

УДК 541.671

ОБ ЭЛЕКТРОННОМ СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ  $\sigma$ -СВЯЗЕЙ  
МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. Д. Соколов

## I. ВВЕДЕНИЕ

Значение  $\sigma$ -связей в органической химии определяется не только тем, что большая часть органических соединений не имеет других видов связей, но и тем, что  $\sigma$ -связи образуют скелет вообще всех молекул. Известно, что приблизительно 80% энергии образования молекул ароматических соединений обусловлено  $\sigma$ -связями, их упругие свойства в значительной степени обязаны  $\sigma$ -электронам, разрыв и образование  $\sigma$ -связей сопровождается большинством химических реакций, знак дипольных моментов в ряде случаев обусловлен  $\sigma$ -электронами и т. д.

Часто предполагается, что  $\sigma$ -связи в многоатомных молекулах локализованы и их взаимодействием можно пренебречь. Эта точка зрения опровергается многочисленными экспериментальными фактами. К ним относятся, например, зависимость потенциала ионизации молекул парафинов от длины цепочки  $\sigma$ -связей, зависимость от ее длины положения полос электронного поглощения в оптических спектрах, неаддитивность дипольных моментов галоидопроизводных парафинов, сверхтонкая структура спектров ЯМР и ЭПР и многие другие.

С точки зрения квантовой механики, строго говоря, нельзя предполагать, что в молекуле электронные волновые функции локализованы на отдельных связях или на части связей. Так как молекула представляет собой единое целое, то и волновые функции электронов должны характеризовать ее как целое. При пользовании методом МО ЛКАО\* это означает, что одноэлектронные волновые функции молекулы  $\psi_i$  должны составляться как линейные комбинации атомных орбиталей (АО)  $\varphi_k$  всех атомов молекулы:

$$\psi_i = \sum_k c_{ik} \varphi_k, \quad (1)$$

Согласно этой формуле, в стационарном состоянии каждый электрон имеет, вообще говоря, конечную вероятность находиться вблизи каждого из атомов молекулы. Необходимость представления МО в виде (1) для молекул с насыщенными связями была показана Уолшем<sup>1</sup> при трактовке электронных спектров ряда простых молекул  $AB_2$ ,  $ABC$ ,  $AB_3$ ,  $HAAN$ ,  $H_2AB$  и др.). Исходя из модели делокализованных МО, Уолш разработал метод, с помощью которого можно не только интерпретировать спектры, но и предсказывать геометрию молекулы в основном и возбужденных состояниях, колебательную структуру спектра, определять правила отбора и поляризацию полос и др. Необходимость пользоваться делокализованными МО вида (1) особенно ясно видна в случае симметричных

\* МО — молекулярная орбиталь, ЛКАО — линейная комбинация атомных орбиталей.

молекул. Обязательное требование того, чтобы молекулярная волновая функция обладала бы теми же элементами симметрии, что и молекула, в рамках метода МО ЛКАО может быть удовлетворено в общем случае только с помощью линейной комбинации, содержащей АО всех атомов\*.

Делокализованность МО сама по себе, разумеется, не означает, что изменения или возмущения, происшедшие в одной части молекулы, обязательно будут сказываться во всех других ее частях. Передача влияния зависит от величины межуатомных, а также (в случае насыщенных молекул) внутриаомных взаимодействий. В рамках метода МО ЛКАО

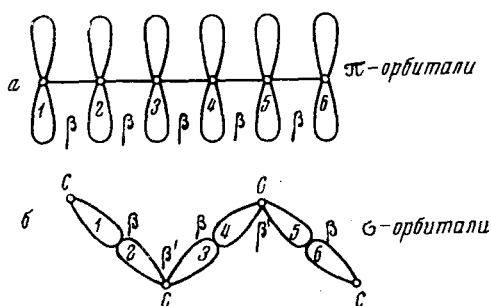


Рис. 1. Атомные орбитали: а — в цепочках  $\pi$ -сопряженных связей ( $m=1$ ;  $n=N$ ); б — в цепочках  $\sigma$ -связей ( $m=0,34$ ;  $n=2N-2$ )

межатомное взаимодействие характеризуется резонансным интегралом между соседними АО, который зависит от степени перекрывания этих АО. В сопряженной цепочке  $\pi$ -связей в формулу (1) входит по одной АО от каждого атома, и все резонансные интегралы  $\beta$  одинаковы; каждый атом (кроме крайних) взаимодействует в одинаковой степени с двумя соседними (рис. 1, а). Для неразветвленной цепочки  $\sigma$ -связей С—С (если для простоты пренебречь связями С—Н) в форму-

лу (1) от каждого атома входят по две АО (от крайних атомов — по одной); каждая АО «взаимодействует» с двумя соседними атомными орбиталями, но эти взаимодействия различны. Рассмотрим, например, атомную орбиталь 2 (рис. 1, б). Она взаимодействует с АО 1 соседнего атома; соответствующий резонансный интеграл, как и выше, обозначим через  $\beta$ . С другой стороны, атомная орбиталь 2 взаимодействует с АО 3, принадлежащей тому же самому атому; соответствующий резонансный интеграл обозначим через  $\beta'$ , который по абсолютной величине оказывается меньше  $\beta$ .

Если бы отношение  $m=\beta'/\beta$  равнялось нулю, то связи С—С в молекуле были бы строго локализованы. Все ее свойства были бы аддитивны; влияние каждого атома передавалось бы только на соседние атомы. В действительности  $m \neq 0$ , и поэтому аддитивности свойств в насыщенных цепочках, строго говоря, не должно быть. Величина  $\beta'$  приблизительно пропорциональна расщеплению  $s$ - и  $p$ -уровней атома углерода (т. е. энергии перехода  $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ ). Из ряда экспериментальных данных для парафиновых молекул следует, что  $m=0,34$  (см., например<sup>3</sup>)\*\*. Взаимодействие  $\sigma$ -связей, которое учитывается интегралом  $\beta'$ , называется индуктивным эффектом.

Кроме внутриаомного интеграла  $\beta'$ , взаимодействие  $\sigma$ -связей зависит также от резонансного интеграла  $\beta''$ , характеризующего перекрывание двух четных или двух нечетных АО цепочки, например, атомных орбиталей 2—4 или 1—3 (рис. 1). Этот интеграл имеет тот же порядок величины, что и  $\beta'$ ; для простоты, однако, интеграл  $\beta''$  не учитывается.

Тот факт, что  $|\beta'| < |\beta|$ , является одной из причин, обуславливающих отличие  $\sigma$ -систем от  $\pi$ -сопряженных систем. Другая причина этого отли-

\* Последовательная трактовка молекул с помощью метода МО ЛКАО с учетом всех АО была предложена Гофманом<sup>2</sup>. См. также работы Е. Клементи (сноска на стр. 2202).

\*\* Как показывают расчеты, энергия и распределение электронной плотности зависят только от абсолютной величины  $m$  (см., например,<sup>4</sup>).

чия, как будет видно из дальнейшего, заключается в том, что в неразветвленной цепочке  $\sigma$ -связей на каждый ее атом приходится две АО, а не одна, как в  $\pi$ -сопряженных системах.

## 2. Энергетические характеристики

Рассмотрим простейший случай — неразветвленную цепочку  $N$  связанных атомов. В случае цепочечной молекулы с сопряженными  $\pi$ -связями будем учитывать только  $\pi$ -электроны. Тогда каждый атом будет иметь по одной  $p$ -атомной орбитали; поэтому число АО ( $n$ ) равно числу атомов  $N$ . Составляя МО в виде (1), подставляя это выражение в уравнение Шредингера и решая соответствующую вариационную задачу, получим  $n$  собственных значений энергии (см., например, <sup>5</sup>):

$$\epsilon'_i = \alpha + \lambda_i \beta, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  кулоновский и резонансный интегралы, соответственно,  $\lambda_i$  — корни соответствующего детерминантного уравнения, различные для различных  $n$ . На рис. 2 сплошными линиями показана система собственных значений для различных  $n$ , причем  $\epsilon'_i = \epsilon_i - \alpha$ . Верхняя и нижняя системы уровней (ниже и выше линии  $\epsilon = 0$ ) при малых  $n$  отстоят довольно далеко одна от другой. Однако расстояние  $\Delta\epsilon$  между нижними положительными и верхними отрицательными уровнями (так называемая ширина щели) уменьшается по мере увеличения  $n$ , и при  $n \rightarrow \infty$  стремится к нулю.

В цепочке  $\sigma$ -связей, как сказано выше, следует учитывать два вида интегралов:  $\beta$  и  $\beta'$ . Расчет <sup>4, 6, 7</sup>, аналогичный тому, который проводится для  $\pi$ -систем, дает для энергии ту же формулу (2), но теперь  $\lambda$  неявно зависит от  $m$ ; число получаемых МО по-прежнему равно исходному числу  $n$  АО, но теперь  $n = 2N - 2$ . Если для  $m = \beta'/\beta$  принять указанное выше значение  $m = 0,34$ , то получаемые уровни энергии для различных  $n$  расположатся как показано прерывистыми линиями на том же рис. 2. Из рис. 2 видно, что расстояния между уровнями энергии одного и того же знака (+ или —) оказываются значительно меньше, чем в случае сопряженных систем ( $m = 1$ ). Кроме того, ширина щели  $\Delta\epsilon$  уменьшается с ростом  $n$  гораздо медленнее, чем для  $\pi$ -сопряженных систем, и при  $n \rightarrow \infty$  стремится не к нулю, а к конечному значению, равному  $1,32 \beta$ .

Из рис. 2 можно видеть разницу между зависимостью полной энергии от длины цепи  $\pi$ -сопряженных связей и  $\sigma$ -связей. В рассматриваемом приближении полная электронная энергия получится, если на каждый уровень, начиная с нижнего, поместить по два электрона и просуммировать энергию всех электронов. Тогда  $E = 2 \sum_i \epsilon'_i$ . При этом окажется,

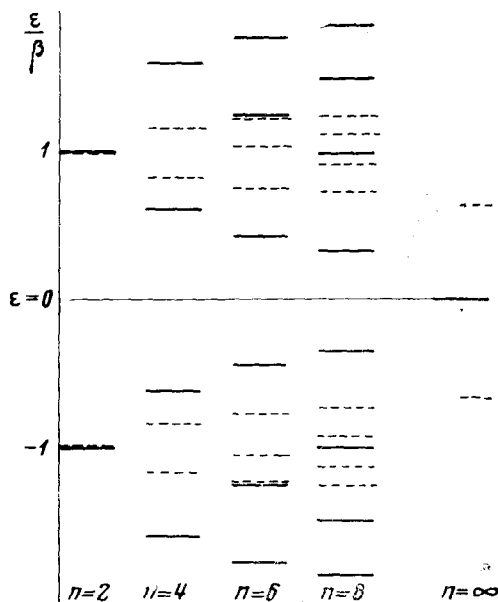


Рис. 2. Уровни энергии для  $\pi$ -сопряженных цепочек (сплошные линии) и для цепочек  $\sigma$ -связей (прерывистые линии)

что все отрицательные уровни (числом  $n/2$ ) будут дважды заняты, а все положительные — свободны. Если теперь интересоваться энергией на одну связь (на пару электронов), то, как видно из рис. 2, эта величина для  $m=1$  (сплошные линии) при переходе, например, от  $n=2$  (этилен) к  $n=4$  (бутадиен) по абсолютной величине заметно возрастает, так как нижний уровень опускается гораздо сильнее, чем поднимается верхний. Наоборот, при  $m=0,34$  (прерывистые линии) нижний и верхний уровни смещены по отношению к исходному ( $\epsilon=-1$ ) приблизительно на одинаковую абсолютную величину, вследствие чего энергия на каждую связь практически не изменяется. Для больших  $n$  разность в этих смещениях еще меньше. Отсюда непосредственно следует неаддитивность энергии для  $\pi$ -сопряженных цепочек, и, наоборот, приблизительная аддитивность энергии образования парафиновых углеводородов<sup>8</sup>; небольшие отклонения от этой аддитивности, как известно, имеются только для первых членов гомологического ряда.

Из сказанного следует, что аддитивность в энергии образования вовсе не свидетельствует о локализации электронов по связям. Полной локализации, как сказано выше, отвечало бы  $m=0$ . Аддитивность в энергии является просто следствием взаимной компенсации малых эффектов противоположного знака.

Вопрос о количественном расчете отступлений от аддитивности, однако, гораздо сложнее. Выбранная модель молекулы слишком приближена, чтобы на ее основе можно было надеяться произвести расчет с необходимой точностью, хотя такие попытки и производились неоднократно (см. например, расчеты для ароматических соединений<sup>9</sup> и расчеты для парафинов<sup>3, 7, 10</sup>). Прежде всего следует обратить внимание на то, что выбранный простейший вариант метода МО ЛКАО (метод Гюккеля), как известно, не передает одного из основных свойств химических связей — их насыщенность (см. например в работе<sup>11</sup>, стр. 146, 163 и след.). При указанной упрощенной схеме расчета получилось бы, например, что при сближении двух молекул  $H_2$  образуется устойчивый комплекс  $H_4$ , так как вычисленная энергия при этом снижается. В действительности при сближении двух молекул  $H_2$  (или вообще двух ковалентных связей  $A-B$ ) энергия повышается, что и означает насыщенность связей. Указанный результат является следствием того, что в простейшем варианте метода МО расчет производится с неантисимметризованными функциями, и не учитывается взаимодействие электронов между собой. Кроме того, при последовательном расчете, разумеется, следует учитывать все связи и все электроны молекулы<sup>12, 13</sup>.

Задача о расчете неаддитивности энергии яснее всего ставится, когда сравниваются энергии двух изоэлектронных и изомерных молекул, одна из которых имеет сопряженные  $\pi$ -связи, а другая — нет. Так, например, из двух изомерных молекул

- (A)  $H_2C=CH-CH_2-CH=CH_2$  (дивинилметан)  
 (B)  $F_3C-CH=CH-CH=CH_2$  (1-метилбутадиен)

вторая имеет энергию на 6 ккал ниже, чем первая, что обычно объяснялось сопряжением двух  $\pi$ -связей. В действительности, однако, эта разность энергий является результатом алгебраического сложения и частичной компенсации ряда эффектов (само по себе сближение двух  $\pi$ -связей при переходе от А к В приводит не к понижению, а к повышению энергии!). Так, например, число связей  $C-H$ , образованных атомами  $C$ , имеющими  $sp^2$ -гибридизацию, у молекулы А равно 6, а у молекулы В—5; энергии таких связей могут различаться на 10—20 ккал. Аналогичные различия имеются в энергиях разрыва  $C-C$ -связей, в энергиях взаимодействия различных  $\sigma$ -связей между собой и с  $\pi$ -связями и т. д. Только при учете всех этих различий можно надеяться получить правильное объяснение<sup>13</sup> указанного выше снижения энергии при переходе от А к В.

Однако для полуколичественного объяснения ряда свойств молекул достаточно нашей первоначальной простой модели. Это относится, например, к энергии электронного поглощения. В рамках этой модели длинноволновая полоса поглощения должна отвечать переходу с верхнего занятого на нижний свободный уровень, расстояние между которыми равно ширине щели  $\Delta\epsilon$ .

Эта величина должна непосредственно равняться  $h\nu$ , где  $\nu$  — частота перехода. На рис. 3 изображена вычисленная зависимость величины  $\Delta\epsilon/\beta$  от  $n$  для цепи  $\pi$ -сопряженных связей ( $m=1$ ) и для цепи  $\sigma$ -связей ( $m=0,34$ ). Величина  $\Delta\epsilon/\beta$  уменьшается во втором случае гораздо медленнее, чем в первом. Следует, однако, иметь в виду, что резонансные интегралы для  $\pi$ -связей ( $\beta_\pi$ ) меньше, чем для  $\sigma$ -связей ( $\beta_\sigma$ ). Так, например, при принятых Поплом и Сантри<sup>14</sup> значениях  $\beta_\pi = -2,65$  eV и  $\beta_\sigma = -6,47$  eV для  $\Delta\epsilon$  получаются кривые, изображенные из рис. 4. По характеру эти кривые более сходны между собой, чем при одинаковых  $\beta$ .

На рис. 5 приведены экспериментальные кривые зависимости  $h\nu$  от  $n$  для полиенов ( $-\text{C}=\text{C}-$ ), парафинов ( $-\text{C}-\text{C}-$ ) и некоторых других цепочечных молекул с  $\sigma$ -связями:  $-\text{Ge}-\text{Ge}-$ ,  $\text{Sn}-\text{Sn}-$  и  $\text{Si}-\text{Si}-$  по данным, приведенным в работе<sup>15</sup>. Характер зависимости  $h\nu$  от  $n$  аналогичен ожидаемому на основании рассматриваемой модели. В каждом случае можно подобрать такие значения  $m$  и  $\beta$ , чтобы приблизительно воспроизвести эти кривые при помощи расчета  $\Delta\epsilon$ . Крутой спуск кривой, характерный для цепочки атомов кремния, по-видимому, свидетельствует о сравнительно высоком абсолютном значении соответствующего интеграла  $\beta'$ .

Согласно указанным расчетам, существенная разница между электронными спектрами полиенов и линейных молекул с  $\sigma$ -связями заключается в характере зависимости  $\nu(n)$  при больших  $n$ . Как отмечалось выше, при  $n \rightarrow \infty$  в рамках

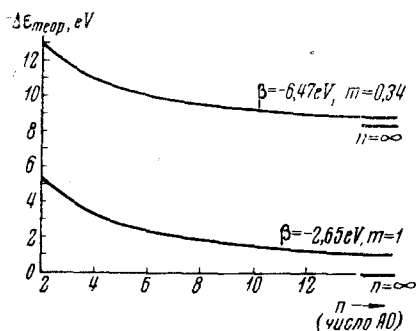


Рис. 4. Зависимость ширины щели ( $\Delta\epsilon$ ) от числа АО при  $\beta_\pi = -2,65$  eV и  $m=1$  (нижняя кривая) и при  $\beta_\sigma = -6,47$  eV и  $m=0,34$  (верхняя кривая)

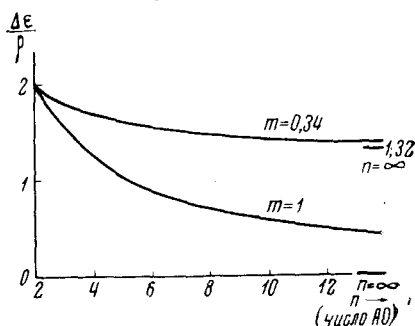


Рис. 3. Зависимость относительной ширины щели ( $\Delta\epsilon/\beta$ ) от числа АО

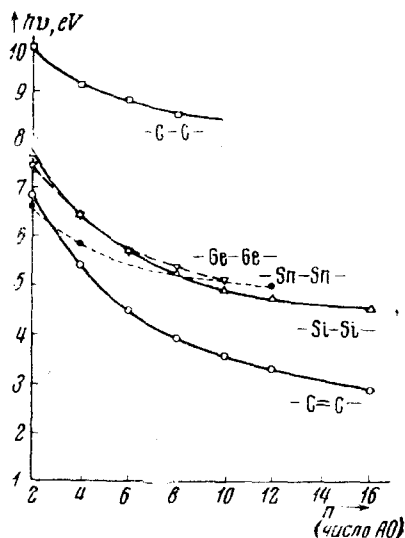


Рис. 5. Экспериментальная зависимость частоты поглощения от длины молекулярной цепочки (согласно<sup>15</sup>)

нашей модели ширина щели в полиенах ( $\Delta\epsilon_\pi$ ) стремится к нулю, а для цепочек  $\sigma$ -связей ( $\Delta\epsilon_\sigma$ ) — к конечному пределу, имеющему порядок  $\beta$ . Последнее является прямым следствием того, что  $\beta' \neq \beta$ . Если бы  $\beta' = \beta$ , то  $\Delta\epsilon_\sigma$  тоже стремилось бы к нулю при  $n \rightarrow \infty$ .

Наша модель, однако, сильно упрощает ситуацию для случая полиенов при больших  $n$ . Здесь начинают играть роль эффекты, которые выходят за рамки модели. Так, при больших  $n$  в полиенах, возможно, появляется альтернирование длин связей, что приводит к появлению для соседних связей двух различных резонансных интегралов<sup>16</sup>; как видно из вышеизложенного, при подобной ситуации ширина щели не стремится

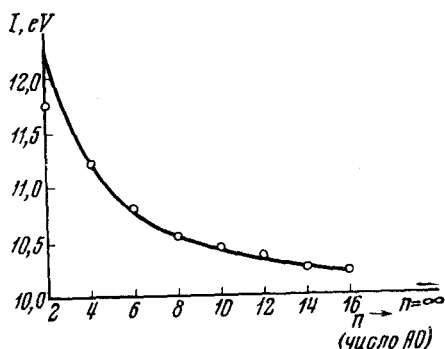


Рис. 6. Зависимость потенциала ионизации от числа АО парафиновой цепочки

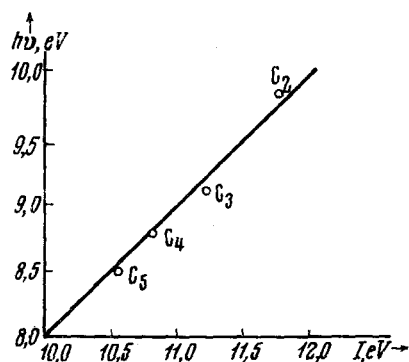


Рис. 7. Зависимость между потенциалом ионизации и частотой поглощения

к нулю. Далее, при достаточно малом  $\Delta\epsilon$  расстояния между электронными уровнями становятся одного порядка с колебательными квантами, и поэтому электронное и колебательное движение, строго говоря, нельзя более рассматривать независимо. Кроме того, для длинных цепочек может оказаться очень существенным взаимодействие между электронами (см., например,<sup>17, 18</sup>). Этот фактор играет, по-видимому, наибольшую роль.

Потенциал ионизации молекулы для рассматриваемой модели равен просто энергии (взятой с обратным знаком) верхней заполненной орбитали, для которой в формуле (2)  $i=n/2$ ,

$$-I = \epsilon'_{n/2} = \alpha + \lambda_{n/2} \beta. \quad (3)$$

Как показал Фукуи с сотрудниками<sup>10</sup>, при  $\alpha = -5.85$  eV,  $\beta = -6.36$  и  $m = 0.34$  для  $I$  получается хорошее совпадение с экспериментальными данными (за исключением этана; рис. 6).

Так как и частота поглощения, и потенциал ионизации линейно зависят от  $\lambda_{n/2}$ , то между этими величинами следует ожидать наличия линейной зависимости, что подтверждается на примере парафинов (рис. 7). Для других классов соединений в литературе нет достаточных экспериментальных данных, чтобы можно было провести аналогичное сопоставление  $\nu$  и  $I$ .

### 3. Распределение электронной плотности и делокализация

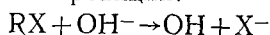
Известно, что вследствие делокализации  $\pi$ -электронов в сопряженных системах распределение электронного заряда в них обладает характерными особенностями. Наиболее замечательно то, что под влиянием заместителя или гетероатома распределение электронной плотности изменяется по всей сопряженной цепочке и при этом наблюдается альтернирование заряда. Последнее заключается в чередовании зарядов атомов по знаку или по величине.

Заряды ( $q$ ) атомов в полиеновой цепочке  $\text{XC}_5$  ( $X$  — например, атом галоида) приведены на рис. 8 (прерывистая линия)<sup>6</sup>. «Амплитуда» аль-

тернирования затухает с удалением от X очень медленно. В парафиновых цепочках  $\text{XC}_5$  такого альтернирования зарядов атомов нет (сплошная линия рис. 8). Положительный заряд, наведенный на атомах C заместителем X, довольно быстро спадает до нуля: уже на третьем атоме от X он практически равен нулю<sup>6\*</sup>.

Заметим, что если бы речь шла не о зарядах атомов, а о зарядах, отвечающих отдельным АО (для полиенов эти понятия совпадают), то для последних в цепочке  $\sigma$ -связей получилось бы быстро затухающее альтернирование<sup>6</sup> (рис. 8). Альтернирование исчезает при переходе к зарядам атомов, так как для получения последних следует сложить заряды двух АО каждого атома. Если бы даже  $m=1$ , то все равно в цепи  $\sigma$ -связей, в которой каждый атом имеет две АО, альтернирования заряда атомов не было.

Как показывает расчет<sup>19</sup>, отрицательный заряд на атоме галоида X в галоидопарафинах  $\text{XR}$  растет по мере удлинения углеводородного радикала R, что является прямым следствием делокализации электронов по цепочке связей. Таким образом, известный в химии эффект получается даже при упрощенной модели, не учитывающей атомов водорода. Оказалось<sup>19</sup>, что одновременно с этим увеличением заряда происходит возрастание скорости нуклеофильного замещения. В табл. 1 приведены в качестве примера значения заряда  $q^*$  на атоме Br и значения относительной скорости реакции:



для ряда нормальных и изопарафинов.

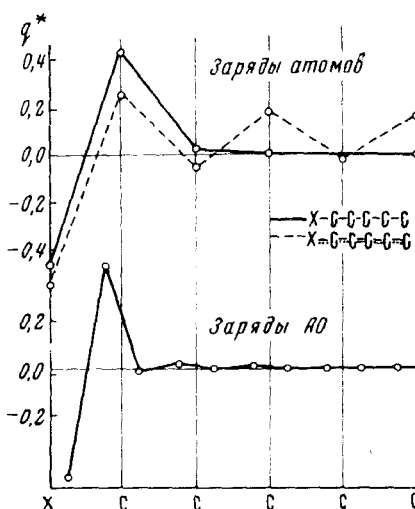


Рис. 5. Наверху — заряды атомов  $\sigma$ -цепочки  $\text{XC}_5$  (сплошная линия) и  $\pi$ -сопряженной цепочки  $\text{XC}_5$  (прерывистая линия); внизу — «заряды» атомных орбиталей  $\sigma$ -цепочки  $\text{XC}_5$

ТАБЛИЦА 1

Заряды на атоме Br и относительные скорости реакции

RBr	$q^*$	Относительная скорость реакции $\text{RX} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROX} + \text{X}^-$	RBr	$q^*$	Относительная скорость реакции $\text{RX} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROX} + \text{X}^-$
C—Br	0,423	1	C		
C—C—Br	0,436	1,7	C—C—Br	0,467	$10^8$
C—C—C—Br	0,440	—	C		
C—C—Br	0,444	45	C		
C			C—C—C—Br	0,487	—
			C		

\* В работе<sup>6</sup> расчеты  $\sigma$ -цепочек производились при  $m=0.25$ .

Зная заряды АО цепочки  $\sigma$ -связей и полагая их расположенными в «центрах тяжести» этих АО, можно вычислить дипольные моменты замещенных парафинов<sup>4</sup>. Поскольку возникший под влиянием электроотрицательного заместителя X положительный заряд парафинового радикала не локализован на одном ближайшем к X атоме C, дипольные моменты неаддитивны. На рис. 9 показана зависимость разности  $\Delta\mu = \mu(\text{XC}_n\text{H}_{2n+1}) - \mu(\text{XCH}_3)$  от числа АО<sup>4</sup>. Теоретические кривые вычислялись при  $m=0,34$ . Как видно из рис. 9, дипольный момент становится постоянным при  $n \geq 6$ , т. е. начиная приблизительно с замещенных пропана. Таким образом, делокализованность электронов в монозамещенных галогидпарафинах заметно сказывается на распределении заряда, по-видимому, не более чем на трех атомах  $\sigma$ -цепочки.

Пример галогидпарафинов показывает, что дипольные моменты  $\sigma$ -остова ( $\mu_\sigma$ ) могут приводить к неаддитивности дипольных моментов для молекул с сопряженными  $\pi$ -связями. Следует учесть

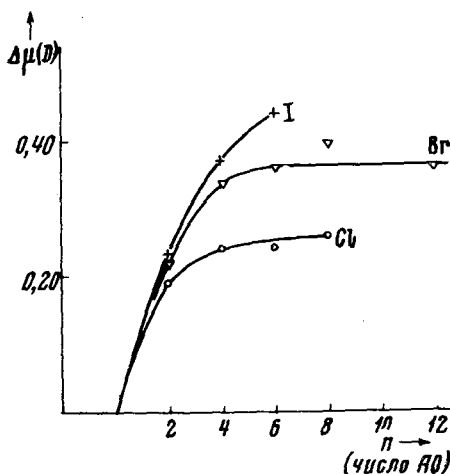
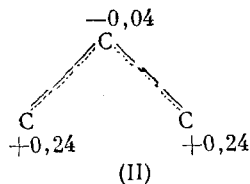
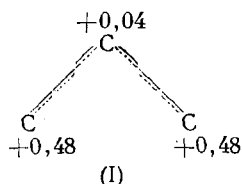


Рис. 9. Зависимость от числа АО разности дипольных моментов  $\Delta\mu = \mu(\text{XC}_n\text{H}_{2n+1}) - \mu(\text{XCH}_3)$  (согласно<sup>4</sup>)

при этом, что для  $sp^2$ -гибридизации величина  $\beta'$  приблизительно на 30% больше, чем для  $sp^3$ -гибридизации. Вообще  $\mu_\sigma$  и  $\mu_\pi$  — одного порядка величины; в некоторых случаях  $\mu_\sigma$  может даже превосходить  $\mu_\pi$  (например, по Бертоду и Пюльману<sup>20</sup> для пиридина  $\mu_\sigma = 1,44 D$ ,  $\mu_\pi = 0,86 D$  при  $\mu_{\text{эксп.}} = 2,23 D$ ).

Об изменении вычисленного распределения заряда в молекуле с  $\pi$ -связями при учете  $\sigma$ -электронов можно судить на примере аллил-катиона<sup>2</sup>. Распределение электронной плотности, представленное на схеме (I), рассчитывалось в  $\pi$ -электронном приближении без учета связей C—H. На схеме (II) приведены заряды на атомах C того же катиона, найденные при учете как  $\pi$ -, так и

$\sigma$ -электронов. Оказывается, что знак заряда на среднем атоме C изменился, а на крайних атомах C величина зарядов значительно уменьшилась, что обусловлено появлением положительных зарядов на атомах водорода\*.



\* Как сообщил Е. Клементи (США) на Международном симпозиуме по квантовой химии в Кутной Горе (Чехословакия, 1967 г.), согласно его расчетам многоатомных молекул, выполненных в приближении самосогласованного поля с учетом всех электронов и интервалов, вычисленное распределение электронной плотности сопряженных систем сильно изменяется в результате учета  $\sigma$ -электронов. Эти работы Клементи частично опубликованы в J. Chem. Phys., 46, 4725, 4731, 4737 (1967).



Для симметричных  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигалоидпарафинов ситуация, по-видимому, несколько иная, чем для монозамещенных парафинов. Как показывает расчет<sup>21</sup>, произведенный с помощью метода МО при  $m = 0,34$ , эффективный (отрицательный) заряд на атомах Cl в молекулах вида  $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_N-\text{Cl}$  имеет характерную зависимость от числа  $N$  групп  $\text{CH}_2$ . Именно, при  $N > 3$  с ростом  $N$  заряды на атомах Cl изменяются периодически: при четных  $N$  они несколько больше, чем при нечетных; для рассчитанных случаев  $N = 3 \div 7$  это различие составляет от 0,005 до 0,01 части элементарного заряда. Этот эффект, по-видимому, проявляется в спектрах ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР)<sup>21</sup>. В соответствии с расчетами частота ЯКР атомов Cl в указанных молекулах при  $N = 4$  меньше, чем для  $N = 3$  и 5 (рис. 10). При  $N > 5$  зависимость частоты ЯКР от  $N$ , по-видимому, более сложна.

Так же как и для  $\pi$ -сопряженных систем, для парафиновых молекул можно вычислить порядки связей  $\rho_{\mu\nu}$ . Для каждой пары соседних АО получается соответствующее значение  $\rho_{\mu\nu}$ . Для сопряженных систем, как известно, значения  $\rho_{\mu\nu}$  альтернируют вдоль цепочки атомов углерода. На рис. 11, а проведены значения  $\rho_{\mu\nu}$  для октатриена. Как известно, для многих сопряженных систем имеется параллельное изменение порядков связей, длин связей и упругих постоянных (см., например,<sup>5</sup>). Согласно расчетам Канарского<sup>22</sup>, для



Рис. 10. Зависимость от  $N$  частоты ЯКР атомов Cl в соединениях  $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_N-\text{Cl}$  (сплошная линия — экспериментальная, прерывистая — вычисленная)

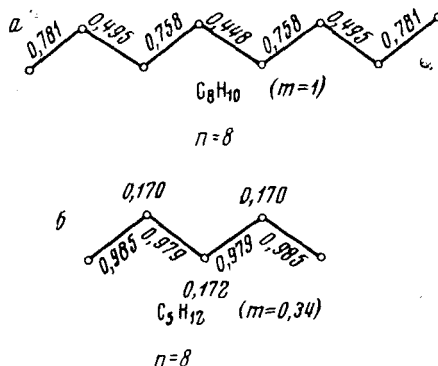


Рис. 11. Порядки связей: а — в  $\pi$ -сопряженной цепочке для  $n=8$  ( $m=1$ ); б — в цепочке  $\sigma$ -связей для  $n=8$  ( $m=0,34$ )

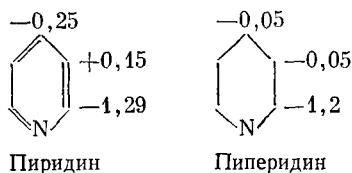
цепочки  $\sigma$ -связей альтернирование  $\rho_{\mu\nu}$  еще сильнее (рис. 11, б); однако низкие значения  $\rho_{\mu\nu}$  относятся к внутриатомному взаимодействию, характеризующему интегралом  $\beta'$ . Поэтому для порядков реальных связей в предельных углеводородах практически никакого альтернирования нет. На этом основании можно ожидать, что в них нет и альтернирования ни длин связей, ни упругих постоянных.

#### 4. Спектры магнитного резонанса и делокализация

Экспериментальные данные о химических сдвигах в спектрах ЯМР под влиянием введения в молекулу заместителя или гетероатома свидетельствуют о передаче их влияния по цепи как  $\pi$ -, так и  $\sigma$ -связей на довольно большие расстояния.

Это влияние, связанное с делокализацией электронов, несколько напоминает влияние заместителей и гетероатомов на распределение электронной

плотности, но не сводится к нему. Магнитное экранирование ядер, как известно, обусловлено прецессией электронов во внешнем магнитном поле и в общем случае сложным образом зависит от свойств молекулы. Измерения протонных химических сдвигов  $\sigma_H$  и расчеты  $\pi$ -электронных зарядов для ряда азотсодержащих ароматических соединений<sup>23</sup> показали, что расхождение между значениями  $\sigma_H$ , вычисленными из данных о распределении  $\pi$ -заряда и найденными на опыте, велико и может составлять от 100 до 250%, причем любого знака. При таком сравнении, правда, не учитывалось то, что за химический сдвиг в действительности ответственны не только  $\pi$ -, но и  $\sigma$ -электроны. Вклад  $\sigma$ -электронов молекулярного остова, по-видимому, довольно велик. Это следует, например, из сравнения  $\sigma_H$  для пиридина и пиперидина<sup>23</sup>. Приведенные ниже протонные химические сдвиги измерены по отношению к бензолу и циклогексану соответственно.

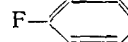


Как и в случае индукционного наведения зарядов, влияние возмущения на атомы, соединенные  $\sigma$ -связями, быстро затухает, и, в отличие от  $\pi$ -сопряженных систем, здесь величина  $\sigma_H$  не альтернирует.

Одним из следствий делокализации электронов в ароматических соединениях, как известно, является смещение сигнала ЯМР от протонов в сторону слабых полей под влиянием магнитного поля «кольцевого тока». Аналогичный эффект, но небольшой по величине, по-видимому, наблюдается и для циклических насыщенных углеводородов. Так, например, известно, что экваториальные атомы водорода в циклогексане дают сигнал ЯМР, несколько смещенный в сторону слабых полей по отношению к сигналу от аксиальных протонов<sup>24</sup>. Возможность возникновения

ТАБЛИЦА 2

Константы спин-спинового взаимодействия

№№ пп.	Число связей	Углеродный скелет молекулы	$K_{HH}$ , гц
1	2	H—C—H (метан)	—12,4
2	2	H—C—H (циклопропан)	—4,0
3	2	H—C—H (этилен)	+2,5
4	4	H—C—C—C—H	7÷13
5	4	H—C=C=C—H	6
6	5	H—C=C=C—C—H	+2,7
7	5	H—C=C—C—C—H	0,7÷1,3
8	5	H—C≡C—C—C≡C—H	1,3
9	7	H—C—C=C—C=C—C—H	1,0
10	5	F—  —F	11
11	5	F—C—C—C—C—F	4,3
12	6	F—C—C—C—C—C—F	1,9

кольцевых токов в циклах с альтернированием величины резонансного интеграла была рассмотрена Лондоном<sup>25</sup> в связи с теорией анизотропии диамагнитной восприимчивости в ароматических соединениях. Он при-

шел к выводу, что величина кольцевого тока пропорциональна  $(\beta'/\beta)_{n/2}$ , т. е. сравнительно мала.

Косвенное спин-спиновое взаимодействие ядер, осуществляемое через посредство разделяющих их электронных оболочек, представляет собой одно из наиболее ярких проявлений делокализации электронов по системе  $\sigma$ -связей. Это взаимодействие обусловлено «магнитной поляризацией» электронной оболочки магнитным полем ядер. Наглядно эту поляризацию легко себе представить, если исходить из картины двухэлектронных связей, взаимодействующих между собой. Под влиянием магнитного поля ядра происходит частичное (очень небольшое) «распаривание» спинов пары электронов, находящихся с этим ядром в непосредственном контакте. Возникающий таким образом электронный магнитный момент (благодаря взаимодействию связей) наводит, в свою очередь, магнитный момент у электронной пары соседней связи и т. д.; наведенный магнитный момент одной из электронных пар взаимодействует со вторым ядром и тем самым обеспечивает магнитное взаимодействие ядер между собой. Если бы между связями не было рассмотренного выше взаимодействия ( $\beta'$ ), то и косвенное спин-спиновое взаимодействие отсутствовало бы.

Энергия спин-спинового взаимодействия равна

$$W = K_{HH} I_1 I_2, \quad (4)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — спиновые моменты первого и второго ядра, соответственно,  $K_{HH}$  — так называемая константа спин-спинового взаимодействия. Некоторые значения  $K_{HH}$  для ядер водорода и для ядер фтора приведены в табл. 2.

Как видно из этих данных, сопряжение не всегда увеличивает  $K_{HH}$  (см. примеры 5, 6, 7 в табл. 2). Зависимость абсолютной величины и знака  $K_{HH}$  от длины цепи связей и от строения, по-видимому, довольно сложна. Возможно, что в некоторых случаях, вследствие изогнутости длинной цепочки, концевые атомы взаимодействуют между собой непосредственно.

Наиболее простой случай представляет собой взаимодействие геминальных атомов водорода (т. е. атомов H, присоединенных к одному и тому же атому C). Экспериментально установлено, что для таких атомов константа  $K_{HH}$  увеличивается (становится менее отрицательной или более положительной), когда валентный угол H—C—H возрастает. Известно также, что замещение на электроотрицательный атом X в  $\alpha$ -положение к группе  $\text{CH}_2$  приводит к увеличению  $K_{HH}$  (например, для этилена  $K_{HH} = +2,5$ , для формальдегида  $K_{HH} = +4,0$ ). Качественно эти закономерности можно объяснить следующим образом<sup>26</sup>.

Существуют, по-видимому, два механизма взаимодействия геминальных атомов. Во-первых, магнитный момент ядра может наводить магнитный момент у электронной пары связи  $\text{CH}^{(1)}$ ; в силу различия знаков гиромангнитного отношения протона и электрона, этот момент будет иметь то же направление, что момент ядра (рис. 12, а). Электронный момент связи  $\text{CH}^{(1)}$  будет, в свою очередь, «поляризовать» электронную пару связи  $\text{CH}^{(2)}$ , наведенный магнитный момент которой будет взаимодействовать со вторым ядром H. Момент последнего, как

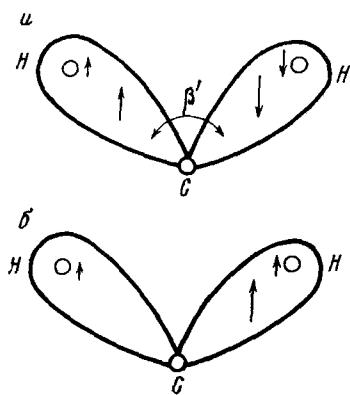


Рис. 12. Косвенное магнитное взаимодействие геминальных атомов водорода

видно из рис. 12, а, установится антипараллельно спину  $H^{(1)}$ . Согласно (4), энергия  $W$  при этом будет отрицательна (т. е. иметь минимум) при условии, если  $K_{HH} > 0$ . Во-вторых, возможен механизм, при котором магнитный момент протона  $H^{(1)}$ , благодаря контакту с электронной парой связи  $CN^{(2)}$ , наводит непосредственно в ней магнитный момент (рис. 12, б). Рассуждения, аналогичные предыдущим, приводят к выводу, что в этом случае спины ядер будут устанавливаться параллельно, и  $K_{HH}$  будет отрицательно.

Эти два механизма конкурируют между собой. Первый определяется величиной обменного интеграла  $\beta'$ , зависящего, как сказано выше, от энергии  $s$ - $p$ -расщепления в атоме С, а второй—величиной обменного интеграла между АО атома  $H^{(1)}$  и АО атома С второй связи. При увеличении  $s$ -характера гибридизации атома С интеграл  $\beta'$  по абсолютной величине возрастает<sup>14</sup> на 33% [ $\beta'(sp^3) = -2,45$  eV,  $\beta'(sp^2) = -3,27$  eV], а второй интеграл вследствие увеличения валентного угла по абсолютной величине уменьшается. Следовательно, надо ожидать, что при этом  $K_{HH}$  растет, т. е. становится более положительным, что подтверждается на опыте (см. примеры 1—3 в табл. 2). Присоединение к атому С электроотрицательного атома Х будет способствовать уменьшению заселенности С—Н орбиталей и, следовательно, уменьшению отрицательного вклада от второго механизма, т. е. способствовать возрастанию  $K_{HH}$ .

Полуколичественную трактовку описанных эффектов предложили Попл и Бознер-бай<sup>26</sup>. Однако вполне удовлетворительной теории спин-спинового взаимодействия в молекулах пока еще не существует.

В спектрах ЭПР делокализация электронов проявляется в наличии сверхтонкой структуры не от одного, а от нескольких ядер. Известно, что сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР обусловлена в основном «контактным» спин-спин-взаимодействием неспаренного электрона с протонами или другими ядрами с отличными от нуля спинами. Это взаимодействие оказывается возможным не только благодаря собственно делокализации неспаренного электрона, но и благодаря спиновой поляризации электронной оболочки, сходной с рассмотренной выше поляризацией, обуславливающей косвенное спин-спиновое взаимодействие ядер. Из спектров ЭПР алкильных радикалов следует<sup>27, 28</sup>, что СТС обуславливается атомами Н, присоединенными не только к  $\alpha$ - и  $\beta$ -, но и к  $\gamma$ -атомам углерода. Это означает, что в спектрах ЭПР этих радикалов делокализованность неспаренного электрона сказывается на атомах, отделенных от «материнского» атома С тремя  $\sigma$ -связями\*.

\* \* \*

Произведенный анализ электронного строения молекул насыщенных углеводородов подтверждает мысль о том, что при теоретическом рассмотрении этих молекул, как и  $\pi$ -сопряженных систем, следует пользоваться делокализованными молекулярными орбиталями. Делокализованность  $\sigma$ -МО отражается, однако, на свойствах молекул слабее, чем в случае  $\pi$ -МО, вследствие того, что, в отличие от  $\pi$ -сопряженных систем, в цепочке  $\sigma$ -связей не все резонансные интегралы равны между собой. Именно, внутриатомный резонансный интеграл  $\beta'$ , характеризующий

\* В спектрах ЭПР имеется еще одно, весьма своеобразное проявление делокализации неспаренного электрона, наблюдаемое в спектрах органических анион-радикалов, состоящих из двух ароматических колец, соединенных некоторой мостиковой группой. Так как, однако, здесь делокализация происходит не по цепочке  $\sigma$ -связей, а обусловлена, по-видимому,  $\pi$ - $\sigma$ -сопряжением, то этот эффект выходит за рамки темы нашего обзора (см. <sup>29-32</sup>, а также <sup>33, 34</sup>; теория эффекта рассмотрена в <sup>35-37</sup>).

взаимодействие  $\sigma$ -связей, меньше межатомного резонансного интеграла  $\beta$ , ответственного за образование самих  $\sigma$ -связей.

Делокализованность  $\sigma$ -электронов в равной степени отражается на различных свойствах насыщенных углеводородов. Она почти не сказывается на энергии образования, которую вследствие этого можно вычислять по аддитивной схеме. Делокализованность  $\sigma$ -электронов заметно отражается на положении полос электронного поглощения, на потенциалах ионизации, на распределении электронной плотности, в частности на дипольных моментах молекул. Как правило, однако, в этих свойствах влияние делокализации электронов сказывается не более чем на 3—4 атомах цепочки  $\sigma$ -связей. Она обнаруживается на большем числе атомов, например, при проявлении спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР, что связано с высокой чувствительностью метода ядерной магнитной радиоспектроскопии.

В сопряженных системах влияние делокализации  $\sigma$ -электронов сказывается сильнее, чем в насыщенных молекулах, так как внутриатомный обменный интеграл  $\beta'$  в этих связях на 30% больше, чем в последних. Поэтому при изучении передачи влияния структурных изменений по цепочке связей в сопряженных системах необходимо учитывать роль не только  $\pi$ -, но и  $\sigma$ -электронов.

Разумеется, приведенные выше расчеты свойств цепочек  $\sigma$ -связей очень упрощены. Они основаны на простейшем варианте одноэлектронного приближения, в рамках которого сделан ряд дополнительных, строго говоря, необоснованных допущений. К последним относится пренебрежение упомянутым выше интегралом  $\beta''$ , неучет связей C—H и др. При трактовке таких сравнительно простых свойств, как зависимость потенциала ионизации от длины цепочки, соответствующие уточнения расчета позволили бы получить количественные результаты, но едва ли существенно изменили бы полученную качественную картину. Применительно же к таким сложным свойствам, как, например, спин-спиновому взаимодействию ядер, сравнительно высокое приближение необходимо для получения даже качественных результатов. В соответствии с этим изложенная выше интерпретация косвенного взаимодействия ядерных спинов основана на более совершенных расчетах, чем трактовка потенциалов ионизации или дипольных моментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. Walsh, J. Chem. Soc., **1953**, 2260.
2. A. Hoffmann, J. Chem. Phys., **39**, 1265 (1963); **40**, 325 (1964).
3. G. Klopman, Tetrahedron, **19**, Suppl. 2, 111 (1963).
4. H. Yoshimuzi, Trans. Faraday Soc., **53**, 125 (1957).
5. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, «Мир», М., 1965.
6. C. Sandorfy, Canad. J. Chem., **33**, 1337 (1955).
7. G. Klopman, Helv. Chim. Acta, **45**, 711 (1962).
8. M. J. S. Dewar, Tetrahedron, **19**, Suppl. 2, 89 (1963).
9. E. Hückel, Ztschr. Phys., **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931).
10. K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc., Japan, **33**, 1197 (1960).
11. В. Пенни, И. Ван-Флек, А. Шерман, Квантовая теория валентности, М., 1938.
12. R. S. Mulliken, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **19**, 1271 (1951).
13. Н. Д. Соколов, ЖФХ, **33**, 534 (1959); Усп. химии, **32**, 967 (1963).
14. J. A. Pople, D. P. Santry, Mol. Phys., **9**, 308 (1965).
15. П. П. Шорыгин, В. А. Петухов, О. М. Нефедов, С. П. Колесников, В. И. Ширяев, ЖФХ, **40**, 863 (1966).
16. H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, Proc. Roy. Soc., **A251**, 172 (1959); **A255**, 435 (1960); **A257**, 445 (1960).
17. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Письма ЖЭТФ, **6**, 248 (1966).
18. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, ТЭХ, **4**, 121 (1967).
19. K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1201 (1960).

20. H. Berthod, A. Pullman, J. chim. phys., **62** (9), 942 (1965).
21. Н. Д. Соколов, С. Я. Уманский, ТЭХ, **2** 171 (1966).
22. J. M. Koparski, Acta Physica Polonica, **27**, 843 (1965).
23. A. H. Gawer, B. P. Dailey, J. Chem. Phys., **42**, 2658 (1965).
24. Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
25. F. London, J. phys. radium, **8**, 397 (1937).
26. J. A. Pople, A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys., **42**, 1339 (1965).
27. B. Vankataraman, G. K. Fraenkel, Там же, **23**, 588 (1955).
28. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, Там же, **33**, 935 (1960); **39**, 2147 (1963).
29. S. I. Weissmann, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6462 (1958).
30. В. В. Воеводский, С. П. Солодовников, В. М. Чибрикин, ДАН, **129**, 1082 (1959).
31. С. П. Солодовников, Оптика и спектроск., **12**, 32 (1962).
32. J. E. Harriman, A. H. Makl, J. Chem. Phys., **39**, 778 (1963).
33. Б. И. Шапиро, В. М. Казанова, Я. К. Сыркин, ДАН, **165**, 619 (1965).
34. В. М. Казанова, Б. И. Шапиро, И. Г. Макаров, Я. К. Сыркин, ДАН, **165**, 1340 (1965).
35. И. В. Александров, Оптика и спектроск., **9**, 679 (1960).
36. А. И. Бруштейн, ДАН, **135**, 886 (1960).
37. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **35**, 508 (1961).

Институт химической физики  
АН СССР, Москва