимодействие между обоими атомами Al, значение полученной энергии димеризации находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным ( $-20,2$  ккал/моль)<sup>13</sup>.

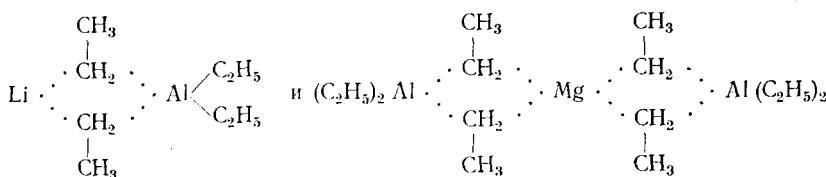
Хотя подобный расчет и изобилует упрощениями и приближениями, он все же показывает, что предложенная модель связи Al—C—Al представляется правдоподобной. Помимо этого, такой расчет подчеркивает влияние непосредственного взаимодействия Al—Al, а также то обстоятельство, что это взаимодействие, как и полная энергия димеризации, должны уменьшаться, когда  $n$  возрастает, то есть, когда металл M становится более электроположительным, при условии, что энергия M—C остается постоянной, поскольку эти величины, по-видимому, прямо пропорциональны этой энергии.

Такой тип делокализованной, частично простой связи широко распространен в металлоорганических соединениях. Считается, что алкилалюминийгидриды в бензольном растворе содержат тримерные молекулы<sup>14</sup>:



Для соединений типа  $\text{R}_2\text{AlX}$  также принимают существование ассоциированных молекул и приписывают им аналогичные формулы<sup>9</sup>.

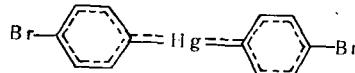
Алкильные производные лития и магния также весьма часто ассоциированы и должны содержать частично простые связи<sup>7</sup>. Приводим, на конец, формулы, предложенные<sup>9</sup> для смешанных металлоорганических соединений, включающих разные металлы и, по-видимому, содержащих подобные связи:



#### Б. Случай, когда $n$ более $2p$ . Частично кратные связи

Когда атом металла находится в молекуле по соседству с локализованной кратной связью, эта связь, делокализуясь, распространяется вообще на металлический атом. Это происходит при  $n$ , превосходящем  $2p$ . При этом между парами центральных зон, на которые она распространяется, возникают частично кратные связи. На рис. 11 показаны, например, обычно принимаемые для карбонила никеля и для феррицианидиона структуры.

В том случае, когда атом металла в молекуле находится по соседству с делокализованной связью (при  $n > 2p$ ), последняя обычно распространяется и на атом металла. Вероятно, таков случай ди-*p*-бромфенилрутти<sup>15</sup>, строение которой можно изобразить, например, формулой:



В таких соединениях, как фениллитий, дифенилмагний, трифенилалюминий, связь углерод — металл, вероятно, такого же типа в тех случаях, когда ассоциация незначительна.

### B. Смешанные случаи

Существуют особые случаи, например, ферроцен, строение которого изображено на рис. 12. Здесь распространение делокализованной связи (при  $n > 2p$ ) на атом металла вызывает появление связей, которые следует рассматривать, как частично простые связи между этим атомом и другими атомами, связанными делокализованной связью.

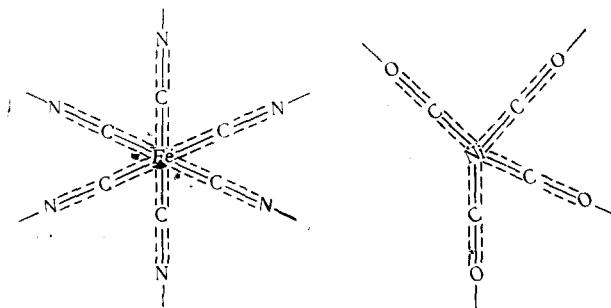


Рис. 11

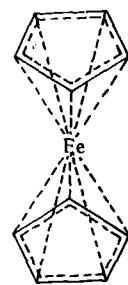


Рис. 12

В этом случае последняя обуславливает существование частично кратной связи между некоторыми парами центральных зон и частично простой — между остальными парами.

К изучению частично кратной связи углерод — металл были приложены количественные методы квантовой химии. Однако, поскольку эти расчеты относятся к соединениям, непосредственно не входящим в программу нашего коллоквиума, и по недостатку места, я не буду здесь касаться полученных результатов.

Заканчивая этот весьма краткий обзор несольватированных металлоорганических соединений, мы можем сказать, что существуют случаи, когда связь углерод — металл локализована (тогда она простая гетерополярная), и случаи, когда она делокализована (когда она оказывается частично простой и частично кратной).

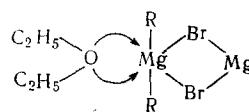
### V. СОЛЬВАТИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ОСОБЫЙ СЛУЧАЙ СМЕШАННЫХ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

До сих пор мы не обсуждали влияние растворителя на металлоорганические соединения. Однако хорошо известны случаи, когда оно оказывается весьма значительным. Таковы, например, с этой точки зрения реактивы Гриньяра. Строение молекул, существующих в этих реагентах, многократно служило предметом обсуждения со времени открытия их

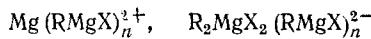
Гриньяром, который предположил существование несимметричных соединений типа  $R-Mg-X$ .

В 1912 г. Жолибуа<sup>16</sup> выдвигал возражения против этой формулы и предложил строение  $R_2Mg \cdot MgX_2$ , не сделав, однако, никаких предложений о природе сил, обусловливающих ассоциацию  $R_2Mg$  и  $MgX_2$ .

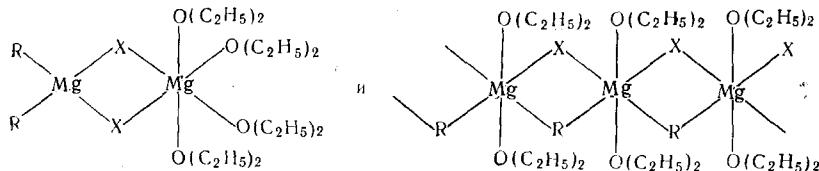
В 1938 г. Дюваль<sup>17</sup> наблюдал отложение магния на аноде при электролизе фенилмагнийбромида в эфире и выдвинул предположение о существовании молекул, сольватированных следующим образом:



Эванс и Персон<sup>18</sup> подтвердили этот факт на других примерах, и для его объяснения Слаф и Уббелоде<sup>19</sup> высказали предположение о существовании ионов типа:



Рохов, Херд и Льюис<sup>7</sup> предусматривают возможность существования молекул типа:



до некоторой степени следуя идеям Эванса и Ли<sup>20</sup>, Астона и Бернарда<sup>21</sup> и других. Амлэн и Эй<sup>22, 23</sup> вновь подвергли исследованию этот вопрос в ряде важных статей. Они привели многочисленные доводы в пользу первой из предшествующих формул. Один из них показал значение сольватации. В то время как в насыщенных несольватированных магнийорганических соединениях связь углерод — металл является, по всей вероятности, простой, мы видели ранее, что в несольватированных ароматических магниевых производных она, без сомнения, частично двойная. Влияние сольватации будет выражаться в изгибе связи  $C-Mg-C$  под углом, если приведенные выше формулы верны. Разумеется, это легче происходит с простыми связями, нежели с частично двойными. Понятно поэтому, что для получения ароматических магниевых производных следует выбирать растворитель более основного характера, нежели для алифатических насыщенных производных.

Не предвосхищая то, что в дальнейшем будет доложено на симпозиуме, я не ошибусь, если скажу, что Кирман, Амлэн и Эй<sup>24</sup> смогут привести новые аргументы в пользу формул, только что приведенных выше, и что точка зрения, развиваемая в докладе Андраха, Годмара и др.<sup>25</sup>, представляется мне совместимой с этими формулами.

В целом различные взгляды начинают сближаться; не преуменьшая трудность вопроса, можно считать, что, по крайней мере, некоторая часть его близка к разрешению.

До последнего времени квантовая химия уделяла мало внимания сольватированным металлоорганическим соединениям, да и вообще можно утверждать, что влиянием растворителя на строение молекул и

их реакционную способность пренебрегали. Лишь в последнее время наблюдается возрастающий интерес к вопросам, связанным с влиянием растворителя.

Укажем, например, на работу Паолони<sup>26</sup> по изучению структуры растворов щелочных металлов в аммиаке, или на анализ влияния растворителя на основность органических молекул, выполненный недавно нами совместно с рядом сотрудников<sup>27</sup>. Из наших исследований вытекает, что в ряду изученных молекул энтропия протонирования, найденная экспериментально, изменяется линейно в зависимости от вычисленной энтропии сольватации, как если бы этот последний член имел наибольшее значение. Итак, можно надеяться, что в ближайшем будущем квантовая химия даст известные результаты в изучении гриньяровских соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Daudel, S. Odiot, H. Brion, J. Chim. phys., **51**, 74 (1954).
2. R. Daudel, Les Fondements de la Chimie Théorique, Ed. Gauthier-Villars, 1956, стр. 89 и следующие.
3. S. Odiot, R. Daudel, C. r., **238**, 1384 (1954).
4. H. Brion, R. Daudel, S. Odiot, J. Chim. phys., **51**, 553 (1954).
5. M. Roux, S. Besnainou, R. Daudel, Там же, **53**, 939 (1956).
6. W. Gordy, J. Sheridan, J. Chem. Phys. **22**, 92 (1954).
7. Ю. Рохов, Д. Херд, Р. Льюис, Химия металлоорганических соединений, под ред. И. Л. Кнунича, ИЛ, М., 1963.
8. F. Fehér, W. Kalb, L. Leverenz, Naturforsch., **2a**, 454 (1957).
9. H. Zeiss и др., Organometallic Chemistry, Reinhold Publ., 1960.
10. M. Roux, J. Chim. phys., **57**, 53 (1960).
11. M. Roux, M. Cornille, G. Bessis, Там же, **58**, 389 (1961).
12. P. H. Lewis, R. E. Rundle, J. Chem. Phys., **21**, 986 (1953).
13. A. W. Laubengayer, W. F. Gilliam, J. Am. Chem. Soc., **63**, 477 (1941).
14. D. S. Breslow, N. R. Newburg, Там же, **79**, 5072 (1957); **81**, 81 (1959).
15. H. de Laszlo, Trans. Faraday Soc., **30**, 884 (1934).
16. P. Jolibois, C. r., **155**, 353 (1912).
17. C. Duval, C. r., **206**, 1024 (1938).
18. W. V. Evans, R. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2865 (1942).
19. W. Slough, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., **1955**, 108.
20. M. W. Evans, F. H. Lee, J. Am. Chem. Soc., **56**, 654 (1934).
21. J. G. Aston, S. A. Bernhard, Nature, **165**, 485 (1950).
22. R. Hamelin, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 684.
23. R. Hamelin, S. Hayes, Там же, **1961**, 692; R. Hamelin, Там же, **1961**, 698, 915, 926.
24. A. Kirmann, R. Hamelin, S. Hayes, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1395.
25. M. Andrac, F. Gaudemar, M. Gaudemar, B. Gross, L. Miginiac, P. Miginiac, C. Prévost, Там же, **1963**, 1385.
26. L. Paoloni, Gazz. chim. ital., **91**, 787 (1961).
27. O. Chalvet, R. Daudel, F. Peradejordi, C. r., **254**, 1283 (1962).