

УДК 538.214

ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ В ОБЛАСТИ ПРОЗРАЧНОСТИ —  
ОСОБЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР*Ж. Ф. Лабарр и Ф. Галлэ*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	654
II. Что такое эффект Фарадея?	655
III. Экспериментальная схема и точность измерений	656
IV. Эффект Фарадея и аддитивные свойства вещества	658
V. Магнитооптическое исследование явлений сопряжения	666
VI. Эффект Фарадея и трехмерное сопряжение	675
VII. Донорно-акцепторные $\sigma$ -связи	677
VIII. Донорно-акцепторные связи ( $\sigma+\pi$ )	682
A. Связь (PO) соединений OP(XYZ)	682
Б. Связь (PS) соединений SP(XYZ)	684
IX. Эффект Фарадея и конформационный анализ	686
X. Эффект Фарадея и изучение невыделяющихся комплексов в растворе	688
XI. Эффект Фарадея и ферромагнетизм Ван Флека	688

## I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что прошло 125 лет со времени открытия Фарадеем в 1845 г.<sup>1</sup> явления вращения плоскости поляризации в магнитном поле, и хотя многочисленные ученые как во Франции, так и за рубежом посвятили свои жизни углубленному изучению этого явления и его применений в структурной химии, эффект Фарадея и в 1970 году совершенно неизвестен химикам как метод исследования.

Литература, насчитывающая более 200 научных статей, ясно показывает, что сегодня существует мощная техника, которая позволяет решать — и иногда очень успешно при современном состоянии дел — большое число проблем насущных в структурной химии. Многочисленные встречи с учеными различных стран на конференциях свидетельствуют о проявлении большого интереса к настоящему методу. Позволительно тогда спросить себя, почему эффект Фарадея известен только ограниченному кругу специалистов, в то время, как использование спектроскопии ЯМР-, ИК- и УФ- стало столь обычным и классическим? Ответ, видимо, заключается в том, что все работы, описывающие основы метода, и его применения, опубликованы на французском языке и, за редким исключением, во французской периодике. Поэтому теперь настоятельно необходимо преодолеть языковой барьер, чтобы эффект Фарадея стал интернациональным достоянием. Решить именно эту трудную задачу побуждала нас неоценимая поддержка многих известных ученых, таких как Ч. Коулсон, Х. Д. Балхаузен, К. К. Йоргенсен, А. Джулг, Р. Додель, А. Сладков, Р. Ван Везер, всем им мы признательны за оказанную помощь и советы при составлении настоящего обзора.

## II. ЧТО ТАКОЕ ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ?

Еще в 1845 г. Фарадеем<sup>1</sup> было сделано следующее фундаментальное открытие: любое прозрачное вещество, помещенное в магнитное поле  $H$ , при прохождении через него монохроматического света, вращает плоскость поляризации. Это явление может быть названо вращением магнитным по аналогии с естественным, но, очевидно, для последнего существенна асимметрия в молекуле, тогда как первое проявляется для любого вещества, помещенного в магнитное поле. Эксперименты Фарадея были повторены и расширены Беккерелем<sup>2</sup>, Матиссеном<sup>3</sup> и, особенно, Верде<sup>4</sup>, который впервые нашел количественное выражение для эффекта в форме:

$$\alpha = \rho \int_0^l H dl$$

где  $l$  — оптическая длина пути в изучаемом веществе,  $\rho$  — характеристическая константа для этого вещества, которой было дано название константы Верде. Измерение угла  $\alpha$  позволяет таким образом, в принципе определить константу Верде интересующих нас соединений, а также соответствующее молекулярное ( $\rho$ )  $M$  магнитное вращение, связанное с выражением

$$(\rho)_M = \frac{\rho}{d} \cdot M$$

где  $M$  и  $d$  — молекулярный и удельный веса вещества.

Таково в общих чертах наблюдаемое явление и стоит отметить, что около века прошло со времени его открытия, прежде чем были поставлены следующие два фундаментальных вопроса:

1. Почему происходит вращение плоскости поляризации?
2. Строго ли справедлива формула Верде?

Ответ на первый вопрос в терминах классической и квантовой механики изложен в работах, практически недоступных физико-химикам, не имеющим достаточного опыта в квантово-химических расчетах. Действительно, магнитное вращение плоскости поляризации столь сложно в теоретическом аспекте (электромагнитная волна, магнитное поле и набор молекулярных орбиталей при сильных взаимодействиях), что на лекции физиков-теоретиков, развивающих формальную математическую сторону дела, иногда спрашиваешь себя, тот ли эффект изучаем мы теперь, который впервые обнаружил Фарадей. Чтобы в этом убедиться, нужно только прочесть несколько страниц у Кронига<sup>5</sup>, Розенфельда<sup>6</sup>, Крамерса<sup>7</sup>, Гронвега<sup>8</sup>, Смэ<sup>9-11</sup> или Иайа<sup>12</sup>. Представление, которое мы позволим себе сейчас развить в нескольких словах, несомненно, вызовет протест у теоретиков, но оно имеет преимущество простоты изложения основы явления.

Наличие магнитного поля приводит к полной потере симметрии молекулярных орбиталей. Если через  $\psi_0$  обозначить волновую функцию в отсутствие поля, то возмущенная волновая функция будет

$$\psi = \psi_0 + \sum_k c_k \psi_k$$

где  $\psi_k$  — волновые функции возбужденных состояний молекулы.

Изменение  $\psi_0$  под действием поля  $H$  выглядит как смешивание основного и возбужденных состояний молекулы. Показано<sup>13</sup>, что в первом

порядке теории возмущения

$$c_k = \frac{-aH \int \psi_0 \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_k d\tau}{E_0 - E_k}$$

где  $\theta$  — полярный угол, отсчитываемый от направления  $H$ ;  $E_0$  и  $E_k$  — энергии уровней, соответствующих  $\psi_0$  и  $\psi_k$ . Сразу ясно, что вклад от  $\psi_R$  и возмущение будет только тогда ненулевым, когда  $\psi_k$  содержит элементы симметрии антисимметричные  $\psi_0$ . Именно поэтому, если  $\psi_0$  есть  $2p_z$ , то только орбиталь  $3d_{xy}$  даст чувствительный вклад в деформацию  $\psi_0$ , а если  $\psi_0$  есть  $s$ -орбиталь, то никакая орбиталь, с энергией меньшей  $4f$ -орбитали не может участвовать в возмущении. В результате можно сказать *a priori*, что эффект Фарадея от  $\pi$ -электронов в молекуле намного более значителен, чем от  $\sigma$ -электронов, так как во всяком случае  $(E_{2p_z} - E_{3d_{xy}})$  много меньше  $(E_s - E_{4f})$ . В дальнейшем мы увидим, что так и есть. Таким образом, в магнитном поле молекулярные орбитали полностью теряют симметрию, именно это и обуславливает оптическую анизотропию и дальнейшие следствия полностью аналогичны случаю естественного вращения плоскости поляризации<sup>14</sup>.

Что касается второго вопроса, поставленного выше, он не менее важен: можно показать, что вращение  $\alpha$  на самом деле не строго пропорционально  $H$ , а должно выражаться в виде ограниченного ряда

$$\alpha = aH = bH^2 + cH^3 + \dots$$

Обычно в эксперименте измеряют «двойное вращение  $2\alpha$ », т. е. сумму вращений  $+\alpha$  и  $-\alpha$ , наблюдаемых для двух противоположных значений поля  $+H$  и  $-H$ . Такой процедурой уничтожаются члены, пропорциональные четным степеням  $H$ , в выражении для  $\alpha$ . Поэтому, если  $cH^3$  пренебрежимо мало, то  $\alpha \sim H$ , как и написано у Верде. Сложный расчет величин  $a$  и  $c$  показывает, что это справедливо, если  $H$  не превосходит  $2,5 \cdot 10^4$  гаусс. Этот предел до сих пор еще не был достигнут в классических установках по измерению эффекта Фарадея в области прозрачности; наиболее мощная из них, которой мы располагаем в нашей лаборатории, имеет  $H_{\text{макс}} = 1,5 \cdot 10^4$  гаусс. Однако следует сознавать, что возможные увеличения  $H_{\text{макс}}$ , на которые могли бы рассчитывать специалисты в области эффекта Фарадея в наши дни, привели бы самых смелых исследователей к столкновению с трудностями нелинейной квантовой электродинамики; их результаты не могли бы быть прямо сопоставлены с данными коллег, которые, не используя новых средств из утилитарных соображений, оставались бы в области, где  $\alpha$  достаточно точно пропорционально  $H$ . Все это так, но, сделав эти замечания философского плана, вернемся теперь к конкретной экспериментальной технике и тем результатам, которые она позволяет получить.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СХЕМА И ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

Оптическая схема состоит из ртутной лампы  $S$ , излучающей характеристический спектр, желаемая линия может быть выведена при помощи монохроматора  $M$  типа TREGOR. Монохроматический пучок света проходит через поляризатор  $P$ , а затем через поляризметрическую кювету  $C$ , помещенную в зазор электромагнита (рис. 1). Вращение плоскости поляризации отсчитывается с помощью полутеневого анализатора  $A$  на основе призмы Липпиха с точностью  $0,01^\circ$ . Электромагнит питается источником тока в 200 а, стабилизированным с точностью 1%, выходное напряжение 150 в. Максимальное значение напряженности магнитного поля в

центре зазора порядка  $1,5 \cdot 10^4$  гаусс при однородности  $10^{-5}$  гаусс/см и величине зазора 7 см. Поляризметрическая кювета, имеющая длину в среднем 3 см и рабочий объем 2 см<sup>3</sup>, термостатируется и фиксируется в зазоре при помощи специально регулируемых держателей из латуни, крепящихся к ярму электромагнита.

Поляризметрические точки можно снимать при двух противоположных направлениях  $H$  и получающееся «двойное вращение  $2\alpha$ » достигает в среднем  $75^\circ$ . Чтобы избежать необходимости определения точной величины градиента напряженности магнитного поля вдоль кюветы, обычно, проводят относительные измерения. Если мы обозначим индексами  $e$  и  $i$  соответственно эталонное и исследуемое вещества, то

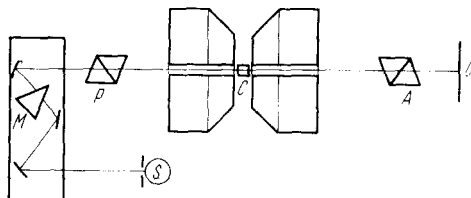


Рис. 1

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_e} = \frac{\rho_i}{\rho_e}$$

или вводя удельную вращающую способность  $(\rho_i)$  и молекулярную  $(\rho_i)_M$ .

$$(\rho_i)_M = \frac{\rho_e}{\alpha_e} \alpha_i \frac{M_i}{d_i}$$

где  $M$  и  $d$  обозначают молекулярный и удельный вес исследуемого вещества. В качестве классического эталона сравнения используется бидистиллированная вода, так как ее константа Верде при  $20^\circ$  и длине волны излучения 546 нм (зеленая линия в спектре разряда в ртути) была измерена с большой точностью де Маллеманом и сотр.<sup>15</sup> и равна 4,482 мкрад. Было установлено, что магнитное вращение вещества зависит от длины волны, при которой произведены измерения<sup>16</sup>, от температуры<sup>17, 18</sup> и от физического состояния изучаемого соединения<sup>19</sup>. Относительно первого фактора, принято считать, что вещество обладает нормальной дисперсией, если измеренные константы Верде при  $\lambda_1 = 578$  нм,  $\lambda_2 = 546$  нм,  $\lambda_3 = 436$  нм удовлетворяют соотношениям

$$\frac{\rho(\lambda_3)}{\rho(\lambda_1)} = 1,86 \text{ и } \frac{\rho(\lambda_2)}{\rho(\lambda_1)} = 1,13$$

Если говорить о молекулах ковалентных, диамагнитных и не содержащих переходных элементов, то их дисперсия остается всегда нормальной, пока первый вертикальный переход в УФ-области для этих соединений расположен в районе длин волн, меньших 280 нм.

Влияние температуры и физического состояния на магнитное вращение вещества было предметом многочисленных исследований. В частности, де Маллеман установил, что величиной, инвариантной при всех изменениях является

$$(\Omega)_M = \frac{9\pi}{(n^2 + 2)^2} (\rho)_M$$

В этой формуле  $n$  представляет собой показатель преломления для длины волны и температуры, при которых производились измерения<sup>19</sup>.

В недавней работе Даньяк-Аман<sup>20</sup> показала, что величина молекулярного магнитного вращения может быть всегда использована в большом интервале температур около 20° для удовлетворительного описания магнитооптических свойств одной молекулы. Ей удалось также показать, подтвердив отдельные результаты работы Дюпей и Фера<sup>17</sup>, что магнитное вращение незначительно уменьшается с ростом температуры (за исключением H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O) и притом линейно. В табл. 1 помещены конкретные данные, подтверждающие это.

ТАБЛИЦА 1

CS <sub>2</sub>	$y = -0,658 \quad t + 781,6$	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	$y = -0,024 \quad t + 342,0$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$y = -0,216 \quad t + 811,8$	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	$y = -0,024 \quad t + 249,3$
CCl <sub>4</sub>	$y = -0,073 \quad t + 472,0$	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	$y = -0,020 \quad t + 191,7$
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$y = -0,071 \quad t + 258,0$	D <sub>2</sub> O	$y = +0,012 \quad t + 77,8$
SO <sub>2</sub>	$y = -0,066 \quad t + 219,5$	H <sub>2</sub> O	$y = +0,006 \quad t + 71,6$

На наших установках можно изучать или жидкости в диапазоне температур —120, +120, или растворы плохо растворимых веществ в подходящем растворителе. Оптические измерения не представляют никакого труда в первом случае, и можно быть уверенным, что достигается точность измерения величины молекулярного вращения ~0,3%. Во втором случае принципиальные затруднения возникают из-за сущестственности выбора растворителей. Сначала нужно убедиться, что в исследуемом растворе отсутствуют взаимодействия химического или физического характера растворенного вещества с растворителем и что возможно применять соотношения, установленные Верде<sup>4</sup> для идеальных смесей, по которым каждая компонента смеси вносит аддитивный вклад в общую величину магнитного вращения. Затем необходимо остановиться на таком растворителе, константа Верде которого достаточно сильно отличалась бы от аналогичной константы изучаемого раствора. Это очень прецизионный и практически особенно деликатный момент, так как он определяет успех измерений. Все эти соображения заставляют прибегать к измерениям в растворах только в крайнем случае, а точность, с которой становится известным молекулярное вращение, не превышает 1%. Жарзицкий и Нодин<sup>21</sup>, стремясь обойти эту трудность, создали специальную установку, позволяющую наблюдать в жидком состоянии соединения, точка плавления которых может достигать 1100°.

Кратко ознакомившись с классической экспериментальной схемой, мы переходим к наиболее живо интересующему нас обзору основных применений метода для изучения проблем структурной химии.

#### IV. ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ И АДДИТИВНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

Мы только что видели, как простым поляриметрическим измерением, если известен удельный вес, можно определить некоторую обобщенную величину, магнитное молекулярное вращение, характеризующую изучаемую субстанцию. Такая обобщенность способствовала тому, что долгое время неспециалисты считали эффект Фарадея методом менее мощным, чем ЯМР- или ИК-спектроскопия, так как последние позволяют в принципе добраться до сущности характеристики ядра или данной связи. Мы сейчас увидим, что в действительности эта дискриминация неправомерна и целиком основана на незнании магнитооптического явления. Магнитное вращение поляризации является аддитивным свойством вещества: что это означает и на каком основании базируется это утверждение? Весь эксперимент, накопленный за время существования эффекта Фарадея,

свидетельствует о систематической аддитивности магнитного вращения — аналогично тому, как это было выяснено Паскалем и сотр.<sup>22</sup> в диамагнетизме — что позволяет часто с удивительной точностью рассчитать значение молекулярного вращения соединения при двух условиях: 1) что имеются только связи ковалентные, нормальные, диамагнитные,  $\sigma$ - или  $\pi$ -локализованные; 2) значение модуля связи явно определено.

В 1960 г. Галлэ и Войт<sup>23</sup> впервые предположили, что аддитивность следует ожидать для магнитного вращения от связи. Трудности определения параметров магнитного вращения, отнесенных к отдельным связям, заключены в необходимости разделения какой-то обобщенной величины для атома на части, характеризующие отдельные связи, таким способом, чтобы каждое значение модуля связи не зависело от индивидуальных характеристик остальных. Кроме того, очевидно, величина, характерная для атома в целом, каждый раз должна иметь одно и то же значение. Этой проблемы почти не существует в органической химии, так как углерод практически всегда имеет одну и ту же координацию и использует четыре валентных электрона. Однако это важно для неорганической химии, когда атомы могут иметь существенно разную координацию. Чтобы преодолеть это затруднение необходимо: 1) определить модули связи так, чтобы они не зависели от координации атомов, образующих данную связь; 2) принять в расчет активность неподеленных пар электронов, не вовлеченных ни в какую межатомную связь.

Для удовлетворения первого условия можно просто разделить обобщенную величину, характеризующую атом, равным образом между электронами валентности  $n_E$ , полагая, что все они одинаково активны для оптических, магнитных и магнитооптических свойств. Модуль  $\alpha$  (для рефракции, намагниченности, магнитного вращения) одной простой  $\sigma$ - или  $\pi$ -связи между двумя атомами А и В будет тогда представляться единообразным написанием символа

$$\alpha \left( \frac{A}{n_A} - \frac{B}{n_B} \right)$$

а если вклад от атома Х в связь дают два электрона (двойная связь, донорно-акцепторная связь, в которой Х — атом донора) вклад от атома Х в такую связь станет равным  $2X/n_X$  и т. д.

В табл. 2, 3, 4 приведены данные по магнитному вращению от наиболее распространенных связей, определенные по вышеуказанным принципам из химии углерода<sup>23, 24</sup>, бора<sup>25–30</sup>, алюминия<sup>31, 32</sup> и галлия<sup>33</sup>, азота<sup>23, 34</sup>, серы<sup>20, 35</sup> и фосфора<sup>36, 37</sup>. Обладая необходимым набором модулей связей, легко рассчитать магнитное вращение, если, с учетом условия 2, добавить вклад  $\alpha(e)$  от электронов неподеленных пар. Это условие настолько существенно, что пренебрежение им сразу же приведет к значительным ошибкам: к сожалению, приходится констатировать, что в большом числе работ в области молекулярной рефракции и, почти всегда, в области дипольных моментов вклад от неподеленных пар электронов атомов, входящих в молекулу, при расчете молекулярных величин, не принимается во внимание. Вскоре нам самим предоставится возможность убедиться в том, что магнитное вращение, которое можно отнести к неподеленным парам электронов, чаще всего очень значительно. Реально существует простой способ оценить в первом приближении их вклад: именно он был использован впервые в области молекулярной рефракции Ле Февром и сотр.<sup>38</sup> в тот момент, когда мы подготавливали к печати аналогичные сообщения в области эффекта Фарадея<sup>39</sup>. Для этого нужно остановиться на изменении магнитного вращения  $\rho(C-E)$  от связи угле-

ТАБЛИЦА 2

Связь	$\rho$ , мкрад	Связь	$\rho$ , мкрад
$\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right)_{\sigma}$	18,50	$\left(\frac{C}{4} - \frac{N}{3}\right) : (NR_3)$	47,0
$\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right)_{\pi} : (H_2C = CH_2)$	117	$\left(\frac{3C}{4} \equiv \frac{N}{1}\right)_{\sigma+\pi} : \text{нитрилы}$	65,5
$\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right)_{\pi} : (HC \equiv CH)$	77,5	$\left(\frac{C}{1} \equiv \frac{2N}{3}\right)_{\sigma+\pi} : \text{изонитрилы}$	119
$\left(\frac{C}{2} - \frac{C}{2}\right)_{\sigma+\pi}$	135	$\left(\frac{C}{4} - \frac{Si}{4}\right)$	74
$\left(\frac{3C}{4} \equiv \frac{3C}{4}\right)_{\sigma+\pi}$	173	$\left(\frac{C}{4} - \frac{Ge}{4}\right)$	101
$\left(\frac{C}{4} - H\right)$	27,25	$\left(\frac{C}{4} - \frac{Sn}{4}\right)$	174
$\left(\frac{C}{4} - F\right)$	20	$\left(\frac{C}{4} - \frac{Pb}{4}\right)$	278
$\left(\frac{C}{4} - Cl\right)$	131	$\left(\frac{C}{4} - \frac{Be}{2}\right)$	190
$\left(\frac{C}{4} - Br\right)$	267	$\left(\frac{C}{4} - \frac{Hg}{2}\right)$	260
$\left(\frac{C}{4} - I\right)$	566	$\left(\frac{Si}{4} - \frac{O}{2}\right) : (Si(OR)_4)$	28,9
$\left(\frac{C}{4} - \frac{O}{2}\right)$	14,2	$\left(\frac{Si}{4} - Cl\right) : (SiCl_4)$	171
$\left(\frac{C}{2} = \frac{O}{1}\right)_{\sigma+\pi} : \text{кислоты}$	30,6	$\left(\frac{Si}{4} - \frac{Si}{4}\right) : (Si_2R_6)$	325
$\left(\frac{C}{2} = \frac{O}{1}\right)_{\sigma+\pi} : \text{альдегиды}$	35,5	$\left(\frac{N}{3} - H\right) : (R_2NH)$	20
$\left(\frac{C}{2} = \frac{O}{1}\right)_{\sigma+\pi} : \text{кетоны}$	41,7	$\left(\frac{O}{2} - H\right) : (R \cdot OH; R \cdot CO_2H)$	28,0
$\left(\frac{C}{4} - \frac{S}{2}\right)$	126	$\left(\frac{S}{2} - H\right) : (RSH)$	158
$\left(\frac{C}{2} = \frac{S}{1}\right)_{\sigma+\pi} : (CS_2)$	385		

род — элемент в зависимости от положения E в периодической системе элементов. Рис. 2 показывает, что вращение быстро возрастает внутри каждой группы, тогда как для каждого горизонтального периода оно проходит через относительный минимум, если E принадлежит IV группе. Детальное изучение этих изменений позволяет продвинуться в разрешении проблемы, которая заключается в разделении влияния различных факторов на магнитное вращение от связи. Существенными *a priori* можно считать четыре фактора: 1) изменение общего значения для атома E, участвующего в связи  $(C/4 - E/n_E)$ , в то время как аналогичная величина для углерода остается постоянной; 2) пропорциональность ионно-

ТАБЛИЦА 3

Связь	$\rho$ , мкрад	Связь	$\rho$ , мкрад
$\left(\frac{B}{3} - \frac{C}{4}\right)$	45	$\left(\frac{B}{3} - H\right)$	—
$\left(\frac{B}{3} - \frac{O}{2}\right)$	18	$\left(\frac{B}{3} - \frac{B}{3}\right)$	51
$\left(\frac{B}{3} - \frac{S}{2}\right)$	140	$\left(\frac{Al}{3} - \frac{C}{4}\right)$	138
$\left(\frac{B}{3} - \frac{Cl}{1}\right)$	145	$\left(\frac{Ga}{3} - \frac{C}{4}\right)$	165
$\left(\frac{B}{3} - \frac{Br}{1}\right)$	300	$\left(\frac{In}{3} - \frac{C}{4}\right)$	307

му характеру связи; 3) тип гибридизации атома E; 4) и, само собой разумеется, активность соответствующей неподеленной пары электронов атома E.

Простые соображения позволяют убедиться, что третий и четвертый факторы являются решающими в эволюции  $\rho(C-E)$ . Уменьшение же величины магнитного вращения от связи, существующее при переходе от II к IV группам, может быть связано только с первыми и вторыми из них, причем провал точек наблюдения для E=IV группе должен быть обязан одновременному действию первого и второго факторов при доминирующей роли второго. Анализ левой части графика на рис. 2 показывает как  $\rho(C-E)$  изменяется от гибридизации атома E. От II группы к III и IV доля — s-характера атомных орбиталей, участвующих в связи, увеличивается от 50 до 75% (в соответствии с изменением гибридизации:  $sp-sp^2-sp^3$ ). Необходимо принять, что s-характер атомных орбиталей E и вращение от связи (C—E) изменяются параллельно. Таким образом, мы приходим к гипотезе, выдвинутой Ле Февром и сотр.<sup>38</sup> и Жилли<sup>40</sup> для объяснения уменьшения величины рефракции от связи (C—E) в рассматриваемом случае. Но, вопреки предположению этих авторов, несомненно, отсутствует линейность между долей s-характера и рефракцией или вращением от связи. Правда, при любом виде прямой зависимости  $\rho(C-E)$  от s-характера, не должно происходить изменения  $\rho(C-E)$  при переходе к V, VI и VII группам, поскольку гибридизация атомов азота в  $NH_3$ , кислорода в

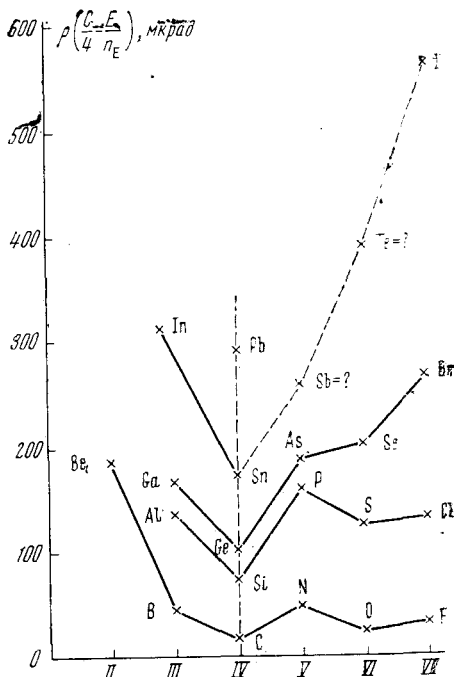


Рис. 2



ТАБЛИЦА 4

Связь	$\rho$ , мкрад	Связь	$\rho$ , мкрад
$\left(\frac{P}{3} - \frac{C}{4}\right)$	159	$\left(\frac{S}{2} - \frac{C}{4}\right)$	126
$\left(\frac{P}{3} - \frac{O}{2}\right)$	110	$\left(\frac{S}{2} - \frac{O}{2}\right)$	105
$\left(\frac{P}{3} - \frac{S}{2}\right)$	364	$\left(\frac{S}{2} - \frac{Cl}{1}\right)$	286
$\left(\frac{P}{3} - \frac{Cl}{1}\right)$	262	$\left(\frac{S}{2} - H\right)$	158
$\left(\frac{P}{3} - \frac{Br}{1}\right)$	550	$\left(\frac{S}{2} - \frac{S}{2}\right) (RS-SR)$	319
$\left(\frac{P}{3} - \frac{P}{3}\right) (R_2P-PR_2)$	349	$\left(\frac{Se}{2} - \frac{C}{4}\right)$	200
$\left(\frac{As}{3} - \frac{C}{4}\right)$	190	$\left(\frac{Se}{2} - H\right)$	250
$\left(\frac{As}{3} - \frac{O}{2}\right)$	150		

$OR_2$ , фтора в FR остается близкой к  $sp^3$ . Наблюдаемое в действительности увеличение  $\rho(C-E)$  кажется обязанным при данных условиях вкладу от неподеленных пар электронов атома E, что и может быть вычислено при использовании определения вращения от связи и символики аддитивной систематики. Так, для элемента V группы фосфора

$$\rho\left(\frac{C}{4} - \frac{P}{3}\right) = \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{P}{5}\right) + \frac{1}{3}\rho(d_P) = \rho^*(C-P) + \frac{1}{3}\rho(d_P)$$

а по предложению

$$\rho^*(C-P) = \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{Si}{4}\right)$$

отсюда

$$\rho(d_P) \sim 3\left[\rho\left(\frac{C}{4} - \frac{P}{3}\right) - \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{Si}{4}\right)\right] \sim 225 \text{ мкрад}$$

аналогично для элемента VI группы

$$\rho\left(\frac{C}{4} - \frac{S}{2}\right) = \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{S}{6}\right) + \frac{1}{2}\rho(2d_S) = \rho^*(C-S) + \rho(d_S)$$

используя

$$\rho^*(C-S) = \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{Si}{4}\right)$$

имеем

$$\rho(d_S) = \left[ \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{S}{2}\right) - \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{Si}{4}\right) \right] \sim 52 \text{ мкрад}$$

и, наконец, для элемента VII группы, например, хлора:

$$\rho\left(\frac{C}{4} - \frac{Cl}{1}\right) = \left[ \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{Cl}{7}\right) + \rho(3d_{Cl}) \right] = \rho^*(C-Cl) + 3\rho(d_{Cl})$$

$$\rho(d_{Cl}) = \frac{1}{3} \left[ \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{Cl}{1}\right) - \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{Si}{4}\right) \right] = 19 \text{ мкрад}$$

Рассчитанные таким способом вклады от неподеленных пар фигурируют в табл. 5. Очевидно, что магнитное вращение, обусловленное непо-

ТАБЛИЦА 5

Элемент	Группа		
	V	VI	VII
Элемент E	N	O	F
$\rho(D)_E$ , мкрад	86	(-4, 3)	(+0, 5)
Элемент E	P	S	Cl
$\rho(D)_E$ , мкрад	255	52	19
Элемент E	As	Se	Br
$\rho(D)_E$ , мкрад	267	103	55
Элемент E	—	—	I
$\rho(D)_E$ , мкрад	—	—	131

деленной парой электронов, часто очень значительно (по сравнению с парой электронов связи) и имеет максимальное значение для элементов V группы). Этот результат согласуется с хорошо известным фактом, что фосфор является более сильным донором, чем сера, молекулы  $SX_2$  представляют собой более сильные льюисовы основания, чем  $HXCl$ . Предыдущие выводы существенным образом опираются на наличие еще не обсужденной систематической аддитивности магнитного вращение от связей, при условии, что последние будут ковалентными, нормальными, диамагнитными и локализованными. Экспериментальное свидетельство такой систематики совсем недавно получило ценную теоретическую поддержку в работе Доделя, использовавшего анализ на основе теории «лоджий» \* 41–44. Систематическая аддитивность подтверждается при помощи понятия лоджий всегда, когда удовлетворены три критерия 45:

1. Имеется четкое разделение молекулярного пространства на лоджии (вероятность пребывания одного электрона внутри определенной сферы близка к единице).

2. Величина  $A$  является суммой  $A_i$ , которые, в свою очередь, выражаются как

$$A_i = \int_{E-L_i} dv_{p+1} \dots dv_n \int_{L_i} \psi^* A_{op} \psi dv_1 \dots dv_p$$

причем  $A = \sum A_i$  (предполагается, что лоджия  $L_i$  содержит  $p$  электронов).

\* См. книгу 185. Ред.

3. Величины  $A_i$  для данного типа лоджий мало изменяются в ряду исследуемых молекул.

Критерий 2 является краеугольным камнем в интерпретации Доделя, Галлэ и Смэ<sup>45</sup>, которые смогли показать, что магнитное вращение ему соответствует и поэтому классификация аддитивных свойств в эффекте Фарадея оправдана<sup>46, 47</sup>.

Поскольку это так, то допустимо в дальнейшем решать проблемы структурной химии, исходя из следующего; *все структурные особенности соединений с ковалентными, диамагнитными  $\sigma$ - и  $\pi$ -локализованными связями должным образом проявляются в большей или меньшей степени в отклонении от закона аддитивности*. Однако прежде чем окончить раздел с определениями, нам кажется целесообразным спросить себя о глубине значения систематики. Так, систематика очень полезна для экспериментатора, который может путем простого сложения убедиться в чистоте только что полученного соединения. Но необходимо быть твердо уверенным в идейном плане, что модуль связи — величина, постоянная вне зависимости от того, каким будет соседство в остальной части молекулы. Это, несомненно, шокирует критические умы. Как же может оказаться, что магнитное вращение от связи остается инвариантом в молекуле, в то время как изменяются все остальные свойства (частота колебаний, длина, ионность и т. д.). Именно это замечание побудило нас в 1964 г. ближе подойти к пониманию сути систематики.

Мы знаем, что магнитная поляризуемость  $\sigma$ -связи зависит, кроме всего прочего, от конфигурации электронного облака этой связи. А самым простым полуэмпирическим параметром, позволяющим описать эту конфигурацию, нам казалось, должен быть частично ионный характер связи по определению Полинга. Если мы желаем найти соотношение между вращением  $\rho_{AB}$  ковалентной  $\sigma$ -связи ( $A-B$ ) и ее ионностью  $I_{AB}$ , необходимо располагать методом, позволяющим вести расчет эффективного значения  $I_{AB}$  для различных возможных ситуаций в молекуле. В конце концов мы остановились на методе итераций, см.<sup>48</sup>, который основан на использовании самосогласованных полинговских экспонент, модифицированном и обобщенном для молекул  $M$  ( $XYZ \dots$ ). Сам формализм описан Доделем в 1946 г. для симметричных молекул  $MX_n$ <sup>49</sup>. Мы смогли таким способом сопоставить полученные эффективные значения  $I_{AB}$  всех связей любого ковалентного соединения с экспериментальными величинами  $\rho_{AB}$ , полученными для этих рядов соединений, не полагая более постоянным модуль вращения от связи, а рассматривая его как функцию от  $I_{AB}$ . Это позволило нам показать линейную зависимость  $\rho_{AB}$  от  $I_{AB}$ , что отражено в табл. 6 для некоторых наиболее обычных связей бора<sup>50</sup> и фосфора<sup>51</sup>. Данные примеры нами выбраны среди прочих, так как в дальнейшем понадобятся соответствующие уравнения. Изучая табл. 6, заметим, прежде всего, что в  $b_{AB}$  во всех случаях отрица-

ТАБЛИЦА 6

Соединение	$I_{BC}$	$\rho_{BC}$	$I_{BC1}$	$\rho_{BC1}$
$BCl_3$	—	—	12,2	143,4
$BCl_2R$	3,9	57,9	13,1	140,7
$BClR_2$	4,6	50,4	14,4	136,8
$BR_3$	5,1	45,0	—	—

тельно: вполне логично, что чем больше  $I_{AB}$ , тем больше электронное облако сдвинуто и сконцентрировано у более электроотрицательного атома. Деформируемость же под действием магнитного поля более слабая, и, следова-

тельно, эффект Фарадея от этой связи меньше. Столь же интересно и численное значение  $b_{AB}$ . Для однотипных связей бора и фосфора ( $B-C$  и  $P-C$ ,  $B-O$  и  $P-O$ )  $b_{AB}$  практически одинаковы, что должно быть связано с близкими значениями электроотрицательностей (1,9 и 2,1 по шкале Горди<sup>52</sup>). Заметим еще, что  $b_{AB}$  уменьшается и стремится к нулю, когда разность электроотрицательностей  $\delta_x$  между атомами  $A$  и  $B$  увеличивается. Предел практически достигается для связей ( $B-O$ ) и ( $P-O$ ) ( $\delta_x = 1,5$ ), и это заставляет думать, что любая связь ( $A-B$ ) при  $\delta_x \geq 1,5$ , будет иметь  $b_{AB} = 0$  и поэтому вызывать постоянное магнитное вращение, независимо от того, к какой молекуле эта связь относится. В частности, такой будет связь ( $P-F$ ), разумеется, если она имеет природу  $\sigma$ -связи. Поскольку это так, немедленно возникает законный вопрос ко всему предшествующему изложению: как же совместить экспериментальный факт систематики аддитивных модулей (констант) и существование, теоретически доказанное, линейной зависимости этих модулей как функции  $I$ ? Проще и вполне наглядно разобрать один пример: табл. 6 показывает, как изменяется ионность связей ( $B-C$ ) и ( $B-Cl$ ) в серии  $BR_{3-x}Cl_x$ ; видно, что в смешанном соединении  $BRCl_2$ ,  $I_{BC}$  и  $I_{BCl}$  соответственно меньше и больше тех же величин в  $BR_3$  и в  $BCl_3$ . Так как  $b_{BC}$  и  $b_{BCl}$  — отрицательны,  $\rho(B-C)$  и  $\rho(B-Cl)$  будут соответственно больше и меньше своих значений в  $BR_3$  и в  $BCl_3$ . Итак, достаточно показать численно — а сделать это нетрудно — что оба отклонения взаимно компенсируют друг друга, как суть систематики с постоянными модулями вновь становится очевидной (см. табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Связь	$\rho_{ij} = a_{ij} + b_{ij} I_{ij}$	Связь	$\rho_{ij} = a_{ij} + b_{ij} I_{ij}$
B—O	$\rho = 32,6 - 0,7 \cdot I_{BO}$	P—O	$\rho = 110 - 0 \cdot I_{PO}$
B—Cl	$\rho = 180 - 3 \cdot I_{BCl}$	P—Cl	$\rho = 294 - 3,3 \cdot I_{PCl}$
B—C	$\rho = 99,6 - 10,7 \cdot I_{BC}$	P—C	$\rho = 182,9 - 9,2 \cdot I_{PC}$

Именно компенсации внутри молекулы членов  $b_{AB}$ .  $I_{AB}$  систематика обязана своим существованием. Таким образом, все становится на свои места. Нам кажется, что этот результат имеет двойную ценность. Во-первых, он показывает, что существование аддитивной систематики не случайно; а кроме того, позволяет дать простую интерпретацию факту наличия некоторых  $\sigma$ -ковалентных молекул, не поддающихся аддитивным систематикам, какое бы свойство мы не пытались рассматривать для них как аддитивное. Мы предпочли не обсуждать этого в разделе II, чтобы не привлекать внимания читателя к деталям, которые могут затруднить усвоение основных идей. Но сейчас настало время поговорить об этом: речь идет в сущности о молекулах типа  $CCl_{4-x}H_x$ . Еще в 1910 г. Паскаль<sup>53</sup> отметил их аномальное поведение в диамагнетизме, тогда как Галлэ и Войт пришли к аналогичному выводу в области эффекта Фарадея значительно позже<sup>23</sup>.

Очевидно, что в этих молекулах не должна происходить внутримолекулярная компенсация. Эта компенсация имеет место, только если электроотрицательность центрального атома  $M$  лежит вне интервала электроотрицательностей заместителей  $X$  и  $Y$  (и  $b_{MX}$ , и  $b_{MY}$  отрицательны). Галогенометаны не подчиняются аддитивности, поскольку для них это условие не выполняется, действительно:

$$\begin{array}{ccc} x_H & x_C & x_{Cl} \\ 2,10 & 2,55 & 2,97 \end{array}$$

Так же можно объяснить наблюдения, волновавшие многие годы специалистов по аддитивным свойствам вещества<sup>50</sup>.

Аддитивный характер эффекта Фарадея нами столь детально обсужден и доказан, чтобы использовать отступления от этого закона для решения частных проблем структурной химии.

#### V. МАГНИТООПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ СОПРЯЖЕНИЯ

В 1960 г. мы детально изучили, что происходит с законом аддитивности при наличии электронной делокализации в молекуле. Наше исследование в первое время касалось сопряженных алифатических систем, чистых углеводородов. Результаты представлены в табл. 8; мы тогда установили, что присутствие делокализованной  $\pi$ -системы в молекулах с открытой цепью всегда приводит к очень значительному положительно-

ТАБЛИЦА 8

Формула	A	B	E
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	570	453	+117
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	632	514	+118
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	716	599	+117
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	695	575	+120
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	779	660	+119
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$	853	733	+120
Среднее			+119
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	632	514	+118
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	695	575	+120
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	705	576	+129
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	700	576	+124
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	762	637	+125
Общее среднее (от № 1 до 11)			+121
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$	633	560	+73
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHOH}-\text{C}_3\text{H}_7$	919	867	+52
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$	916	852	+64
Среднее			~+63
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	641	566	+75
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	791	712	+79
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	898	823	+75
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	1047	969	+78
Среднее			+77
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	1080	982	+98
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	786	645	+141
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	873	662	+211
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	572	560	+12
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	643	633	+10
$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	791	779	+12
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	664	549	+115
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	965	844	+121
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CON}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	985	872	+113
$\text{CH}_3-\text{CON}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	935	806	+129
Общее среднее (от № 25 до 28)			+120

ТАБЛИЦА 9

$P \left\{ \begin{array}{l} >C=C< \\ -C\equiv C- \end{array} \right.$	$E=0$		$\Sigma I_r=1,464$		
	$E=0$		$\Sigma I_r=1,464$		
Прямая ( $D_1$ )			Прямая ( $D_2$ )		
	$E$	$\Sigma I_r$		$E$	$\Sigma I_r$
( $\alpha$ ) $-C\equiv C-C\equiv C-$	+ 77	2,136	( $D$ ) $>C=C-C\equiv C-$ 	+ 63	2,494
( $\beta$ ) $>C=C-C=C<$ 	+121	2,509	( $E$ ) $-C\equiv C-C\equiv C-C=C<$ 	+ 98	2,926
( $\gamma$ ) $>C=C-C=C-C=C<$ 	+211	3,476	( $F$ ) $>C=C-C=C-C\equiv C-$ 	+141	3,574
( $\delta$ ) $N\equiv C-C\equiv C-C\equiv N$	+ 40	1,836	( $G$ ) $-C\equiv C-C=O$ 	+ 12	1,882
( $\epsilon$ ) $-C\equiv C-C\equiv N$	+ 40	1,840	( $H$ ) $>C=C-C\equiv N$ 	+ 40	2,093
( $\mu$ ) $>C=C-C=O$ 	+ 44	1,843	( $J$ ) $O=C-C\equiv C-C=O$ 	+ 50	2,286

му отклонению от закона аддитивности<sup>54</sup>. Этот фундаментальный результат означает, что экспериментальное молекулярное вращение ( $A$ ) для сопряженного соединения всегда больше теоретического значения ( $B$ ), которое можно вычислить по аддитивной систематике в предположении, что молекула содержит только локализованные связи. Экзальтация магнитного вращения ( $E$ ), таким образом, обязанная сопряжению (кратко — экзальтация сопряжения) оказывается, кроме того, константой для данного фрагмента сопряжения и, напротив, заметно отлична для разных фрагментов сопряжения (см. табл. 8). Аналогичные результаты были получены на большом числе алифатических сопряженных мотивов, включающих связи ( $C=O$ ) и ( $C=N$ )<sup>55-58</sup>.

Поскольку существование  $E$  связано с делокализацией  $\pi$ -электронов, было логичным найти, не изменяется ли  $E$  каким-либо простым образом в зависимости от тех параметров, которые теоретическая химия предлагает для описания делокализации. С этой целью нами были рассчитаны в хюккелевском приближении  $\pi$ -электронные структуры всех изученных молекул. Были получены индексы связи  $p_{rs}$ , заряды  $q_r$ , локализованные на атомах, индексы свободных валентностей  $I_r$ <sup>59-61</sup>, и мы констатировали, что именно сумма индексов свободных валентностей является искомым параметром, именно от него линейно зависит о чем свидетельствуют табл. 9 и рис. 3, коэффициент корреляции при обработке результатов методом наименьших квадратов превышает 0,96.

Заметим сразу, что существуют, по-видимому, в действительности две прямые  $E=f(\Sigma I_r)$ , одна ( $D_1$ ) относительно мотивов, включающих в себя только двойные и тройные связи, другая ( $D_2$ ), описывающая смешанные мотивы.

Такая трудность, несомненно, доказывает, что, примененный метод расчета (Хюккеля), не позволяет описать второй случай с той же строгостью, как и первый. Расчет на самом деле не учитывает существующую связь между  $\pi$ -системами и  $\pi$ -системой тройной связи, когда последняя

ТАБЛИЦА 10

Соединение	$E$ , мкрад	$p_{23}$
$R-C\equiv C-C(H)=O$	18	0,247
$R-C\equiv C-C(R')=O$	12	0,240
$R-C\equiv C-C(OH)=O$	25	0,262
$R-C\equiv C-C(Cl)=O$	17,5	0,247
$R-C\equiv C-C(NH_2)=O$	5	0,232

сопряжена с двойной связью, что приводит к заниженным значениям индексов связи и к сильному завышению величины суммы индексов свободной валентности. Очевидно, что более совершенный метод расчета позволил бы получить для соединений со смешанными мотивами сумму индексов свободной валентности, уменьшенную по сравнению со значениями в табл. 9, что перенесло бы точки прямой ( $D_2$ ) на прямую ( $D_1$ ).

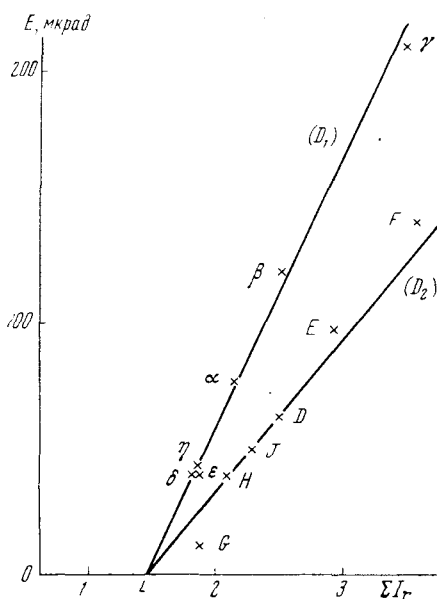


Рис. 3

Поэтому в дальнейшем мы будем более доверять тем коэффициентам, которые соответствуют ( $D_1$ ) и использовать только их при всех наших обсуждениях. Нам кажется необходимым перед дальнейшим изложением сделать небольшое отступление. Физико-химик, эмпирически наблюдавший простое соотношение между измеренной величиной и какими-то теоретическими параметрами, может занимать две позиции: либо предаваться опасной безмятежной радости, либо стараться показать, что полученное соотношение отнюдь не игра случая. Первая позиция была и нашей до тех пор, пока мы не решили принять вторую. А точнее, мы встали на эту точку зрения тогда, когда смогли показать, что магнитное вращение 1,3-бутадиена является линейной функцией от суммы типа  $\sum c_i c_j$  ( $c_i, c_j$  — коэффициенты атомных орбиталей не смежных в молекулярных орбиталях),

сумма, которая есть не что иное, как неэффективные индексы связи в молекуле, то есть индексы свободной валентности. Это достаточно строго справедливо только для алифатических систем, которые мы называем «незамещенными», в них атомы сопряженного мотива соединены только с водородом либо алкильными группами. В действительности установлено, что заместитель X, отличный от вышеуказанных, столь изменяет  $E$  и  $\Sigma I_r$ , что прямая ( $D_1$ ) не может быть использована<sup>62</sup>. Однако, несмотря на это, можно попытаться, продолжая развивать наши понятия, получить из данных эффекта Фарадея чрезвычайно интересные результаты.

ТАБЛИЦА 11

Соединение	$E$ , мкрад	$\rho_{23}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$	45	0,296
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$	19	0,288
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$	43	0,315
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$	35	0,307
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$		
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{R}')=\text{O}$		
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{H})=\text{O}$	37	0,308
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$	54	0,328
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{H})=\text{O}$	—	0,288

Если рассмотреть, например, семейство соединений типа  $R-C \equiv C-X$  (где  $X=H, CH_3, Cl, OR, NH_2$ ) видно, что  $E$  заметно меняется от  $X$  (табл. 10). То же самое справедливо и для ряда  $\alpha$ -непредельных карбонильных соединений (см. табл. 11). Классический расчет  $\pi$ -электронной структуры, проведенной Кастаном<sup>63-66</sup> методом Джулга, показал, что наблюдаемые изменения  $E$  могут быть в обоих случаях связаны с изменением индексов «простой» связи ( $C_2-C_3$ ) соотношением типа

$$E_e = 940 p_{23} - 253$$

$$E_a = 810 p_{23} - 183$$

Первое справедливо для этиленовых соединений, второе — для ацетиленовых<sup>67</sup>.

Полученные соотношения представляют определенный интерес с точки зрения как эффекта Фарадея, так и квантовой химии.

1. Они проливают свет на анархичное с первого взгляда распределение величин  $E$ , полученное из экспериментальных наблюдений и свидетельствуют о чрезвычайной чувствительности эффекта Фарадея к малейшим изменениям электронных характеристик в сопряженных молекулах: так, в случае этиленовых соединений изменению  $\Delta E$  порядка 35 мкэВ отвечает  $\Delta p_{23}$  порядка 0,04 электрона.

2. Они позволяют предсказывать численное значение величины магнитного вращения тех соединений изученного типа, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

3. Они позволяют уточнить значения кулоновских интегралов и эффект заместителя  $X$  в случае, когда это известно не совсем четко. В частности, Кастан подтвердил значения интегралов, предложенных Пераджорди<sup>68</sup> для амидной группы, в то время когда в литературе по этому поводу были расхождения.

4. Они, наконец, показывают существование определенного порога по индексам связи, за которым в эффекте Фарадея нельзя ожидать проявления эффектов сопряжения, а именно для этиленовых соединений, начиная с 0,269, и для ацетиленовых — с 0,226.

Этот оригинальный результат говорит нам о том, что в ненасыщенной системе может иметь место делокализация электронов, не ощутимая для эффекта Фарадея, то есть, деформация молекулярных орбиталей под действием магнитного поля слишком незначительна, чтобы быть наблюдаемой. Существованием порога объясняется нулевое значение экзальтации сопряжения в  $\alpha$ -дикетонах, хотя эти соединения реально, очевидно, относятся к типу сопряженных; но величина  $p_{23}$  для них (0,152) существенно меньше порога детектирования, что было выяснено в работе<sup>69</sup>.

Изучив таким образом «линейные» сопряженные системы, мы перейдем к поведению экзальтации сопряжения в циклических системах. Первая работа в этой области Граффейль<sup>70</sup> в идейном плане полностью аналогична только что рассмотренным. Она основывалась на большом числе углеводородов, содержащих одно либо несколько бензольных ядер. Наблюдалось существование линейной зависимости между экзальтацией сопряжения  $E_{Ag}$  и  $\Sigma I_r$  с той же начальной абсциссой, что и для прямой ( $D_1$ ). Однако теперь экспериментальные точки лежат на другой прямой ( $D_2$ )

$$D_1 \quad E_{A1} = 111 (\Sigma I_r - 1,464)$$

$$D_2 \quad E_{Ag} = 200 (\Sigma I_r - 1,464)$$



Это означает, что для сопряженной системы, характеризуемой значением ( $\Sigma I_r$ ), экзальтация  $E_{Ar}$  (для циклических молекул) намного превышает  $E_{Al}$  (для алициклов).

$\Delta E = E_{Ar} - E_{Al}$  — выражает до некоторой степени переход от сопряжения в открытых цепях к сопряжению в цикле или к «ароматичности». Факт существования  $\Delta E$  кажется обязанным наличию в ароматической молекуле делокализованных  $\pi$ -электронов, повышенную подвижность которых под действием приложенного магнитного поля можно обнаружить. Таким образом, мы сразу приходим к тому, что  $\Delta E$  обусловлено током Полинга — Поппа, характерным для циклической молекулы. Эта гипотеза была отправной точкой волнующего исследования, так как эффект Фарадея представлялся в этих условиях кардинальным методом изучения всей проблемы ароматичности. Кроме того, кольцевые токи как выражение магнитных свойств вещества стоят наравне с восприимчивостью и ядерным магнитным резонансом, где, кстати, впервые и удалось обнаружить существование тока Полинга — Поппа.

Можно было бы также ожидать для всех молекул (ароматических) с заданным значением  $\Sigma I_r$  одной и той же экзальтации сопряжения. Однако, если рассмотреть с этой целью все множество моно- и полизамещенных бензолов, сразу же видно, что надежды были напрасны: табл. 12 содержит некоторые значения величины  $E$ , полученные в <sup>71-76</sup> и легко заметить небольшие отклонения вверх и значительные вниз от величины 182 мкрад, характерной для бензола. Так же очевидно, что для всех таких молекул  $\Sigma I_r$  остается практически постоянной, по крайней мере, если

ТАБЛИЦА 12

№*	$E$ , мкрад	$G$	№*	$E$ , мкрад	$G$
6	208	0,006	23	147	0,030
1	191	0,031	16	147	0,059
20	187	0,016	24	137	0,063
8	183	0,066	17	130	0,109
21	177	0,037	19	125	0,081
14	176	0,029	7	123	0,088
3	175	0,032	2	91	0,112
4	170	0,083	11	66	0,144
10	166	0,064	5	63	0,138
12	152	0,101	15	59	0,101
9	150	0,071	13	25	0,169
18	148	0,063	22	12	0,159

\* Порядок нумерации соответствует кривым рис. 4.

расчет производят одинаковым образом по бензольному циклу. Каким же является фактор, электронным или геометрическим, столь сильно влияющий на экзальтацию сопряжения молекулы и на ее ароматичность? Ответ был получен после изучения электронных структур ( $\sigma + \pi$ ) шести десяти замещенных бензолов, рассчитанных нами <sup>77-80</sup>. Методы расчета аналогичны <sup>48, 77</sup>. Можно констатировать, что, если индексы связей всегда остаются близки к значению (0,667), наблюдаемому в бензоле, градиент локализованного электронного разряда ( $\sigma + \pi$ ) на шести атомах углерода, входящих в бензольное кольцо, отклоняется более или менее значительно от нулевого значения в бензоле (табл. 12). Градиент зарядов вызывает появление потенциальных барьеров в вершинах цикла, уменьшая способность делокализованных  $\pi$ -электронов порождать циклический ток. Оказывается, что ароматичность молекулы, хотя она и зависит

очевидным образом от плотности  $\pi$ -электронов, является также функцией от распределения плотности  $\sigma$ -электронов. Так мы приходим к фундаментальному возражению Машера по поводу понятия кольцевого тока, по крайней мере того, которое существует в его классической форме. Результаты наших магнитооптических исследований показывают, что моле-

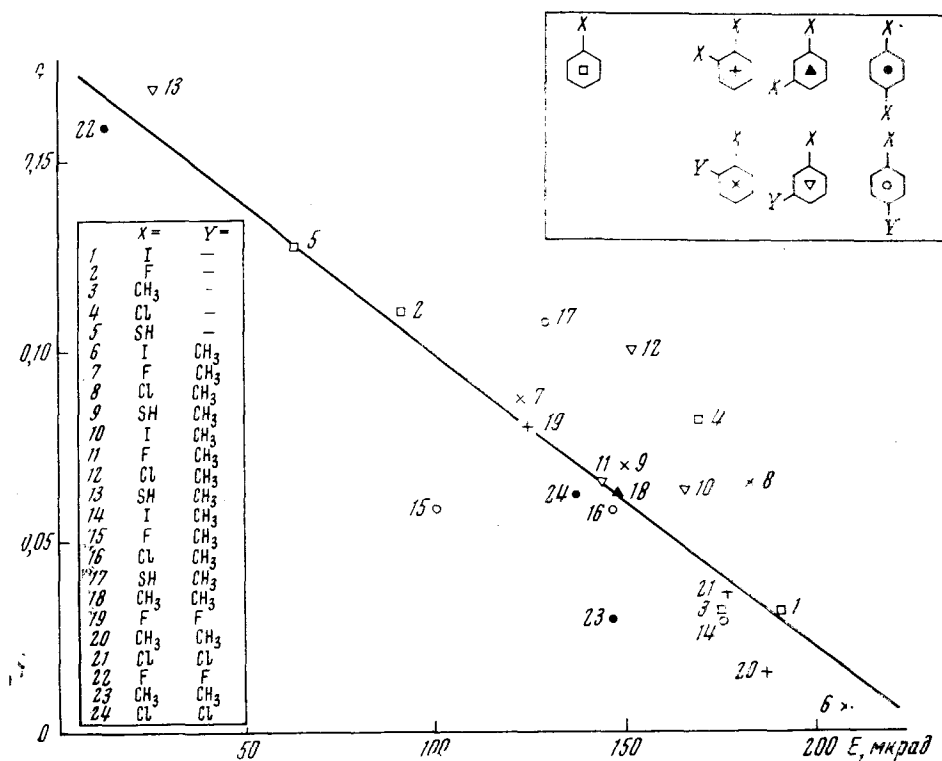


Рис. 4

кула может обладать очень большой плотностью делокализованных электронов, но не иметь кольцевого тока, стоит только градиенту  $G$  оказаться достаточно большим.

Рис. 4 подтверждает справедливость вышесказанного, так как становится ясной очень многозначительная линейная зависимость между  $E$  и  $G$ <sup>81</sup>.

Необходимо отметить, что определение  $G$  совершенно не зависит от природы атомов, входящих в молекулу. Понятно, что эта величина может быть вычислена с одинаковым успехом как для углеводородов, так и для гетероциклов, например, пиридина, и для гетероатомных циклических соединений, например, боразина. В дальнейшем для нас будет очень важной возможность измерять при определенных условиях относительную ароматичность молекулы величиной  $G$ , то есть описывать при помощи одного и того же понятия и гомологи бензола и гетероциклы той же симметрии, тогда отпадает необходимость понятия псевдоароматичности, столь часто встречающегося в литературе, когда гетероатом замещает атом углерода в цикле.

Совокупность результатов привела нас к следующему определению<sup>82</sup>: циклическая молекула является ароматической когда она имеет распределение делокализованных  $\pi$ -электронов, способное прийти в дви-

жение под действием приложенного магнитного поля (вследствие отсутствия значительного градиента ( $\sigma + \pi$ ) локализованного заряда в вершинах молекулы). При этом возникает ток Полинга — Попла. Эта ароматичность может быть либо измерена экспериментально при помощи эффекта Фарадея (измерение  $E$ ), либо предсказана теоретически расчетом ( $\sigma + \pi$ ) электронных структур (определение  $G$  и  $p_{rs}$ ). Итак, мы имеем два эквивалентных средства определения относительной принадлежности их к одному и тому же типу, конечно, при условии, что распределение зарядов вдоль цикла принадлежит той же группе симметрии. Такой вывод вытекает из следующего наблюдения: если представить  $E$  как функцию  $G$  для соединений, принадлежащих (в только что указанном смысле) группе  $D_{3h}$  (боразины и бороксины) <sup>83–85</sup>, или группе  $C_{2v}$  (фуран, тиофен и т. д.) <sup>86</sup> мы получим в каждом случае линейную зависимость — соответствующая кривая пройдет параллельно той, которая изображена на рис. 4. Но для каждой группы симметрии распределения ( $\sigma + \pi$ ) локализованного заряда (в вершинах цикла) существует своя прямая  $E = f(G)$ , которая ни при каких допущениях при расчете не может совпасть с прямой на рис. 4. Так мы приходим ко второму возражению, сделанному Машером, по поводу циклического тока. Он существенным образом резюмирует предыдущее положение:

1. Нельзя сравнивать ароматичность бензола и молекулы, не принадлежащей группе  $D_{6h}$ . Если мы и имеем право измерять ароматичность замещенных бензолов относительно самого бензола, то только в том случае, когда кулоновские интегралы, корректно оцененные из УФ-спектров, дают малое отклонение от значения  $\alpha$ , как в случае  $X = P, Cl, I, SH$ ; напротив, в случае аминобензолов из УФ-спектров мы получаем  $\alpha_{C(NH_2)} = \alpha - 0,6\beta$  <sup>87</sup>, что соответствует симметрии бензольного цикла скорее  $C_{2v}$ , чем  $D_{6h}$ .

2. Некоторые производные бензола, кажется, вообще не могут быть квалифицированы как ароматические соединения. В частности, это случай фторбензола, который характеризуется чрезвычайно низким значением  $E_{Ar}$ , меньшим даже того, которое имел бы бензол, если бы он был «алифатическим», то есть, если бы в нем полностью отсутствовал циклический ток. Ясно, что мы долгое время колебались перед тем, как опубликовать столь удивительный вывод. Наши сомнения продолжались до тех пор, пока мы не узнали, что фторбензолы нитруются и сульфировались\* с трудом, что может быть утверждено химическим критерием квази-неароматичности фторбензолов.

Мы основательно обсудили вопрос ароматичности замещенных бензолов. Однако, очевидно, что правило, которое мы предложили, в действительности носит общий характер, мы применили его и для решения проблем ароматичности замещенных боразин и бороксинов симметрии  $D_{3h}$ , проблемы, вызвавшей борьбу мнений, что, впрочем, известно, из литературы. Нами была рассчитана ( $\sigma + \pi$ )-электронная структура молекул этого типа, магнитные свойства систематически изучены Лораном и сотр. <sup>88–91</sup>, а шкала относительной ароматичности, которую мы получили используя вычисленные значения  $G$ , очень хорошо подтверждается экспериментом <sup>92</sup>.

Концепция ароматичности в том виде, как мы ее определили, затем была применена <sup>86</sup> к пентагональным гетероциклам группы  $C_{2v}$ . Полученные данные позволили получить хорошо известный результат, что пиррол и фуран практически не являются ароматичными, тогда как тиофен аро-

\* Реакции электрофильного замещения фторбензола (в том числе реакция нитрования) хорошо известны, см. например. <sup>186</sup> *Прим. ред.*

матичен благодаря участию  $3d$ -орбит серы в перекрывании, что и способствует появлению кольцевого тока.

Относительно ароматичности пиридина и его N-окиси нами показано<sup>93</sup>, что ароматичность первой из этих молекул в 5—6 раз меньше, чем второй. Это становится ясным при рассмотрении строения связи донор—акцептор ( $N \rightarrow O$ ), обедняющий электронную плотность на атоме азота, в то время как повышенное значение ее в пиридине ответственно за потенциальный барьер, препятствующий возникновению циклического тока.

ТАБЛИЦА 13

№№	Растворитель	Уравнение	$r$	$n_D^{20}$	$P$
1	Трифторэтанол	$y=0,856 x+730,3$	0,99	1,2910	0,182
2	Метанол	$y=0,498 x+762,8$	0,99	1,3288	0,203
3	Этиловый эфир	$y=0,346 x+773,8$	0,99	1,3526	0,217
4	Этанол	$y=0,399 x+771,5$	0,99	1,3611	0,221
5	<i>n</i> -Гексан	$y=0,338 x+773,0$	0,99	1,3749	0,229
6	<i>i</i> -Пропиловый спирт	$y=0,294 x+779,2$	0,98	1,3776	0,230
	Пропанол-1	$y=0,287 x+781,0$	0,99	1,3850	0,234
7	Изооктан	$y=0,358 x+773,4$	0,99	1,3915	0,238
8	ТГФ	$y=0,140 x+794,0$	0,96	1,4076	0,247
9	Диоксан	$y=0,072 x+801,9$	0,95	1,4224	0,254
10	Циклогексан	$y=0,229 x+787,2$	0,99	1,4266	0,257
11	ДМФ	$y=0,231 x+788,9$	0,97	1,4269	0,257
12	Хлороформ	$y=0,130 x+798,3$	0,99	1,4433	0,265
13	$CCl_4$	$y=-0,103 x+818,5$	0,97	1,4601	0,274
14	ДМСО	$y=-0,111 x+819,9$	0,99	1,4780	0,284

\* Порядок нумерации соответствует кривым рис. 5

Наконец, Бонафу исследовал ароматичность нитробензолов и нитротолуолов<sup>94</sup>. Но эту проблему, связанную с природой и магнитооптическими свойствами координационных связей, мы отложим, чтобы обсудить в соответствующем разделе.

Равным образом обсуждался другой магнитооптический критерий ароматичности, на который мы возлагали большие надежды в 1967 г., учитывая его простоту в работе. Этот критерий нам подсказали эксперименты по ЯМР Циммермана и Фостера<sup>95</sup>: авторы показали, что сигнал бензольных протонов при разбавлении бензола химически инертным растворителем перемещается в слабое поле, и Поул полагал, что это может быть связано с изменением кольцевого тока при разбавлении<sup>96</sup>. Аналогичный опыт Красньера для эффекта Фарадея показал, что молекулярное магнитное вращение бензола уменьшается точно по линейному закону при увеличении разбавления в растворителе, таком как гексан. Мы считали, что обладаем простым средством измерения «интенсивности» циклического тока в молекуле, и даже еще более утвердились в своем убеждении на примере<sup>82</sup>, где соответствующее уменьшение в данном растворителе было тем большим, чем больше начальная «интенсивность». Первые измерения для фторбензола, *p*-дифторбензола, хлор- и бромбензолов в растворе *n*-гексана<sup>82</sup> позволили нам составить шкалу относительной ароматичности, идентичную вытекающей из измерений  $E$  и расчета  $G$ . Но это согласие постепенно исчезало с ростом числа изученных молекул, а вскоре пришлось констатировать, что прямая, полученная для данного ароматического соединения (см. иодбензол<sup>80</sup>), изменяется от

одного растворителя к другому так значительно, что мы просто не в состоянии учесть химическое взаимодействие вещество — растворитель. Именно из этих соображений мы предприняли новое изучение критерия ароматичности «в растворе», измерили изменение молекулярного вращения бензола в 16 растворителях; результаты<sup>97</sup> приведены на рис. 5 и в табл. 13. Они требуют следующих замечаний: 1) изменение  $(\rho)_M$  точно линейно в широком диапазоне концентраций, что подтверждается значениями коэффициентов корреляции  $r$ ; 2) но уменьшение, наблюдаемое

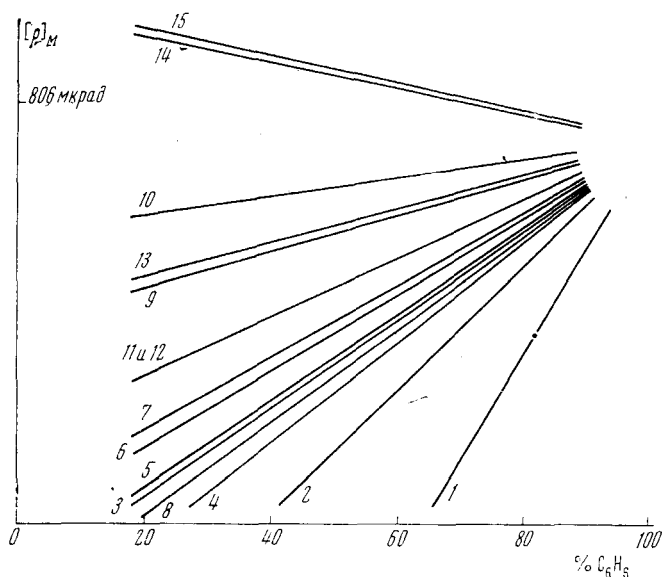


Рис. 5

для гексана, на чем ранее мы думали обосновать существование критерия ароматичности в растворе, совсем не носит общего характера: видно, в частности, что в некоторых случаях происходит увеличение, а не уменьшение  $(\rho)_M$ ; 3) что касается порядка, в котором располагаются изученные растворители, то с первого взгляда очень трудно понять, является ли, например, их макроскопическая поляризуемость значительным фактором или нет: удивительно, с этой точки зрения, что  $\text{CCl}_4$  и ДМСО дают близлежащие зависимости при измерениях.

Привычно говорить, что явление взаимодействия вещество — растворитель непосредственно зависит от полярности и поляризуемости компонентов, входящих в рассматриваемую систему. Было логичным, учитывая это замечание, проверить, не являются ли изменения  $(\rho)_M$  функцией поляризуемости. Мы рассчитали для каждого растворителя молекулярную поляризуемость  $P$ , используя формулу Лорентца:

$$P = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2}$$

и убедились (рис. 6), что проявляется существенно линейная зависимость между величиной  $P$  и экспериментальными данными по эффекту Фарадея<sup>97</sup>. Очевидно, однако, что уменьшение  $(\rho)_M$  не прямо, как можно было бы думать, зависит от «интенсивности» циклического тока в молекуле при разбавлении вещества в растворителе, но скорее связано с вза-

имодействиями вещество — растворитель, которые более или менее сильно изменяют внутреннее электрическое поле. Наблюдается же суммарный эффект внутреннего электрического поля и внешнего магнитного поля. Отсюда необходимо принять, что изучение «ароматических» молекул в растворе магнитооптическим методом не может быть использовано для получения критерия ароматичности. Впрочем, такое же заключение следует распространить и на результаты аналогичных исследований в ЯМР, что было одновременно высказано как нашей группой<sup>67</sup>, так и Фальком<sup>98</sup>.

*Несколько соображений по поводу термина ароматичность.* Мы только что видели, что результаты измерений эффекта Фарадея, с одной стороны, и знание электронных структур, — с другой, позволяют определить относительную ароматичность молекулы способом, чрезвычайно близким к используемому в ЯМР, т. е., опираясь на концепцию циклического тока.

Но вполне очевидно, что ароматичность не всегда соответствует наличию циклического тока. Химик-органик вспоминает о склонности молекулы к нитрованию и сульфированию, тогда как для других ароматичность означает равенство длин связей, высокую энергию стабилизации, повышенную диамагнитную анизотропию, длины волн поглощения в ультрафиолете, очень близкие к видимым или, наконец, сильную делокализацию спина (в ионах и радикалах). Кажется все же ясным, что слово ароматичность потеряло любое простое значение, и что мы не имеем возможности дать ей настоящее определение. Дополнительная трудность порождается тем, что мы практически не имеем возможности измерить ароматичность молекулы и что даже относительные шкалы, основанные на измерениях различных химических и физических явлений, абсолютно не согласуются друг с другом.

С нашей точки зрения, пришел момент отречься от использования слова ароматичность, для того, чтобы искоренить существующую в речи и в печати двусмысленность, заключающуюся в постулировании: «ароматичный — значит бензольный и наоборот». На самом деле, мы уже видели, что некоторые замещенные бензолы, характеризующиеся малой величиной  $E$  и большим градиентом  $G$ , не могут быть квалифицированы как ароматичные. Предлагаемый нами отказ от использования термина ароматичность следует приветствовать уже потому, что существуют многочисленные различные приставки к нему (не-, анти-, квази-, псевдо-, го-мо-, ...). Ясно, что «время пришло». Однако, как уже заметил Коулсон<sup>99</sup>, вопрос заключается не в том, чтобы найти новое слово на смену термину ароматичность: кажется более предпочтительным ввести ряд новых понятий, таких, чтобы каждое относилось к одному из многочисленных химических или физических свойств, которые в сумме позволяют постичь сущность ароматичности. Исходя из этих соображений, мы предлагаем принять концепцию «потенциального стробилизма» для описания того, что мы измеряем как в эффекте Фарадея, так и в ЯМР при изучении плоских циклических молекул с делокализацией  $\pi$ -электронов, т. е. когда существует циклический ток. Так, стробилизм существует в молекуле потенциально и может быть выявлен исследователем при наложении внешнего магнитного поля. Поскольку стробилизм — потенциальное свойство молекулы в невозмущенном состоянии, можно полагать прямую зависимость его от электронных и геометрических характеристик основного состояния: распределения электронов как  $\sigma$ , так и  $\pi$ , группы симметрии и т. д.

В заключение<sup>81</sup> нам хотелось, чтобы всем была ясна сущность нашего демарша: физики и химики наблюдают различные проявления «аро-

матичности», приятный запах, способность к нитрованию и сульфированию, циклический ток, магнитооптическая экзальтация, диамагнитная, резонансная энергия (впрочем, это скорее математический термин). Но никто не может ответить на вопрос, является ли это следствием одного и того же свойства.

На первой стадии чрезвычайно желательно определить и измерить то, что позволяет получить каждый частный метод. Объединение различных уточненных понятий произойдет само собой, если это в принципе возможно.

## VI. ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ И ТРЕХМЕРНОЕ СОПРЯЖЕНИЕ

Мы уже видели, что эффект Фарадея позволяет обнаружить и анализировать очень тонкие явления классической электронной делокализации. Но следует твердо помнить, что другими методами можно делать то же самое, конечно, с большим или меньшим успехом. Однако есть одна область, где магнитное вращение поляризации занимает привилегированное положение, и мы хотели бы посвятить этому несколько строк. Присутствуя в 1967 г. в Париже на семинаре, проводимом профессором Хельброннером, мы впервые услышали о явлении «трехмерной конъюгации». Тогда обсуждалось исключительно необычное поведение 5,6-дифенилнафтацена или рубрена, проявляющееся в УФ-спектроскопии: аномально большой bathochromный сдвиг в этой молекуле по сравнению с нафтаценом, хотя известно, что из-за стерических затруднений, фенильные группы в положениях 5 и 6 практически перпендикулярны плоскости полиацена. Из дискуссии следовало, что величина наблюдаемого эффекта может быть объяснена только аксиальным перекрыванием  $2p_z$ -орбиталей фенильных ядер, перекрыванием, которое придает молекуле трехмерную резонансную структуру. У нас сразу же появилось желание понять, не может ли это явление быть обнаружено посредством эффекта Фарадея и кроме рубрена особое внимание привлекли более простые молекулы, где из общих соображений возможно ожидать трехмерной конъюгации; например, циклооктатетраен. Последний су-

ществует в форме «tube» с симметрией  $D_{2d}$ ; длины связей углерод — углерод альтернативно равны 1,50 и 1,35 Å, что указывает на отсутствие делокализации  $\pi$ -электронов цикла. Таким образом, используя общие закономерности в эффекте Фарадея, мы должны бы иметь экспериментальное значение молекулярного магнитного вращающего момента, меньшее или, по крайней мере, равное теоретической (821 мкрад) величине, даваемое систематикой. Но в действительности, данные опыта (1008 мкрад) на 187 мкрад превышают ожидаемое значение. Такая значительная экзальтация магнитного вращающего момента, сравнимая с величиной, наблюдаемой для бензола (182 мкрад), при современном состоянии наших знаний может

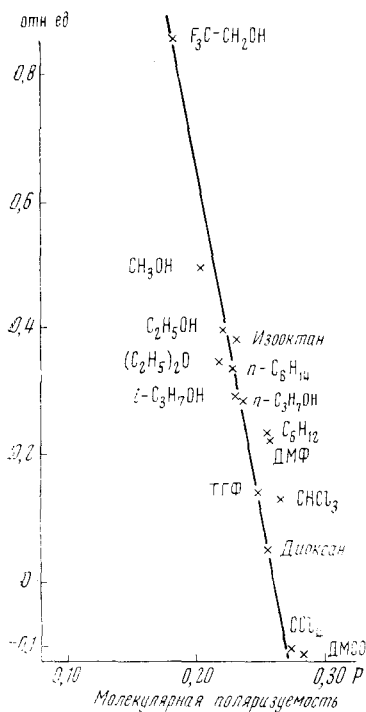


Рис. 6

ществует в форме «tube» с симметрией  $D_{2d}$ ; длины связей углерод — углерод альтернативно равны 1,50 и 1,35 Å, что указывает на отсутствие делокализации  $\pi$ -электронов цикла. Таким образом, используя общие закономерности в эффекте Фарадея, мы должны бы иметь экспериментальное значение молекулярного магнитного вращающего момента, меньшее или, по крайней мере, равное теоретической (821 мкрад) величине, даваемое систематикой. Но в действительности, данные опыта (1008 мкрад) на 187 мкрад превышают ожидаемое значение. Такая значительная экзальтация магнитного вращающего момента, сравнимая с величиной, наблюдаемой для бензола (182 мкрад), при современном состоянии наших знаний может

быть объяснена только трехмерной конъюгацией, аналогичной случаю рубрена. Совместно с Шалве нам удалось показать, что такая экзальтация в эффекте Фарадея<sup>100</sup> соответствует интегралу перекрывания  $S(2p_\sigma, 2p_\sigma)$  примерно вдвое меньшему, чем для рубрена. Это хорошо совпадает с внутримолекулярными расстояниями в обсуждаемых соединениях.

Предварительные результаты такого рода побудили нас попытаться использовать эффект Фарадея для решения проблем конформационного анализа. Нам известно, что в литературе отсутствуют сведения о геометрической структуре 1,4-циклооктадиена при 20°. Эта молекула может существовать либо в форме кресла, либо ванны, либо быстро осциллировать между этими формами. Но экспериментальное значение молекулярного магнитного вращения точно равно теоретическому, что, кажется, заставляет считать 1,4-циклооктадиен плоским при 20°. Это одна из самых волнующих областей исследований для эффекта Фарадея. Нами до сих пор не изучены другие классические молекулы с геометрией, предполагающей возможность трехмерной конъюгации (сошлемся на<sup>101</sup>), ввиду отсутствия необходимых образцов. Мы надеемся, что среди читателей найдутся химики, которые заинтересуются возможностью исследования трехмерной конъюгации при помощи эффекта Фарадея и будут любезны обратиться к нам по этому вопросу.

## VII. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ $\sigma$ -СВЯЗИ

Прежде мы детально рассмотрели проявления в эффекте Фарадея электронной делокализации в диамагнитных соединениях, содержащих только нормальные ковалентные связи. Отклонение от закона аддитивности наблюдается также, если иметь дело с молекулярной структурой, содержащей координационную связь, и мы сейчас обсудим важнейшие проявления этого. Впервые Лоран еще в 1957 г. предпринял серию исследований<sup>102–105</sup> по изучению электронной природы координационных связей в соединениях галогенидов бора (льеюисовых кислот) с основаниями. Комплексы такого типа, действительно, следует изучать в первую очередь, так как это — редкий пример координационной связи чисто  $\sigma$ -типа. Галлэ и Лоран предложили тогда характеризовать образование координационной связи ( $D^+ - A^-$ ) (в обозначениях Лори) между основанием (LMND) и кислотой (XYZA) через магнитооптический модуль, равный разности  $\Delta\rho$  молекулярного магнитного вращения комплекса и суммы молекулярных величин, относящихся к чистым исходным:

$$\Delta\rho = (\rho)_M(LMND^+ - ^-XYZ) - [(\rho)_M(LMND) + (\rho)_M(XYZ)]$$

Существенными выводами такого рассмотрения были практически постоянная отрицательность  $\Delta\rho$  и большая величина  $\Delta\rho$  (табл. 14).

Аналогичные работы для соединений алюминия — Галлэ и Лота<sup>31</sup> и галлия — Лорана и Арана<sup>106</sup> позволили обобщить первые выводы. Полученные величины  $\Delta\rho$  были по абсолютному значению чаще всего меньше измеренных Лораном в случае комплексов на основе  $BF_3$ . Авторы пришли к заключению, что если ковалентная связь приводит к отрицательному значению магнитооптического модуля, определенного выше, это наиболее вероятно определяется донорно-акцепторной природой. В то же время очевидно, что  $\Delta\rho$  отражает не только вращение от донорно-акцепторной связи, но и магнитооптический эффект от совокупности



ТАБЛИЦА 14

Соединение	$\Delta\rho$ , мкрад	Соединение	$\Delta\rho$ , мкрад
$F_3B \cdot NR_3$	—506	$R_3Al \cdot PR_3$	— 94
$Cl_3B \cdot NR_3$	—140	$Br_3Al \cdot PR_3$	+ 79
$F_3B \cdot PR_3$	—535	$R_3Al \cdot OR_2$	+ 17
$Cl_3B \cdot PR_3$	—164	$Br_3Al \cdot OR_2$	— 33
$F_3B \cdot OR_2$	—350	$R_3Al \cdot SR_2$	+ 49
$Cl_3B \cdot OR_2$	— 23	$Br_3Al \cdot SR_2$	+ 86
$F_3B \cdot SR_2$	—350	$R_3Ga \cdot NR_3$	—130
$Cl_3B \cdot SR_2$	— 26	$R_3Ga \cdot PR_3$	—200
$Br_3Al \cdot NR_3$	—234	$R_3Ga \cdot OR_2$	— 85
$Br_3Al \cdot NH_3$	+ 35	$R_3Ga \cdot SR_2$	— 52

изменений, происходящих при фиксировании атома донора на атоме акцептора. Мы стремились к разделению различных факторов, дающих вклад в  $\Delta\rho$  и пытались в каждом случае детерминировать соответствующие эффекты, чтобы выделить из  $\Delta\rho$  в чистом виде магнитное вращение  $\rho(D^+ \cdots A^-)$  от донорно-акцепторной связи<sup>107</sup>. Это тем более необходимо сделать, так как отрицательный знак  $\Delta\rho$  не соответствует образованию диамагнитных комплексов. Из работ<sup>108–109</sup> следует, что чистое магнитное вращение от  $\sigma$ -связи ( $D^+ \cdots A^-$ ) должно быть положительным. Значительное уменьшение магнитного вращения происходит из-за вторичных эффектов при образовании такой связи. Полное рассмотрение вторичных факторов изменения  $\Delta\rho$  приводит не только к оценке чистого магнитного вращения от связей ( $D^+ \cdots A^-$ ), но и к достаточно сложному анализу явления координации в целом. Точнее, постулат  $\rho(D^+ \cdots A^-) \geq 0$  заставляет оценивать в каждом конкретном случае важность вторичных факторов и ставит проблему кратности связей ( $D^+ \cdots A^-$ ).

Наиболее постоянным из вторичных факторов, который может быть прямо учтен в эффекте Фарадея, остается сильное уменьшение магнитной поляризуемости при переходе от свободной пары электронов атома донора к паре электронов, участвующих непосредственно в образовании связи. Это тем более важно, что связи донорно-акцепторного типа обычно характеризуются значительным переносом заряда<sup>110, 111</sup>. Уже этим большим падением поляризуемости, приводящим к уменьшению магнитного вращения в известных случаях, можно объяснить отрицательную величину  $\Delta\rho$ . В качестве примера рассмотрим соединения  $R_3Al \cdot PR_3$ ,  $\Delta\rho = (-94 \text{ мкрад})$ . Нам известен вклад от свободной пары  $\rho(d_p)$  атома донора (+255 мкрад) в предположении  $sp^3$ -гибридизации атома фосфора<sup>39</sup>. Предполагая, что в момент образования комплекса свободная пара заменяется на спаренные электроны связи, получим, что вращение от связи ( $P^+ \cdots Al^-$ )

$$\Delta\rho = 255 + \rho(P^+ \cdots Al^-) = -94 \text{ мкрад}$$

$$\rho(P^+ \cdots Al^-) = -94 + 255 = +161 \text{ мкрад}$$

то есть положительно.

Однако предложенные рассуждения не обладают достаточной общностью, потому что еще не учтен ряд факторов, зачастую играющих большую роль. Для случая чистой  $\sigma$ -донорно-акцепторной связи упомянем самые важные: а) построение комплекса часто сопровождающее-

ТАБЛИЦА 15

Соединение	$-\rho(d_I)$	$\delta G_{D3h}^{C3v}$	$-\pi_{\text{WXYZ}}$	$\rho(D+ \cdots A)$	$\Delta\rho$
$R_3Ga \cdot OR_2$	0	-85	0	0	-85
$R_3Ga \cdot NR_3$	-86	-85	0	+41	-130
$R_3Ga \cdot PR_3$	-255	-85	0	+140	-200
$Cl_3B \cdot OP_2$	0	-23	0	0	23
$Cl_3B \cdot SR_2$	-52	-23	0	+49	-26
$Cl_3B \cdot PR_3$	-255	-23	0	+114	-164

ся изменением гибридизации и частичного ионного характера, обозначим его  $\delta G$ , чтобы помнить об изменении группы симметрии; это в равной степени относится и к льюисовой кислоте, и льюисовому основанию; б) кратность ковалентной нормальной связи ( $\pi_{\text{WXYZ}}$  и  $\pi_{\text{LMN}}$ ), существующая в изолированных молекулах донора и акцептора также подвергается изменению в момент образования комплекса \*. Из табл. 15 можно увидеть насколько важны эти два фактора. Рассмотрим сначала соединение  $R_3GaOR_2$ , для которого  $\Delta\rho$  равно  $-85$  мкрад. Тогда, как, впрочем, и во всех случаях комплексов, содержащих связь ( $O^+ \cdots A$ ), можно полагать, что пара электронов атома кислорода участвует в образовании этой связи и не играет практически никакой роли: ранее мы пришли к выводу, что магнитное вращение даже неподеленной пары атома кислорода близко к нулю<sup>39</sup>. В этой ситуации [все связи ( $GaR$ ), несомненно, являются простыми связями] необходимо предположить, что уменьшение магнитного вращения в эффекте Фарадея, выражаемое через  $\Delta\rho$ , может быть обусловлено только фактором  $a$  [при постулировании  $\rho(O^+ \cdots Ga) \geq 0$ ]. По существу  $sp^2$ -гибридизация атома галлия в номере  $GaR_3$  становится близкой к  $sp^3$  в комплексе. Такое изменение сопровождается уменьшением поляризуемости  $\sigma$ -связей ( $Ga \cdots C$ ), и, как мы уже убедились ранее, всегда вызывает уменьшение величины магнитного вращения. Обозначая это через

$$(|\delta G|_{D3h}^{C3v})$$

получим, что в данном случае  $\delta G = -85$  мкрад.

Если далее рассмотреть другие соединения галлия ( $R_3Ga \cdot PR_3$ ,  $R_3Ga \cdot NR_3$ ), то использование полученного значения  $\delta G$  для второго фактора и величин магнитного вращения от неподеленных пар фосфора ( $\sim 255$  мкрад) и азота ( $\sim 86$  мкрад) даст нам положительные значения для действительного вращения от связей ( $P^+ \cdots Ga$ ), ( $N^+ \cdots Ga$ ) \*\*. Аналогичные рассуждения применимы и к соединению  $Cl_3B \cdot OR_2$ , для которого  $(\delta G|_{D3h}^{C3v}) = 2-23$  мкрад \*\*\*. Этот результат в общем согласуется с фактом большей магнитной поляризуемости связи ( $Ga \cdots X$ ) по сравнению с ( $B \cdots X$ ). Если теперь подставить значение  $-23$  мкрад в выражение для  $\Delta\rho$  соединений  $Cl_3B \cdot SR_2$  и  $Cl_3B \cdot PR_3$ , то для действительного

\* Изучались основания  $NR_3$ ,  $PR_3$ ,  $OR_2$ ,  $SR_2$ , видно, что  $\pi_{\text{LMN}}$  равно нулю во всех случаях. Мы также полагаем  $\delta G$  пренебрежимо малым для этих оснований ввиду того, что изменения гибридизации практически не происходит.

\*\* Например  $\rho(N^+ \cdots Ga) = \Delta\rho + \rho(d_N) - \delta G = -130 + 86 + 85 = +41$  мкрад.

\*\*\* При пренебрежении кратностью связи ( $B \cdots Cl$ ) в изолированной молекуле  $BCl_3$ .

магнитного вращения от связей ( $S^+—B$ ) и ( $P^+—B$ ), получим положительные значения  $\rho$  (+49 и +114 мкрад) меньшие, чем соответствующие вклады от неподеленных пар  $\rho(d_s)$  и  $\rho(d_p)$ .

Влияние фактора б (кратность связей в изолированных молекулах донора или акцептора) ясно проявляется в комплексах на основе  $BF_3$ . Давно известно, что для них величина  $\Delta\rho$  много больше, чем в аналогичных комплексах с  $BCl_3$ <sup>102</sup>.

ТАБЛИЦА 16

Соединение	$-\rho(d_D)$	$\delta G_{D_{3h}}^{C_{3v}}$	$-\pi_{AXYZ}$	$\rho(D^+—A)$	$\Delta\rho$
$F_3B \cdot OR_2$	0	-23	-327	0	-350
$F_3B \cdot SR_2$	-52	-23	-327	+32	-370
$F_3B \cdot PR_2$	-255	-23	-327	+70	-535

Табл. 16 показывает как мы можем использовать  $\Delta\rho$ , чтобы получить модули связей ( $D^+—A$ ) для некоторых комплексов на основе  $BF_3$ . Предполагая, в первом приближении, неизменность фактора

$$|\delta G|_{D_{3h}}^{C_{3v}}$$

и для случая  $BF_3$  и для  $BCl_3$ , образование  $F_3B—OR_2$  будет отличаться от образования  $Cl_3B \cdot OR_2$  только исчезновением двоевязанности связей ( $F—B$ ) при переходе от изолированной молекулы  $BF_3$  к комплексу\*. Этот процесс приводит к уменьшению магнитного вращения на 327 мкрад, что только по порядку величины близко к реальному уменьшению (416 мкрад), наблюдаемому, например, для  $R_nBF_{3-n} \cdot NR'_3$ <sup>112</sup>. Таким образом, мы вынуждены отметить существование в этом случае, как впрочем и в некоторых последующих, третьего фактора, ответственного за большое отрицательное значение наблюдаемых величин  $\Delta\rho$ . Подставив величину  $\pi_{BF_3} = -327$  мкрад в выражение  $\Delta\rho$  для соединений  $F_3B \cdot SR_2$  и  $F_3B \cdot PR_3$ , получим положительные значения  $\rho(S^+—B)$  и  $\rho(P^+—B)$ , меньше соответствующих  $\rho(d_s)$  и  $\rho(d_p)$ . Интересно отметить, что для связи ( $P^+—B$ ) в работе<sup>113</sup> результаты были получены из исследования магнитооптических свойств соединений  $H_3B \cdot PR_3$  при помощи анализа, существенно отличного от описанного выше. В изученных соединениях  $\Delta\rho \sim -480$  мкрад, а относительные вклады от факторов, которые необходимо учитывать равны  $-\rho(d_p) = -255$  мкрад ( $\pi_{AXYZ} = 0$ ),  $-\delta G = -300$  мкрад. Результирующее значение модуля  $\rho(P^+—B)$  положительно (+85 мкрад) и то же самое, что найдено из ряда соединений  $F_3B \cdot PR_3$ . Тем не менее налицо существенная разница в интенсивностях факторов, слагающих  $\Delta\rho$  при переходе от  $F_3B \cdot PR_3$  или  $Cl_3B \cdot PR_3$  к  $H_3B \cdot PR_3$ : в последнем случае член  $\delta G$  очень велик, так как гомополярность связи ( $B—H$ ) влечет за собой большое значение коэффициента  $b_{BH}$ <sup>50</sup> и большое изменение его при переходе от гипотетически изолированной молекулы  $BH_3$  к группе  $BH_3$  в реальном комплексе. В заключение первой части обсуждения отметим, что, мы, кажется, были в состоянии объяснить в конкретных случаях порядок величин факторов, дающих вклад в  $\Delta\rho$ , предполагая положительным вклад от донорно-акцепторной связи в изучаемых соединениях. Конечно, само собой разумеется, вне дискуссии остался вопрос о кратности этой свя-

\* Значительная двоевязанность связи  $B—X$  подтверждается большими изменениями параметра асимметрии ( $\eta = 45\%$ , для  $B—Br$ ,  $\eta = 45\%$  для  $B—I$  в  $BX_3$  по  $X$ ), что соответствует степени двоевязанности 13,3 и 15,6% (см.<sup>127, 188</sup>). Прим. ред.

зи. Наблюдаемые большие отрицательные значения  $\Delta\rho$  могут быть разумно объяснены факторами, характеризующимися отрицательными величинами [ $-\rho(d_D)$ ,  $-\pi_{\text{AXYZ}}$ ] и  $-\delta G$ , причем последний иногда становится доминирующим.

Общий анализ необходимо было бы продолжить в дальнейшем, если существует теоретическая возможность кратного характера донорно-акцепторной связи. В серии интересующих нас соединений это теоретически возможно, если  $d$ -орбитали атома акцептора могут эффективно перекрываться с  $sp^3$ -гибридизированными орбиталями атома донора. Из энер-

ТАБЛИЦА 17

Соединение	$-\rho(d_D)$	$\delta G_{D_{3h}}^{C_{3v}}$	$-\pi_{\text{AXYZ}}$	$\rho(D^+-A) + \pi$	$(D \cdot A) \Delta\rho$
$R_3Al \cdot OR_2$	0	-50	0	+67	+17
$R_3Al \cdot SR_2$	-52	-50	0	+151	+49
$R_3Ga \cdot SR_2$	-52	-85	0	+85	-52

гетических соображений это исключено, конечно, для связей бор — кислород, и галлий — кислород, но возможно для связей алюминий — кислород, алюминий — сера и галлий — сера. Рассмотрим с такой точки зрения связь ( $O^+ - Al$ ) в  $R_3Al \cdot OR_2$  (табл. 17). Одна неподеленная пара атома кислорода участвует в образовании донорно-акцепторной связи, вторая — занимает гибридную орбиталь ( $2s, 2p$ ), перекрывание которой с  $3d$ -орбиталями атома алюминия невозможно из-за симметрии. Однако интеграл перекрывания  $S(2p, 3d)$ , хотя и мал (порядка 0,5 эв), но не является нулевым. Учитывая прежние предположения [ $\rho(d_O) = 0$ ] отсюда [ $\rho(O^+ - Al) = 0$ ] и, считая, что  $\delta G|_{D_{3h}}^{C_{3v}}$  должно быть около  $-50$  мкрад: из интерполяции значений, полученных для соединений бора ( $-23$  мкрад) и галлия ( $-85$  мкрад) можем написать  $\Delta\rho = +17 = \delta G + \pi(OAl)$  откуда  $\pi(OAl) \sim 67$  мкрад. Такое значение  $\pi(OAl)$  кажется достаточно высоким, чтобы отражать некоторую кратность связи  $O - Al$ . Во всяком случае, если связь ( $O^+ - Al$ ) имеет некоторый характер кратности, это тем более будет справедливо для связи ( $S^+ - Al$ ), где интеграл перекрывания  $S(3p, 3d)$  численно значительно больше  $S(2p, 3d)$ . Действительно, для  $R_3Al \cdot SR_2$

$$\rho(S^+ - Al) + \pi(SAl) = 151 \text{ мкрад}$$

и принимая, что чистое вращение от ( $S^+ - Al$ ) должно быть меньшим или, по крайней мере, равным значению  $\rho(d_S) = +52$  мкрад, мы приходим к величине  $\pi(SAl)$  порядка 100 мкрад. Это можно интерпретировать как увеличение кратности координационной связи в соединениях серы, изологических соединениям кислорода. Среди галлиевых соединений также существуют примеры, когда связи ( $D^+ - Ga$ ) обладают определенным  $\pi$ -характером; это возможно для  $R_3Ga \cdot SR_2$  [с точки зрения интеграла перекрывания  $S(3p, 4d)$ ]. Из табл. 17  $\rho(S^+ - Ga) + \pi(SGa) = +85$  мкрад, считая  $\rho(d_S) = +52$  мкрад, необходимо предположить,  $\pi(SGa)$ , равным, по крайней мере, 33 мкрад.

Мы рассмотрели, как можно получить порядки величин различных факторов, дающих вклад в общее значение  $\Delta\rho$ , используя детальный анализ механизма образования исследованных комплексов. Еще раз подчеркиваем, что существенным моментом является гипотеза о том, что действительное магнитное вращение от донорно-акцепторной связи  $\sigma$  или ( $\sigma + \pi$ ) должно быть во всяком случае не отрицательным. Имеется, однако, несколько примеров, когда анализ  $\Delta\rho$ , в рамках принятых здесь допуще-

ний, не позволяет приписать положительное значение магнитного вращения от донорно-акцепторной связи. Так, из данных для молекул  $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{NR}_3$  и  $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NR}_3$ , как следует из табл. 18, можно получить  $\rho(\text{N}^+ \cdots \text{B})$  отрицательными ( $-31$  и  $-70$  мкрад). Возможно, что расчет  $\rho(\text{N}^+ \cdots \text{B})$  для указанных соединений не будет достаточно точным, из-за того, что вращение от связей ( $\text{N}-\text{C}$ ) в комплексе значительно отличается от соответствующего значения в изолированной молекуле  $\text{NR}_3$ . Реально, с точ-

ТАБЛИЦА 18

Соединение	$-\rho(d_D)$	$\delta G_{D_{3h}}^{C_{3v}}$	$-\pi_{\text{AXYZ}}$	$\pi(\text{D}^+ \cdots \text{A})$	$\rho(\text{D}^+ \cdots \text{A})$	$\Delta\rho$
$\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{NR}_3$	$-86$	$-23$	$0$	$0$	$-31$	$-140$
$\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NR}_3$	$-86$	$-23$	$-327$	$0$	$-70$	$-506$

ки зрения эффекта Фарадея, связь ( $\text{N}-\text{C}$ ) очень чувствительна даже к замещению одного R на водород. Например, переход от третичных аминов ко вторичным и первичным аминам вызывает значительные изменения вращения<sup>114</sup>. Возможно, наличие связи ( $\text{N}^+ \cdots \text{B}$ ) также влияет на величину  $\rho(\text{N}^+ \cdots \text{B})$ , но в настоящий момент мы не в состоянии этого учесть<sup>115</sup>.

#### VIII. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВЯЗИ ( $\sigma + \pi$ )

Из предыдущего ясно, что эффект Фарадея является физико-химическим методом, особенно чувствительным при изучении донорно-акцепторных  $\sigma$ -связей, с одной стороны, и к детектированию  $\pi$ -электронов (как локализованных, так и делокализованных), — с другой. Поэтому было чрезвычайно привлекательно применить эту технику для исследования дативных связей, где существует суперпозиция донорно-акцепторной  $\sigma$ -связи и одной или нескольких координационных  $\pi$ -связей, чтобы убедиться в определенной кратности дативных связей. Когда такая работа намечалась в начале 1960 г., в литературе того времени имелось относительно большое число работ, в которых для некоторых связей предполагался донорно-акцепторный ( $\sigma + \pi$ ) тип связи. Мы предприняли исследования при помощи эффекта Фарадея, чтобы внести вклад в разрешение проблемы.

##### A. Связь (РО) соединений $\text{OR}(\text{XYZ})$

Природа РО-связи также как и связей кислород — неметалл является в литературе предметом дискуссий с точки зрения наиболее популярных в данную эпоху гипотез, а ее трактовка отражает общие идеи, доминирующие в данный момент. Первоначально эта связь считалась двойной<sup>116</sup>, затем было принято описывать ее как донорно-акцепторную, когда превалировала концепция октета<sup>117</sup>. С прогрессом изучения геометрического строения структур оказалось, однако, что связь (РО) является слишком короткой, чтобы считаться простой связью и ее стали представлять себе имеющей определенный кратный характер<sup>118</sup>, что привело многих авторов к выводу о двойном характере связи. Но многочисленные наблюдения плохо согласуются с этой несколько схематичной концепцией. В частности, факт, что магнитное молекулярное вращение  $\text{OR}(\text{OH})_3$  и  $\text{ORCl}_3$  меньше соответствующих значений для  $\text{R}(\text{OH})_3$  и  $\text{RCl}_3$ , был обнаружен еще Войтом<sup>119</sup>. Но все, что известно относительно  $\pi$ -связей, показывает, что  $\pi$ -электроны обладают очень высокой магнитооптической активностью, и поэтому совсем непонятно, почему  $\text{OR}(\text{OH})_3$  имело бы меньшее вращение по сравнению с  $\text{R}(\text{OH})_3$ , если бы его структура дей-

ствительно представлялась формулой  $O=P(OH)_3$ . То же самое замечание справедливо, и для любых сопоставлений  $OP(XYZ)/P(XYZ)$ <sup>120</sup>. Констатируя это, мы неизбежно приходим к структуре  $O \leftarrow P(XYZ)$ , зная многочисленные примеры комплексов, в которых образование донорно-акцепторной  $\sigma$ -связи приводит к значительному уменьшению магнитного вращения (сравните предыдущий параграф). Теперь понятны причины, по которым нам казалось интересным разрешить таким образом поставленную проблему при помощи эффекта Фарадея. М. К. Лабарр и Вейт, начиная с 1961 г., предприняли синтез и магнитооптическое исследование большого числа соединений типа  $P(XYZ)$  и  $OP(XYZ)$ <sup>121-123</sup>. Первоначально была проведена обработка результатов по аддитивной систематике, которая должна существовать в трехвалентных соединениях фосфора (молекулы с ковалентными диамагнитными связями  $\sigma$ -типа)<sup>36, 37</sup>.

И действительно, была найдена зависимость  $\rho = a + bI$ , о которой мы уже говорили в разделе III<sup>51</sup>. Им удалось, совместно с Галлэ, использовать метод разложения величины магнитного вращения соединения  $OP(XYZ)$  на модули связи, чтобы извлечь действительное магнитное вращение от

ТАБЛИЦА 19

Соединение	$\rho_\pi$ Данные Вагнера	$\rho_\pi$ Данные автора обзора	$\rho(PO)$ , мкрад
$OPF_3$	1,983	1,911	91
$OP(OR)F_2$	1,682	1,661	88
$OP(OR)_2F$	1,381	1,414	86
$OP(PR)_3$	1,079	1,165	82
$OP(OR)_2Cl$	1,115	0,983	77
$OP(OR)_2R$	0,720	0,778	66
$OP(OR)Cl_2$	1,151	0,621	55
$OPR_2(OR)$	0,360	0,391	40
$ORCl_3$	1,188	0,349	39
$OPR_3$	0	0,003	0
$OP(SR)_3$	—	0,004	0

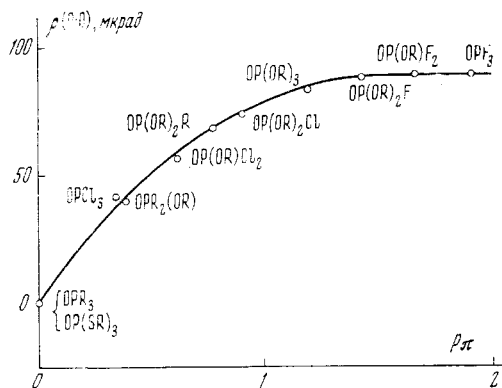


Рис. 7

связи  $(PO)$ <sup>36, 37</sup>. Необходимо отметить, что все геометрические и электронные факторы, которые нужно было привлекать для описания присоединения атома кислорода к молекуле  $P(XYZ)$  явились строго определенными и численно рассчитанными с большой точностью<sup>124, 125</sup>.

Табл. 19 содержит полученные значения  $\rho(PO)$ , и сразу видно, что эта величина сильно зависит от природы атомов, либо групп атомов, присоединенных к фосфору. Было логичным связать наблюдаемые

изменения с теми параметрами, при помощи которых в квантовой химии классическим способом описывается реальное электронное строение связи ( $\sigma + \pi$ ), точнее, в нашем случае, с кратностью этой связи. Первоначально мы воспользовались результатами расчета Вагнера<sup>126</sup>, поскольку математический формализм основывался на такой модели связи  $(PO)$ , в которой  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи трактовались как связи донорно-акцепторного типа. Вагнером были вычислены интересовавшие нас индексы, для связей  $(PO)$ , диапазон их изменения от нуля  $(OPR)_3$  до двух  $(OPF)_3$  (см. табл. 19).

В 1967 г. было показано существование простой и однозначной зависимости<sup>36, 37</sup> между действительным магнитным вращением  $\rho(PO)$  и индексами  $\pi$ -связи по Вагнеру для всей совокупности изученных молекул.

Хотя соответствующая кривая имела экстремум, М. К. Лабарр, Войт и Галлэ высказали сомнения по поводу некоторых экспериментальных точек. Поэтому Кастан и Даньяк-Аман исследовали в 1969 г.<sup>124</sup> электронную структуру ОР (XYZ), используя формализм, очень близкий к Вагнеру<sup>126</sup>, но, чтобы избежать ряда аппроксимаций и некорректностей, существенно улучшили метод расчета. Перенесенный по  $\sigma$ -связям заряд рассчитан аналогично методике Галлэ и сотр.<sup>48</sup> с использованием модифицированных полинговских экспонент<sup>127</sup>. Новые значения  $\pi$ -индексов приведены в табл. 19, а рис. 7 показывает, что экстремум, в существовании которого были сомнения, действительно исчез. Из предыдущего ясно, что наличие монотонной зависимости  $\rho(\text{PO}) = f(\rho(\pi))$  на рис. 7 свидетельствует о том, что связь (PO) есть донорно-акцепторная связь ( $\sigma + \pi$ ).

### Б. Связь (PS) соединений SP(XYZ)

Обнадеживающий результат изучения природы связи РО побудил нас к дальнейшим исследованиям других связей, имеющих характер ( $\sigma + \pi$ ). Например, М. К. Лабарр и Войт<sup>128, 129</sup> предприняли попытку определить природу связи (PS) в соединениях SP(XYZ). Данные по молекулярному

ТАБЛИЦА 20

Соединение	$\rho(\pi)$	$\rho(\text{SO})$ , мкрад
OSF <sub>2</sub>	1,602	109
SO <sub>3</sub>	0,939	134
O <sub>3</sub> SF <sub>2</sub>	0,908	117
SO <sub>2</sub>	0,871	161
OS(OR) <sub>2</sub>	0,667	102
O <sub>2</sub> S(OH)E	0,573	99
OSCl(OR)	0,338	73
O <sub>2</sub> S(OR) <sub>2</sub>	0,268	76
O <sub>2</sub> S(OH) <sub>2</sub>	0,237	82
O <sub>2</sub> S(OH)Cl	0,119	35
OSCl <sub>2</sub>	0,010	39
O <sub>2</sub> SCl <sub>2</sub>	0,001	0

магнитному вращению позволили определить действительное вращение от связи (PS) в каждом случае и показать значительные изменения  $\rho(\text{PS})$  от природы заместителей X, Y, Z<sup>36, 37</sup>. Измерения восприимчивости<sup>130</sup>, рефракции<sup>131</sup> и дипольных моментов<sup>132</sup> подтвердили амплитуду и смысл отклонений, наблюдаемых в эффекте Фарадея, но возможное соотношение  $\rho(\text{PS}) = f(\rho(\pi))$ , аналогичное найденному выше для  $\rho(\text{PO})$ , до настоящего времени не может быть получено в явном виде ввиду неприменимости метода расчета Кастана и Даньяк-Аман к производным серы (трудности вычисления

интегралов перекрывания  $S(3p_s, 3d_p)$ ). Напротив, возможен расчет кратности связи (SO) в соединениях OS(XY) и O<sub>2</sub>S(XY) на основе метода Кастана и Даньяк-Аман<sup>20, 133</sup>. Изменение расчетных индексов связи идет в этом случае совершенно параллельно тому, что может быть найдено из изменения действительного магнитного вращение от связи (SO), как видно из табл. 20 и рис. 8. Стоит отметить, что методика самого расчета, возможно, лучше предложенной в 1950 г. Моффитом<sup>134</sup>. Расчет смог показать, что не существует скачкообразного изменения в электронной природе связи (SO) в соединениях OS(XY) и той же связи в молекуле O<sub>2</sub>S(XY). С точки зрения здравого смысла возможно предвидеть, что для одной связи сера — кислород эволюция кратности является монотонной в зависимости от природы X и Y<sup>115</sup>.

Относительно одной из донорно-акцепторных связей ( $\sigma + \pi$ ) именно (NiP) в тетраэдрических комплексах Ni[P(XYZ)]<sub>4</sub> в течение долгих лет

существуют самые разноречивые толкования среди физико-химиков, и, особенно, среди специалистов ИК-спектроскопии<sup>135</sup>. Если бы даже удалось показать разными методами, что характеристики этой связи изменяются заметным образом от  $P(XYZ)$ , все равно пришлось бы сомневаться определяется ли такое изменение вариацией  $\pi$ -электронов при постоянстве вклада от  $\sigma$ -электронов, либо наоборот, либо, наконец, наблюдаемый эффект является суммарным. Магнитооптическое изучение большого числа комплексов  $Ni[P(XYZ)]_4$  выполнили Кассо и сотр. в 1967 г. *a priori* было принято возможным провести исследование методом, аналогичным

применявшемуся для анализа связей (PO) и (SO) с привлечением данных наиболее отработанных квантово-химических методов. Однако даже наиболее видные специалисты в этом вопросе Баллаузен и Грей (см. <sup>136</sup>), насколько мы знаем, не смогли получить удовлетворяющий их результат. Кассо и сотр. синтезировали и провели измерения эффекта Фарадея<sup>137-140</sup> большого числа никелевых комплексов, и, используя принципы аддитивной систематики и численный анализ различных геометрических и электронных факторов, сопровождающих координацию четырех молекул  $P(XYZ)$  с атомом никеля, нашли действительное магнитное вращение от связи (NiP) для каждого из измеренных комплексов. В зависимости от природы атомов или групп атомов X, Y, Z

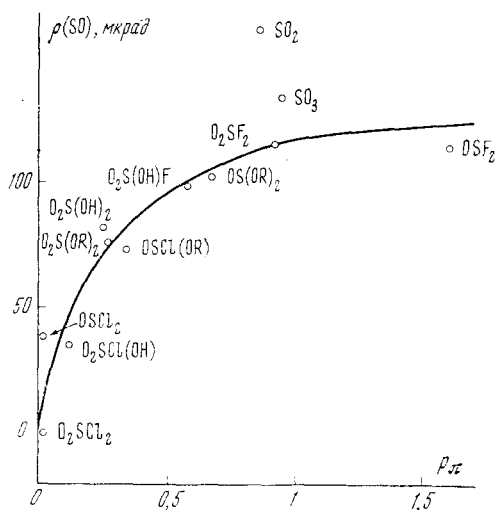


Рис. 8

ТАБЛИЦА 21

Соединение	$\rho(Ni \cdot P)$	$\frac{\rho_{545}}{\rho_{578}}$	$\lambda_{\text{макс}}$
$Ni(POCl_3)_4$	1266	1,20	315
$Ni[P(OR)Cl_2]_4$	1157	1,17	284
$Ni[P(OR)_2Cl]_4$	1019	1,16	265
$Ni[P(OR)_3]_4$	871	1,15	237
$Ni[P(OR)_2F]_4$	734	1,15	225
$Ni[P(OR)F_2]_4$	647	1,15	225
$Ni(PF_3)_4$	529	1,15	224

происходит изменение  $\rho(NiP)$ . Однако оказалось, что кроме того наблюдаются отклонения дисперсии магнитного вращении от нормальной (определение было дано в начале обзора), хотя первая полоса поглощения в УФ-спектре отстоит достаточно далеко от длин волн, наблюдаемых в эффекте Фарадея, чтобы можно было считать комплексы обязанными иметь нормальную дисперсию (табл. 21). Такая аномалия хорошо знакома специалистам по наблюдениям эффекта Фарадея в области поглощения и характерна для комплексов переходных элементов с высокой сим-



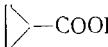

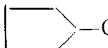
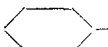
метрией ( $T_d$  и  $O_h$ ). В данном случае анализ необходимо проводить не только в терминах закона аддитивности, но и в терминах дисперсии магнитного вращения<sup>16</sup>. Именно так Кассо и сотр. разрешили поставленную задачу. Используя формализм Сербера<sup>141</sup>, они вывели кривую дисперсии в области прозрачности для  $A$  и  $B$  (оба положительны), характеристических для каждого из изученных комплексов. Затем уже, исходя из значений  $A$  и  $B$ , были найдены вклады в магнитное вращение от  $\sigma$ - и  $\pi$ -составляющих связи ( $NiP$ )<sup>142–144</sup>. Существенно, что оба вклада изменяются одновременно, а кратность связи ( $NiP$ ) во всех случаях мала и не постоянна. Выводы совпадают, по существу, с результатами, полученными Бигорном из ИК-спектров<sup>135</sup>.

Имеется еще один особый случай донорно-акцепторной связи, который заслуживает, чтобы ему посвятить несколько строк: именно связь ( $NO$ ). Электронная структура группы  $NO_2$  долгое время описывалась на основе представлений о мезомерии, т. е. связь ( $NO$ ) представлялась одновременно и донорно-акцепторной и кратной связью. В действительности расчет по такой модели не дает удовлетворительных результатов. Ее авторы только на основании некоторых ошибочных допущений утверждали, что с ее помощью можно получить правильное значение дипольного момента, например такой молекулы, как нитрометан. Причиной тому было случайное совпадение расчета с экспериментом без учета вклада от неподеленных пар электронов атома кислорода, который Коулсоном был оценен в  $2D$ <sup>145</sup>. Поэтому Бонафу в 1967 г. продолжил изучение электронной структуры группы  $NO_2$ , привлекая на этот раз не представления мезомерии, а более логичную модель Джулга<sup>146</sup>: группа описывается суперпозицией двух нормальных ковалентных связей ( $N-O$ ) и делокализованной  $\pi$ -системы с четырьмя электронами: два от атома азота  $sp^2$ -гибридизованного и по одному  $2p_z$ -электрону от каждого  $sp^2$ -гибридизованного атома кислорода. При таких условиях расчет ЛКАО электронной структуры с использованием калибровки по УФ-спектру<sup>77</sup> и метода итерации<sup>48</sup> позволил заново с большой точностью относительно экспериментального значения найти дипольный момент для  $NO_2$ -группы, а также и соответствующие полосы поглощения  $\pi-\pi^*$ -перехода в УФ-спектре<sup>147</sup>. Из результатов расчета следует, что связь ( $NO$ ) между двумя атомами с сильно различающимися зарядами действительно кратная, но степень переноса заряда связи ( $NO$ ) равна 0,25, вместо значения 0,5, соответствующего концепции мезомерии. Модель Джулга — Бонафу наиболее удовлетворяет данным физико-химических методов (дипольный момент, УФ-спектроскопия, ароматичность, реакционная способность) для большого числа соединений, среди которых мы отметим нитроэтилен<sup>148</sup>, нитробензола и нитротолуолы<sup>94</sup>, нитропиридины<sup>149</sup> и др.

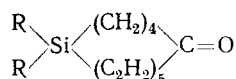
## IX. ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Существуют некоторые исключения из закона аддитивности, которые в настоящий момент следует отнести к возможности изучения конформаций при помощи эффекта Фарадея. В этой области существенными наблюдениями являются следующие: экспериментальное магнитное вращение циклопентана, циклооктана, циклогексана и их гомологов (табл. 22), где мы имеем отклонения от аддитивной систематики. В одном случае это может быть обусловлено стерическими причинами, в другом же — отклонениями от плоского строения, характерного для последних двух случаев циклических соединений с шестью атомами углерода в цикле (либо ванна, либо кресло). На основании общих соображений, следует считать уменьшение магнитной поляризуемости в эффекте Фарадея обязанным особенностям конфигурации, увеличению барьера вра-

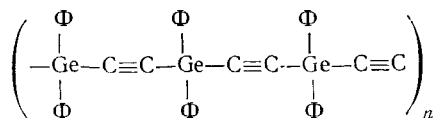
ТАБЛИЦА 22

Соединение	$[\epsilon]_{\text{М, мкрад}}^{\text{эксп}}$	$[\epsilon]_{\text{М, мкрад}}^{\text{теор}}$	Соединение	$[\epsilon]_{\text{М, мкрад}}^{\text{эксп}}$	$[\epsilon]_{\text{М, мкрад}}^{\text{теор}}$
Циклопентан	349	365		296	303
Циклопентен	406	427		361	376
Циклогексан	405	428		421	449
Циклогексен	451	490		498	522
Циклооктан	570	584			
Циклооктен	632	646			

нения и т. д. Для циклических соединений германия и кремния в спутанной конформации («pelote») известно, что при отсутствии стерических затруднений закон систематической аддитивности вполне справедлив<sup>150</sup>. В противном случае напряженные системы непременно приводят к экспериментальным значениям магнитного вращения намного заниженным по сравнению с теоретическим, вытекающим из систематики. Так, например, для соединения



взаимодействие между  $\pi$ -электронной системой связи ( $\text{C}=\text{O}$ ) и вакантными  $3d$ -орбиталями атома кремния вызывают 70%-ное отклонение от теоретического аддитивного значения<sup>150</sup>. Интересно отметить, что никаких отклонений не наблюдается, если атом кремния замещается германием (это соответствует очевидным соображениям), либо углеродом, что указывает на малость ( $2p$ ,  $4d$ ) взаимодействий. Такой результат полностью совпадает с литературными данными: действительно, если уровни энергии атомных  $2p$ -орбиталей атома углерода намного ниже соответствующих величин  $4d$ -орбиталей атома кремния, то необходимый интеграл перекрывания пренебрежимо мал [в частности, и межатомные расстояния в этом случае велики, расчет показывает, что  $S(2p_{\text{C}}, 4d_{\text{Ge}}) \sim 0$ ]. Вышеуказанное вполне согласуется с полупроводниковыми свойствами макромолекул типа<sup>151\*</sup>



Можно также полагать, что эффект Фарадея позволяет четко различить, например, аксиальное и экваториальное положения заместителей в циклогексане, подобно тому, как это следует из деполяризации диффузного релеевского рассеяния. М. К. Лабарр показала, что магнитное вра-

\* Следует отметить, что аналогичные соединения с атомами кремния в цепи также обладают полупроводниковыми свойствами. Однако энергия активации проводимости у германиевых полимеров в два раза меньше — 0,6 и 1,2 эв. Механизм проводимости до настоящего времени не нашел удовлетворительного объяснения (см.<sup>189</sup>). Прим. ред.

щение молекулы  $C_6H_{11}X$  является максимальным при возрастании экваториальной конфигурации. Для самых простых производных циклогексана амплитуда изменения величины магнитного вращения может достигать 15% ( $X=CH_3, Cl, OH, NH_2$ ). Можно показать, что замещение  $X=PCl_2, P(OR)_2$  преимущественно происходит в аксиальную позицию ввиду значительного взаимодействия пары ( $P^+-Cl^-$ ) с аксиальной парой ( $C^+-H$ ) (углерод в третьем положении)<sup>152</sup>. Подтверждение методом дифракции электронов для соединения  $C_6H_{11}PCl_2$  было получено совсем недавно.

В конце раздела необходимо подчеркнуть, что существуют две проблемы в конформационном анализе, где, кажется, эффект Фарадея ничем не может помочь: классическая *цис-транс*-изомерия и водородная связь. По первому вопросу были вполне обнадеживающие результаты Фозра и Фенске (1949 г.) по измерению 2-*цис*- и 2-*транс*-изомеров бутадиена (разница в величине магнитного вращения 7%<sup>153</sup>, которая по трактовке Малликена<sup>154</sup> должна была быть отнесена к наличию *цис-транс*-изомеров). Однако исследования Кастаном<sup>155</sup> ряда кислот и эфиров  $\alpha$ -непредельных кислот показали, что различие в величине магнитного вращения *цис*- и *транс*-изомеров не превосходит 2%, что совершенно недостаточно для получения определенных результатов. То же самое можно сказать об исследованиях водородной связи методом эффекта Фарадея, основываясь на результатах измерений Галлэ и Вольфа<sup>156, 157</sup> растворов различных перекисей в хлороформе. Авторы обнаружили, что молекулярное магнитное вращение не чувствительно к наличию водородной связи ( $O\cdots H$ ) в изученном ряде соединений. С другой стороны, анализ ароматичности различных фенолов и их эфиров при помощи эффекта Фарадея показывает нечувствительность последнего по отношению к внутримолекулярной водородной связи.

#### Х. ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ

Ранее мы показали, что за некоторым исключением, величина магнитного вращения в эффекте Фарадея обычно точно соответствует закону аддитивной систематики. Но равным образом это применимо и для смеси веществ, по крайней мере, когда отсутствуют взаимодействия вещество — растворитель. В этом случае закон Верде гласит:

$$\rho = \sum_0^k \rho_k v_k \left( c \sum_0^k v_k = 1 \text{ мл} \right)$$

где  $\rho$  — константа Верде для смеси веществ, а  $\rho_k$  — для каждого из компонентов. Приведенное соотношение было предметом многочисленных уточнений и проверок, приведем в качестве исторических справок работы Шенрока<sup>158</sup>, Де Маллеманна и сотр.<sup>159, 160</sup>, Ори и Оказаки<sup>161</sup>, Андерсена и Асмуссена<sup>162</sup>. Можно полагать, что, если наблюдаются отклонения от закона аддитивности, то мы имеем дело с химическими взаимодействиями различных субстанций в смеси. Многочисленные отступления от закона аддитивности, обнаруженные в работах Галлэ и сотр. 1936—1952 годов, позволяют идентифицировать наличие невыделяемых комплексов, что иногда невозможно сделать другими методами, в частности полярографией. Укажем на примеры тетраиодмеркуратов<sup>168</sup>, иодвисмутантов<sup>164</sup>, меркуртиоцианатов<sup>165–167</sup>, тиосульфатов висмута<sup>168</sup>, тиоцианатов висмута (III)<sup>169</sup> и др. Эффект Фарадея в этом случае позволяет с большой до-

стоверностью регистрировать существование комплекса в смеси<sup>170, 171</sup>. Метод также с успехом применим к уточнению механизмов нейтрализации кислот основаниями<sup>172</sup>. В последнее время успешно изучены комплексы  $R_nGaCl_{3-n}$  с алифатическими аминами<sup>173</sup>.

### ХІ. ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ И ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ВАН ФЛЕКА

И, наконец, рассмотрим совершенно специфический случай отклонения от закона аддитивности. Уже около 100 лет известно, что ковалентное соединение  $TiCl_4$ , несмотря на диамагнетизм, имеет отрицательный эффект Фарадея, это проверялось и в жидкости<sup>174–176</sup>, и в парах<sup>177</sup>. То же самое справедливо и для  $TiBr_4$ <sup>178</sup>. Но, насколько мы знаем, до 1968 г. не было ни одного другого примера молекул с дефицитом электронов, имеющих аналогичное поведение с точки зрения магнитного вращения, кроме иона перманганата<sup>179</sup>, для которых, по данным эффекта Фарадея, можно было бы предположить независимый от температуры парамагнетизм Ван Флека<sup>180</sup>. Стоун<sup>181</sup> показал, что положение основных и возбужденных электронных уровней энергии позволяет объяснить отрицательный парамагнитный вклад в величину магнитного вращения. Для соединения  $TiCl_4$  такой парамагнитный вклад при определенных предположениях может оказаться доминирующим. Исследования Жервэ и сотр.<sup>108</sup> серии ковалентных соединений титана (IV) привели к выводу, что связь  $(TiO)$  также характеризуется отрицательным модулем магнитного вращения и в этом смысле подобна связям  $(TiCl)$ ,  $(TiBr)$ . А в работе<sup>182</sup> по магнитооптическим и магнитным свойствам  $TiCl_3OR$  Шукрун и Жервэ нашли, что группа  $OTiCl_3$  обуславливает парамагнетизм типа Ван Флека от связей  $(TiCl)$  и  $(TiO)$ . Дополнительные исследования эффекта Фарадея в видимой области соединений  $Ti(OR)_4$  Жервэ интерпретировал<sup>183</sup> с точки зрения дисперсии группы  $TiO_4$ ,

$$\frac{v^2}{(v^2 - v_0^2)^2}$$

в соответствии с членом  $V_A$  в формуле Сербера<sup>141</sup>.

В последних работах Жервэ и сотр. объектом исследования были комплексы  $TiCl_4$ <sup>109</sup> и  $ROTiCl_3$ <sup>184</sup> с различными алкилортотитанатами. Изучение магнитооптических свойств в области прозрачности комплексов переходных элементов с высокой симметрией должно обязательно сопровождаться измерениями в области поглощения. Рассмотрению эффекта Фарадея в области поглощения посвящена монография Шатца и Кафферы<sup>16</sup>.

\* \* \*

Итак, эффект Фарадея в области прозрачности является характеристическим физико-химическим методом, способным решать важные проблемы структурной химии. Суммарная величина молекулярного магнитного вращения может быть на основании представления об аддитивных свойствах вещества разложена на ряд составляющих, конечно, в рамках определенных предположений. Аналогичное приписывание определенным химическим связям различных характеристических модулей применяется и в других спектроскопических методах. С другой стороны, всякие отклонения от закона аддитивности, наблюдаемые экспериментально, становятся эффективным инструментом изучения столь различных проблем, как делокализация  $\pi$ -электронов при сопряжении, строение

донорно-акцепторных связей ( $\sigma$ ) и ( $\sigma+\pi$ ), конформация молекул и, наконец, независимого от температуры парамагнетизма, когда в определенных связях участвует переходный элемент.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Faraday, *Phil. Trans.*, **1**, 136 (1846); *C. r.*, **22**, 113 (1846).
2. H. Becquerel, *Ann. Chim. Phys.*, **21**, 289 (1860).
3. A. Mathiessen, *C. r.*, **29**, 269 (1847).
4. E. Verdet, *Ann. Chim. Phys.*, **41**, 370 (1854); **43**, 37 (1855); **52**, 129 (1858); **69**, 414 (1863).
5. R. de L. Kronig, *Ztschr. Phys.*, **45**, 458 (1927); **45**, 508 (1927); **47**, 702 (1928).
6. L. Rozenfeld, *Там же*, **57**, 835 (1929).
7. H. A. Kramers, *Proc. Acad. Sci. Amst.*, **33**, 959 (1930).
8. M. P. Groenewege, *Mol. Phys.*, **5**, 5541 (1962).
9. P. Smet, *C. r.*, **261**, 2173 (1965).
10. P. Smet, J. Tillieu, *Там же*, **260**, 445 (1965).
11. P. Smet, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Lille, 1968.
12. Y. I' Haya, *Theor. Chim. Acta*, **6**, 1 и 12 (1966).
13. J. F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, **66**, 1155 (1969).
14. A. Julg, *Tetrahedron*, **12**, 146 (1961).
15. R. de Mallemann, P. Gabiano, F. Suhner, *C. r.*, **202**, 837 (1936).
16. P. N. Schatz, A. J. Mac Caffery, *Quart. Rev.*, **23**, 552 (1969).
17. G. Dupouy, C. Fert, *C. r.*, **208**, 1298 (1939).
18. C. E. Waring, H. Hyman, S. Steingiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1066 (1943).
19. R. de Mallemann, *J. Phys. Radium*, **7**, 295 (1926).
20. P. Dagnac-Amans, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Toulouse, 1970.
21. J. Zarzycki, F. Naudin, *C. r.*, **256**, 634 (1963).
22. P. Pascal, F. Gallais, J. F. Labarre, *Там же*, **256**, 335 (1963).
23. F. Gallais, D. Voigt, *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, 70.
24. F. Gallais, D. Voigt, J. F. Labarre, *Там же*, **1960**, 2157.
25. J. P. Laurent, *C. r.*, **252**, 3785 (1961); **258**, 1481 (1964).
26. J. P. Laurent, M. Padeloup, *Там же*, **256**, 133 (1963); **261**, 4725 (1965).
27. J. P. Laurent, J. P. Bonnet, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 1447.
28. J. P. Laurent, J. P. Berthelon, *Там же*, **1965**, 766.
29. F. Gallais, J. P. Laurent, G. Cros, *C. r.*, **259**, 4262 (1964).
30. G. Cros, J. P. Laurent, *Там же*, **265** (C), 1065 (1967).
31. F. Gallais, P. de Loth, *Там же*, **255**, 2755, 2944 (1962).
32. P. de Loth, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Toulouse, 1967.
33. R. Haran, J. P. Laurent, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 3454.
34. F. Gallais, D. Voigt, *C. r.*, **243**, 942 (1956).
35. F. Gallais, D. Voigt, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 1935.
36. M. C. Labarre, D. Voigt, F. Gallais, *Там же*, **1967**, 3328.
37. M. C. Labarre, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Toulouse, 1966.
38. M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, J. D. Saxby, *Austral. J. Chem.*, **18**, 253 (1965).
39. F. Gallais, J. F. Labarre, P. de Loth, *J. Chim. Phys.*, **64**, 247 (1967).
40. R. G. Gillis, Defence Standards Lab., (Australie), Note techn. No 51, July 1959; *Rev. Pure and Appl. Chem.*, **10**, 21 (1960).
41. R. Daudel, S. Odier, H. Brion, *J. Chim. Phys.*, **51**, 74 (1954).
42. H. Brion, R. Daudel, S. Odier, *Там же*, **51**, 358 (1954).
43. S. Odier, R. Daudel, *Там же*, **51**, 361 (1954).
44. R. Daudel, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 1345.
45. R. Daudel, F. Gallais, P. Smet, *Int. J. Quantum Chem.*, **1**, 873 (1967).
46. R. Daudel, F. Gallais, *Rev. Chim. Min. France*, **6**, 61 (1969).
47. F. Gallais, *Там же*, **6**, 71 (1969).
48. F. Gallais, D. Voigt, J. F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, **62**, 761 (1965).
49. P. u. R. Daudel, *J. Phys. Radium*, **7**, 12 (1946).
50. F. Gallais, J. F. Labarre, D. Voigt, P. de Loth, *J. Chim. Phys.*, **63**, 1175 (1966).
51. M. C. u J. F. Labarre, *Там же*, **64**, 1670 (1967).
52. H. Gordy, *J. Chem. Phys.*, **14**, 305 (1946).
53. P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, **19**, 70 (1910).
54. J. F. Labarre, F. Gallais, *C. r.*, **253**, 1935 (1961).
55. J. F. Labarre, *C. r.*, **255**, 2579 (1962).
56. P. Castan, J. F. Labarre, *Там же*, **256**, 1715 (1963).
57. J. F. Labarre, A. Turpin, D. Voigt, *Там же*, **256**, 2173 (1963).

58. J. F. Labarre, R. Albaredo, Там же, **258**, 1765 (1964).
59. J. F. Labarre, Ann. Chim. France, **8**, 45 (1963).
60. F. Gallais, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **59**, 299 (1962).
61. F. Gallais, J. F. Labarre, Там же, **61**, 717 (1964).
62. P. Castan, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Toulouse, 1968.
63. P. Castan, A. Turpin, J. F. Labarre, C. r., (C), **262**, 406 (1966).
64. P. Castan, J. F. Labarre, Там же, (C), **262**, 80 (1966).
65. P. Castan, J. F. Labarre, Там же, (C), **264**, 148 (1967).
66. P. Castan, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **64**, 675 (1967).
67. P. Castan, J. F. Labarre, Там же, **65**, 378 (1968).
68. F. Perad Jordi, Cahiers de Physiques, **17**, 393 (1963).
69. P. Castan, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **64**, 1811 (1967).
70. J. F. Labarre, P. de Loth, M. Graffeuil, Там же, **63**, 460 (1966).
71. J. F. Labarre, F. Crasnier, J. P. Faucher, Там же, **63**, 1088 (1966).
72. F. Crasnier, Diplôme d'Etudes Supérieures, Toulouse, 1965.
73. H. Laval, Diplôme d'Etudes Supérieures, Toulouse, 1966.
74. M. Bonnafous, Diplôme d'Etudes Supérieures, Toulouse, 1968.
75. C. Guerin, Diplôme d'Etudes Supérieures, Toulouse, 1968.
76. J. P. Faucher, Thèse de Doctorat de Spécialités, Toulouse, 1968.
77. J. F. Labarre, A. Julg, F. Crasnier, C. r., **261**, 4419 (1965).
78. J. F. Labarre, F. Crasnier, J. P. Faucher, Там же, (C) **262**, 1139 (1966).
79. F. Crasnier, J. P. Faucher, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **64**, 1791 (1967).
80. M. Bonnafous, B. Graziana, F. Crasnier, J. F. Labarre, Там же, **66**, 462 (1969).
81. J. F. Labarre, F. Gallais, III-ème congrès International sur l'Aromaticité, Jerusalem, 1970.
82. J. F. Labarre, F. Crasnier, J. Chim. Phys., **64**, 1664 (1967).
83. J. F. Labarre, M. Graffeuil, M. Padeloup, Там же, **63**, 1236 (1966).
84. J. F. Labarre, M. Graffeuil, F. Gallais, Там же, **65**, 638 (1968).
85. J. F. Labarre, F. Gallais, Proc. XXII-ème I. U. P. A. C., Sydney, 1969, reprint, p. 15.
86. J. Devanneaux, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **66**, 1780 (1969).
87. B. Graziana, Thèse de Doctorat de Spécialités, Toulouse, 1969.
88. F. Gallais, M. Padeloup, J. P. Laurent, Bull. soc. chim. France, 1966, 906.
89. J. P. Laurent, M. Padeloup, Там же, **1966**, 908.
90. M. Padeloup, J. P. Laurent, Там же, **1968**, 962.
91. F. Gallais, J. P. Laurent, G. Cros, M. Padeloup, J. Chim. Phys., **66**, 122 (1969).
92. J. F. Labarre, M. Graffeuil, J. P. Faucher, M. Padeloup, J. P. Laurent, Theoret. Chim. Acta, **11**, 423 (1968).
93. J. Devanneaux, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **66**, 1174 (1969).
94. M. Bonnafous, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **67**, 1657 (1970).
95. J. R. Zimmerman, M. R. Foster, J. Phys. Chem., **61**, 282 (1957).
96. J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, High Résolution Nucléar Magnétique Raisonance, MacGraw-Hill, N. Y., 1959, стр. 425.
97. J. F. Labarre, R. Moezi, J. F. Keruzore, J. Chim. Phys., **66**, 2018 (1969).
98. K. Bauer, H. Hebrhardt, H. Falk, G. Haller, H. Lehner, Monatsh. Chem., **101**, 469, 1970.
99. C. A. Coulson (Частное сообщение).
100. J. F. Labarre, O. Chalvet, Tetrahedron Letters, **50**, 5053 (1967).
101. R. Daudel, Théorie Quantique de la Réactivité Chimique, Gauthier-Villars, Paris, 1967, стр. 91.
102. J. P. Laurent, Ann. Chim., **6**, (13), 677 (1961).
103. F. Gallais, J. P. Laurent, C. r., **244**, 1636 (1957).
104. J. P. Laurent, F. Gallais, Там же, **244**, 2912 (1957).
105. F. Gallais, J. P. Laurent, XVI-ème I. U. P. A. C., Paris, 1957.
106. J. P. Laurent, F. Gallais, R. Haran, Xème I. C. C. C., Tokyo, 1967.
107. F. Gallais, J. F. Labarre, J. P. Laurent, P. de Loth, J. Chim. Phys., **67**, 375 (1970).
108. D. Gervais, R. Choukroun, J. F. Labarre, F. Gallais, C. r., (C) **266**, 649 (1968).
109. D. Gervais, M. Basso-Bert, J. F. Labarre, F. Gallais, Там же, (C) **266**, 1183 (1968).
110. F. Gallais, P. de Loth, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **64**, 413 (1966).
111. F. Gallais, P. de Loth, J. F. Labarre, C. r. (C) **265**, 363 (1967).
112. J. P. Tuchagues, J. P. Laurent, F. Gallais, Там же, (C) **268**, 2125 (1969).
113. F. Gallais, J. P. Laurent, G. Jugie, J. Chim. Phys., **67**, 932 (1970).
114. J. F. Labarre, D. Voigt, Там же, **65**, 1183 (1968).

115. F. Gallais, J. F. Labarre, J. P. Laurent, P. de Loth, P. Castan, P. Dagnac-Amans, M. C. Labarre, D. Voigt, Colloque International, No 191 du C. N. R. S., Paris, 1969.
116. R. F. Hudson, Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, Academic press, London, 1965.
117. G. M. Kossolapoff, Organophosphorus Compounds, J. Wiley and Sons, N. Y., 1950.
118. J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5185 (1954).
119. D. Voigt, Ann. Chim., **12**, 393 (1949).
120. M. C. Labarre, R. Wolf, D. Voigt, C. r., **253**, 1932 (1961).
121. D. Voigt, M. C. Labarre, L. Fournes, C. r., (C) **262**, 1113 (1966).
122. P. Pascal, D. Voigt, M. C. Labarre, L. Fournes, Там же, (C) **262**, 1733, (1966).
123. P. Pascal, D. Voigt, M. C. Labarre, L. Fournes, Там же, (C) **262**, 1481 (1966).
124. P. Castan, M. C. и J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **66**, 1652 (1969).
125. P. Cassoux, P. Castan, P. Swysen, M. C. и J. F. Labarre, Там же, **66**, 1770 (1969).
126. E. L. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **85**, 161 (1963).
127. L. Pauling, J. Phys. Chem., **56**, 361 (1952).
128. P. Mauret, J. P. Fayet, M. C. Labarre, C. r., (C) **265**, 65 (1967).
129. P. Mauret, J. P. Fayet, D. Voigt, M. C. и J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **65**, 549 (1968).
130. D. Voigt, M. C. Labarre, L. Fournes, C. r., (C) **264**, 1613 (1967).
131. D. Voigt, M. C. Labarre, Bull. Soc. Chim. France, **1967**, 1583.
132. J. P. Fayet, P. Mauret, M. C. и J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **65**, 722 (1968).
133. P. Dagnac-Amans, P. Castan, J. F. Labarre, Там же, **67**, 522 (1970).
134. W. Moffitt, Proc. Roy. Soc., **200**, 409 (1950).
135. M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 1986.
136. A. Viste, H. B. Gray, J. Inorg. Chem., **3**, 1113 (1964).
137. P. Cassoux, J. F. Labarre, C. r., (C) **264**, 736 (1967).
138. P. Cassoux, J. F. Labarre, Там же, (C) **265**, 773 (1967).
139. P. Cassoux, J. M. Savariault, J. F. Labarre, Bull. Soc. Chim. France, **1969**, 741.
140. J. M. Savariault, P. Cassoux, J. F. Labarre, C. r., (C) **269**, 496 (1969).
141. R. Serber, Phys. Rev., **41**, 489 (1932).
142. P. Cassoux, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **66**, 1420 (1969).
143. J. M. Savariault, P. Cassoux, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **67**, 229 (1970).
144. P. Cassoux, J. M. Savariault, J. F. Labarre, XXIII-ème I.C.C.C. Krakowie-Zakopane, 1970.
145. L. Burnelle, C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc., **53**, 403 (1957).
146. A. Julg, O. Julg, Exercices de Chimie Quantique, Dunod, Paris, 1967.
147. M. Bonnaïfous, J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **66**, 1376 (1969).
148. M. Bonnaïfous, J. F. Labarre, C. Leibovici, J. Chim. Phys., **67**, No 10, (1970).
149. M. Bonnaïfous (Частное сообщение).
150. A. Faucher, J. P. Faucher, J. F. Labarre, (Неопубликованные данные).
151. А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Изв. АН СССР, ОХН, **1969**, 2251.
152. М. С. и J. F. Labarre, J. Chim. Phys., **63**, 1577 (1966).
153. E. G. Foehr, M. R. Fenske, Indust. Engin. Chem., **41**, 1956 (1949).
154. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **7**, 121 (1939); Rev. Mod. Phys., **14**, 265 (1942).
155. P. Castan, J. F. Labarre, C. r., (C) **262**, 1301 (1966).
156. F. Gallais, R. Wolf, Там же, **231**, 1458 (1950); **236**, 2236 (1953).
157. R. Wolf, Thèse d'Ingénieur Docteur, Toulouse, 1956.
158. O. Schonrock, Ztschr. Physik Chem., **11**, 753 (1893).
159. R. de Mallemann, J. Collignon, J. Physique France, **9**, 150 (1928).
160. R. de Mallemann, J. Paulus, P. Antoine, J. Physique, **1**, 144 S (1930).
161. T. Hori, A. Okazaki, Mem. Ryojun Coll. Eng., **4**, 257 (1931).
162. E. B. Andersen, R. W. Asmussen, J. Phys. Chem., **36**, 2819, 2827 (1932).
163. R. Lucas, F. Gallais, C. r., **202**, 129 (1936).
164. F. Gallais, Там же, **204**, 181 (1937).
165. F. Gallais, J. Chim. Phys., **36**, 99 (1939).
166. F. Gallais, J. Mounier, C. r., **223**, 722 (1946).
167. F. Gallais, J. Mounier, Там же, **223**, 790 (1946).
168. F. Gallais, M. Brandela, Там же, **226**, 2148 (1948).
169. F. Gallais, M. Brandela, Там же, **228**, 248 (1949).
170. F. Gallais, Там же, **223**, 665 (1946).

- 171. F. Gallais, Proc. XI-eme I. U. P. A. C., London, 1947, стр. 455.
- 172. D. Voigt, F. Gallais, C. r., **209**, 872 (1939).
- 173. J. P. Laurent, F. Gallais, R. Hagan, Там же, (C) **266**, 565 (1968).
- 174. E. Verdet, Ann. Chim. Phys., **52**, 129 (1858).
- 175. H. Becquerel, Там же, **12**, 5 (1877).
- 176. L. H. Siertsema, Proc. K. Neder. Akad. Wet., **18**, 925 (1918).
- 177. R. de Malleman, F. Suhner, C. r., **277**, 546 (1948).
- 178. P. Fritsch, Там же, **217**, 447 (1943).
- 179. G. Gassmann, Ann. Phys., **35**, 638 (1939).
- 180. A. Carrington, Mol. Phys., **3**, 271 (1960).
- 181. A. J. Stone, Mol. Phys., **4**, 225 (1961).
- 182. R. Choukroun, D. Gervais, C. r., (C) **269**, 1233 (1969).
- 183. D. Gervais, R. Choukroun, J. Chem. Phys., **66**, 1078 (1969).
- 184. M. Basso-Bert, D. Gervais, C. r., 1970 (в печати).

## Дополнительная литература \*

- 185. R. Daudel, The fundamentals of theoretical Chemistry. Pergamon Press, London — N. Y., 1969.
- 186. L. M. Stock, H. C. Brown, Advances of Physical-Organic Chemistry, 1963, т. I, стр. 135.
- 187. T. Chiba, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 860 (1958).
- 188. W. G. Laurita, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3179 (1959).
- 189. Л. К. Лунева, Синтез и свойства элементоорганических полимеров с углерод-углеродными кратными связями в цепи. Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1966.

Лаборатория неорганической химии  
Тулузского университета,  
Франция

---

\* Литература дополнена редактором.