

УДК 547.121.2; 547.324

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ ( $pd$ )  $\pi$ -СИСТЕМ\*

Г. Хефлингер

Рассмотрены проблемы сопряжения и ароматичности в циклических  $\pi$ -системах с участием атомных  $d$ -орбиталей валентных или внутренних оболочек. С теоретической точки зрения проанализированы особенности замены  $p$ -орбиталей в  $\pi$ -системе  $d$ -орбиталями. В рамках метода молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) обсуждены свойства идеализированных циклических ( $pd$ )  $\pi$ -систем и введены необходимые поправки, учитывающие реальную геометрию молекул и наличие гетероатомов. Подробно рассмотрены хелаты переходных металлов с 1,2-дииминами в роли лигандов — комплексных соединений, свойства которых могут определяться циклическим ( $pd$ )  $\pi$ -взаимодействием.

Библиография — 129 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1794
II. Примеры циклических ( $pd$ ) $\pi$ -систем . . . . .	1795
III. Теоретические аспекты идеализированных ( $pd$ ) $\pi$ -систем . . . . .	1799
IV. Поправки к идеализированной ( $pd$ ) $\pi$ -модели МОХ . . . . .	1812
V. Предсказания для ( $pd$ ) $\pi$ -систем с внутренними $d$ -орбиталями . . . . .	1814

## I. ВВЕДЕНИЕ

Термин «ароматичность» или «ароматический характер» употребляется в органической химии для обозначения исключительно высокой термодинамической стабильности основного состояния, а также высокой кинетической стабильности, которая наблюдается в некоторых циклических сопряженных ненасыщенных соединениях по сравнению с соответствующими ациклическими ненасыщенными соединениями<sup>1-4</sup>. Это определение туманно, поскольку термин «ароматичность» указывает на наличие избытка свойства, определяемого из эксперимента, величина которого зависит от более или менее произвольного выбора стандартного соединения.

С теоретической точки зрения необходимым условием появления исключительно высокой стабильности основного состояния является возможность циклической делокализации  $\pi$ -электронов в основном состоянии молекулы (с замкнутой электронной оболочкой), с волновой функцией, сконструированной из набора перекрывающихся  $p_{\pi}$ -атомных орбиталей, расположенных в виде цикла. Согласно известному правилу Хюккеля<sup>5</sup>, этому условию удовлетворяют только те плоские моноциклические сопряженные ненасыщенные углеводороды, которые содержат  $(4m+2)$   $\pi$ -электронов.

Если один или несколько атомов углерода в цикле заменены гетероатомами, также поставляющими  $p_{\pi}$ -орбитали в циклическую  $\pi$ -систему, то этот эффект можно рассматривать на основе теории возмущений. Разность электроотрицательностей гетероатома и соседних атомов уг-

\* Topics in Current Chemistry, 28, 1 (1972); перев. с англ. В. В. Пеньковского.

лерода приводит к нарушению циклической делокализации  $\pi$ -электронов, так как электроотрицательный гетероатом действует как ловушка электронов, а электроположительный — как отталкивающий барьер. В то же время, однако, полная  $\pi$ -электронная энергия нейтральных циклов с четным числом атомов и отрицательно заряженных циклов с нечетным числом атомов возрастает ввиду большего притяжения  $\pi$ -электрона к более электроотрицательному гетероатому. Таким образом, увеличение  $\pi$ -электронной энергии в гетероциклических системах, например в пиридине, обусловлено не возрастанием делокализации  $\pi$ -электронов по циклу, а стабилизирующим индуктивным эффектом гетероатома. Кроме того, правило Хюккеля становится здесь непригодным для предсказания замкнутости или незамкнутости электронной оболочки основного состояния. Из-за понижения симметрии циклической  $\pi$ -системы при введении гетероатомов молекулярные орбитали перестают быть двукратно вырожденными; поэтому при любом четном числе  $\pi$ -электронов конфигурация основного состояния имеет замкнутую оболочку (см. стр. 1813).

Сопряженные ненасыщенные гетероциклические соединения можно назвать гетероароматическими, если для них можно вывести соответствующую  $\pi$ -электронную модель из ароматического циклического полиена с помощью теории возмущений без существенного нарушения циклической делокализации  $\pi$ -электронов.

Но что произойдет со свойствами основного состояния циклической  $\pi$ -системы, если заменить одну или несколько  $p_{\pi}$ -орбиталей  $d$ -орбиталями, способными образовать  $\pi$ -связи? Можно ли при этом ожидать необычной стабилизации основного состояния, т. е. ароматичности?

Этот вопрос следует рассматривать как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения. В настоящем обзоре использованы оба подхода. Вначале свойства  $\pi$ -систем, содержащих  $d$ -орбитали, рассматриваются с очень общих и идеализированных позиций на основе теории молекулярных орбиталей в  $\pi$ -электронном приближении Хюккеля (МОХ); предполагается, что читателю известны его принципы<sup>6,7</sup>. Затем, в качестве конкретного примера, с помощью теории МОХ и теоретико-группового анализа с учетом всех валентных электронов исследуются свойства хелатов переходных металлов, где лигандами служат алифатические 1,2-димины.

## II. ПРИМЕРЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ ( $pd$ ) $\pi$ -СИСТЕМ

Химические связи с участием  $d$ -орбиталей могут образоваться только в молекулах, содержащих атомы третьего и более высоких периодов системы Менделеева. В зависимости от того, взята ли  $d$ -орбиталь, участвующая в образовании связи из валентной электронной оболочки (внешняя  $d$ -орбиталь), или из ближайшей по отношению к ней внутренней оболочки (внутренняя  $d$ -орбиталь), делается разграничение между двумя различными типами связей с участием  $d$ -орбиталей; прочность этих связей различна<sup>8-10</sup>. Из расчета атомов по Хартри — Фоку<sup>11</sup> следует, что внешние  $d$ -орбитали слишком велики, а внутренние — слишком малы для образования прочных связей с соседними атомами. Однако размер  $d$ -орбиталей в молекулах сильно зависит от окружающих атомов<sup>10</sup> (см. модели 39 и 40). Поэтому атомные  $d$ -орбитали не являются хорошим приближением для молекулярных  $d$ -орбиталей, так что вопрос о степени участия  $d$ -орбиталей в  $\sigma$ - или  $\pi$ -связях должен решаться отдельно для каждой конкретной молекулы как теоретически, так и экспериментально.

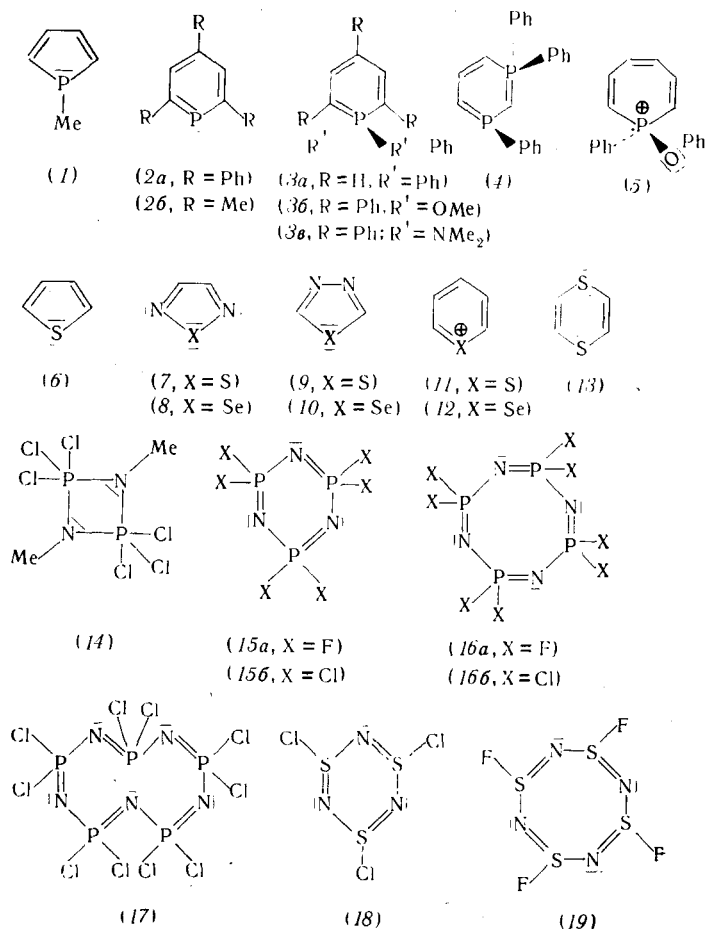
### 1. Циклические ( $pd$ ) $\pi$ -системы с внешними $d$ -орбиталями

Некоторые известные моноциклические сопряженные  $\pi$ -гетеросистемы, содержащие фосфор, серу или селен, которые могут участвовать в  $\pi$ -системе посредством  $p_\pi$ - или внешних  $d_\pi$ -орбиталей, изображены на схеме 1. Для 1-метилфосфола<sup>12</sup> (1) в  $\pi$ -системе можно ограничиться неподделенной  $p_\pi$ -электронной парой<sup>13</sup> и совсем не обязательно учитывать  $d_\pi$ -орбитали. То же самое можно сказать о производных фосфабензола (2a)<sup>14</sup> и (2б)<sup>15</sup>. Но в производных фосфорина (3a)<sup>16</sup>, (3б)<sup>17</sup>, (3в)<sup>18</sup> и (3г)<sup>19</sup>, а также в 1,1,3,3-тетрафенил-1,3-дифосфабензола<sup>20</sup> (4) и 1-фенил-1Н-фосфепин-1-оксиде<sup>21</sup> (5), содержащих тетраэдрические атомы фосфора, циклическое сопряжение может осуществляться только с помощью внешних  $d$ -орбиталей. Характер образующихся при этом связей в рамках теории МОХ исследован Мэзоном<sup>22</sup>.

Роль  $d$ -орбитали серы в  $\pi$ -системе, привлекаемой дополнительно наряду с неподделенной  $p_\pi$ -электронной парой, сильно переоценена в раннем расчете тиофена (6) методом МОХ<sup>23</sup>. Однако более совершенные расчеты показывают, что даже малый вклад  $d_\pi$ -орбиталей существенно влияет на некоторые из рассчитываемых электронных свойств<sup>24-27</sup>.

В принципе этот вывод верен также для триадиазолов (7)<sup>28</sup> и (9)<sup>29</sup>

Схема 1



или селенадиазолов (8)<sup>30</sup> и (10)<sup>31</sup>, свойства которых хорошо изучены экспериментально; однако эти соединения теоретически исследованы лишь в  $\pi$ -электронном приближении методами МОХ<sup>32, 33</sup> или ППП<sup>34</sup> без привлечения *d*-орбиталей.

Еще меньше известно об участии *d*-орбиталей в сопряжении в молекуле 1,4-дигиадиена<sup>24</sup> (13), имеющей неплоскую структуру<sup>35</sup>. В положительно заряженных ионах тиапирилия<sup>36, 37</sup> (11) и селенапирилия<sup>38</sup> (12) участие *d*-орбиталей в  $\pi$ -системе может быть более существенным<sup>27, 39</sup>, чем в других соединениях серы, перечисленных здесь.

Органические ненасыщенные гетероциклические соединения с *d*-орбитальными центрами известны главным образом в виде пяти-, шести- и семичленных моноциклических систем. Однако к типичным неорганическим циклическим системам относятся плоские четырехчленные (14)<sup>40</sup>, шестичленные (15a)<sup>41</sup>, (15b)<sup>42</sup> и (18)<sup>43</sup>, восьмичленные (16a)<sup>44</sup> и почти плоские десятичленные (17)<sup>45</sup> циклы, а также неплоские восьмичленные (16b)<sup>46, 47</sup> и (19)<sup>48</sup>, двенадцатичленные [NP(NCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>6</sub><sup>49</sup> и шестнадцатичленные системы [NP(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>8</sub><sup>50</sup>.

Степень участия *d*-орбиталей в  $\pi$ -системе наряду с  $p_{\pi}$ -орбиталями в тиазилгалогенидах<sup>51, 52</sup> (18 и 19) точно неизвестна. Но она, безусловно, меньше<sup>9</sup>, чем в фосфонитрилгалогенидах, природа связей которых весьма детально изучена Крэгом и др.<sup>53-58</sup>. Нет сомнений, что роль *d* $\pi$ -орбитали тетраэдрического атома фосфора в образовании  $\pi$ -связей значительна, но заключение Крэга о возможности существования циклической делокализованной (*pd*) $\pi$ -системы было поставлено под сомнение Дьюаром и др.<sup>59</sup>, предполагавшими только образование трехцентровых делокализованных связей («островные структуры») без заметной делокализации по циклу. Использование внешних *d*-орбиталей в образовании связей, особенно в неорганических соединениях, приведенных на схеме 1, недавно рассмотрено в обзоре Митчелла<sup>9</sup>.

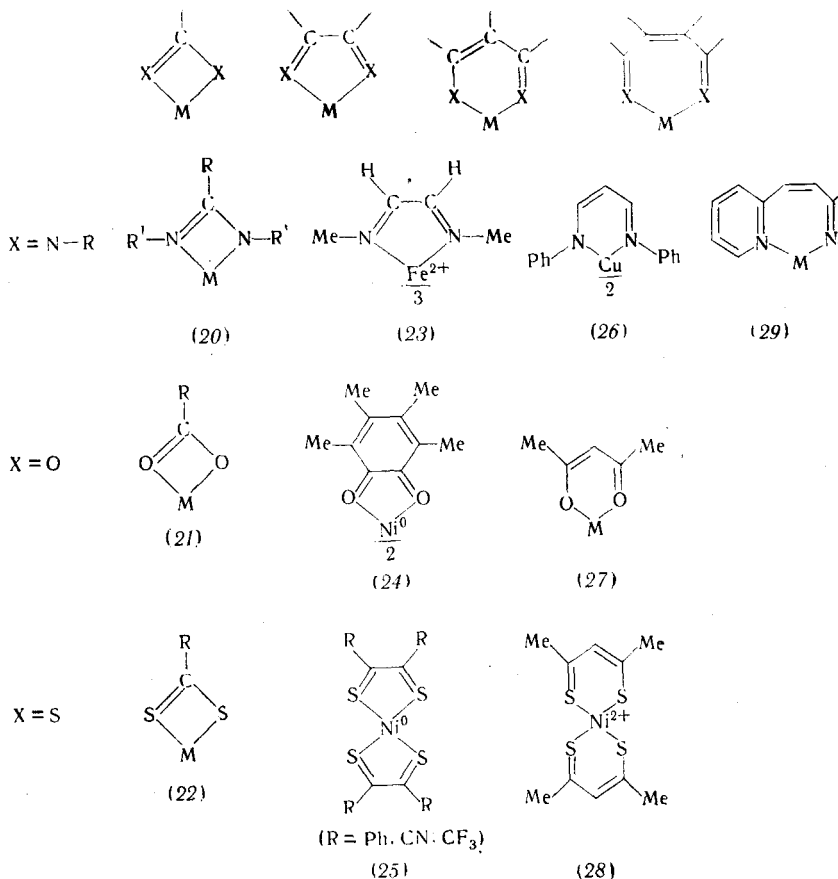
## 2. Циклические (*pd*) $\pi$ -системы с внутренними *d*-орбиталями

Участие внутренних *d*-орбиталей в образовании связей можно наблюдать у переходных металлов третьего и высших периодов. Если атомы или ионы этих металлов координированы гетероатомами лигандов, которые сами соединены сопряженными кратными связями, получают хелатные циклы различных размеров, которые могут образовать циклические (*pd*) $\pi$ -системы. Некоторые примеры таких соединений с различными координирующими гетероатомами представлены на схеме 2.

Четырехчленные кольцевые хелаты не изучались с точки зрения участия *d*-орбиталей в циклическом сопряжении. Амидины, по-видимому, образуют не мономерные хелатные циклы (20), а полимерные комплексы<sup>60</sup>; в литературе указано, что четырехчленные хелатные кольца образуются в хелатах диазоаминобензолникеля (II)<sup>61</sup>, однако без прямого определения структуры. Стерически невыгодное четырехчленное кольцо (21) в солях карбоновых кислот, образованных переходными металлами, также не реализуется; более предпочтительны димерные<sup>62</sup> или полимерные структуры<sup>63</sup>. Образование N,N-диалкилдитиокарбаматными лигандами<sup>64</sup> плоских хелатных циклов (22) с различными ионами переходных металлов [R=N(Et<sub>2</sub>); M=(Ni<sup>2+</sup>)<sup>65</sup>; (Cu<sup>2+</sup>)<sup>66</sup>; (Zn<sup>2+</sup>)<sup>67</sup>] подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Пяти- и шестичленные хелатные кольца с участием переходных металлов найдены в соединениях, которые весьма интенсивно изучаются как теоретически, так и экспериментально. Хелат трис-(глиоксальбис-N-метилимин)железо (II) (23), синтезированный Крумгольцем<sup>68</sup>, в

Схема 2



структурном отношении является простейшим примером многочисленных ярко окрашенных хелатов, содержащих различные 1,2-дииминные лигандные системы, обзор которых был опубликован недавно<sup>69</sup>. Как предполагается, (*pd*)- $\pi$ -связи в этих хелатах столь существенны, что их образованием можно объяснить ароматические<sup>70</sup> или квазиароматические<sup>71, 72</sup> свойства хелатов. Эти типы хелатов будут рассмотрены отдельно в гл. V.

**Бис-дурохион-никель (0)**<sup>73</sup> (24) — один из немногих примеров пятичленных кольцевых хелатов, координированных кислородом. Координация серой ведет к нескольким хелатам переходных металлов типа (25), полученным из дитиокетонных или этилен-1,2-дитиолятов; Шрауцер<sup>74</sup> классифицировал эти хелаты как «координационные соединения с делокализованными основными состояниями»<sup>75, 76</sup>, так как они обнаруживают сильную делокализацию  $\pi$ -электронов с участием  $d_{\pi}$ -орбиталей металла<sup>77</sup>.

**Бис-малоданил-медь (II)**<sup>78</sup> (26) — пример шестичленных кольцевых хелатов, координированных азотом, для которых Дальтроццо<sup>79</sup> показал методами абсорбционной спектроскопии и спектроскопии ЯМР, что циклической делокализации через переходный металл не наблюдается.

**Хелаты ацетилацетонатов**<sup>80</sup> (27) образуют интенсивно изучаемый класс комплексов, к которым исторически впервые было применено

предположение об ароматической стабильности вследствие циклического сопряжения<sup>81, 82</sup>. Муссо и др.<sup>83, 84</sup> показали путем анализа колебательных спектров, что  $\pi$ -связи в хелатных лигандах полностью делокализованы, но нашли, что введение мезитильного заместителя в положение 3 в качестве индикатора диамагнитных кольцевых токов не приводит к диамагнитной анизотропии, сравнимой с наблюдающейся в бензоле. Поэтому они отвергли концепцию циклической делокализации и ароматического характера этих соединений.

*Хелаты дитиоацетилацетонатов* с  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  типа (28) синтезированы лишь недавно<sup>85</sup> и теоретически не изучены.

О свойствах семичленных кольцевых хелатов до сих пор известно очень мало. Хелаты (29) с *цис*-1,2-дипиридилэтиленом в качестве лиганда изучаются группой Э. Байера<sup>86</sup>.

Кроме хелатов, изображенных на схеме 2, возможны также любые комбинации разных координирующих атомов лиганда, т. е. N, O, S в одной молекуле лиганда, а также различные экзоциклические или связующие группы, что ведет к огромному количеству возможных структур. С точки зрения теоретика желательнее, чтобы молекула оставалась возможно меньшей и чтобы изучались только ее важнейшие главные черты; однако для химических приложений, например в аналитической химии, стремятся варьировать структуру молекул таким образом, чтобы изменить некоторые определенные свойства, например растворимость или специфичность некоторых ионов.

В хелатных циклах, координированных через атомы серы, могут участвовать внешние *d*-орбитали серы или внутренние *d*-орбитали центрального атома переходного металла. Поэтому необходимо изучать и свойства циклических *d*-систем, содержащих более одного *d*-орбитального центра.

### III. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИДЕАЛИЗИРОВАННЫХ (*pd*) $\pi$ -СИСТЕМ

#### 1. Описание ковалентных связей в терминах локализованных и делокализованных молекулярных орбиталей

С точки зрения квантовой механики образование ковалентных химических связей в молекуле является следствием перекрывания атомных орбиталей (АО) с центрами на различных атомах, что приводит к одноэлектронным молекулярным орбиталям (МО)<sup>87, 88</sup>; последние можно разделить на связывающие, несвязывающие и разрыхляющие МО, в зависимости от того, больше, равна или меньше их энергия по сравнению с энергией исходных АО. Каждая МО полностью делокализована по всем атомам и различным атомным центрам и может быть занята не более, чем двумя электронами. Волновая функция основного состояния описывается слейтеровским детерминантом из этих делокализованных МО. Таким образом, применение метода МО обязательно приводит к концепции делокализации.

Однако можно, используя известные свойства симметрии молекулы, преобразовать слейтеровский детерминант из делокализованных МО посредством унитарного преобразования в другой слейтеровский детерминант, содержащий набор эквивалентных МО, соответствующих локализованным связям<sup>89, 90</sup>. Это унитарное преобразование не влияет на величину полной электронной энергии основного состояния, но смещает величины орбитальных энергий. Существует бесконечное число возможных унитарных преобразований делокализованных МО, т. е. такое преобразование в эквивалентные МО не единственно, а позволяет интерпре-

тировать данное физическое явление в терминах связей — символа, очень близкого химическому мышлению. Это преобразование в локализованные связи возможно для  $\sigma$ -электронов плоской молекулы, но не для  $\pi$ -электронов, которые остаются делокализованными по остоу  $p$ -орбиталей, имеющих  $\pi$ -симметрию<sup>91</sup>. Следовательно, концепция делокализации связана в большей степени с  $\pi$ -электронной системой, чем с  $\sigma$ -электронами<sup>92</sup>. С делокализацией ассоциируется химически наблюдаемый эффект — сопряжение, т. е. легкость передачи электронных эффектов<sup>93</sup> и сильная молекулярная магнитная анизотропия.

Конкретные МО можно получить многими расчетными методами, основанными на формализме самосогласованного поля, предложенного

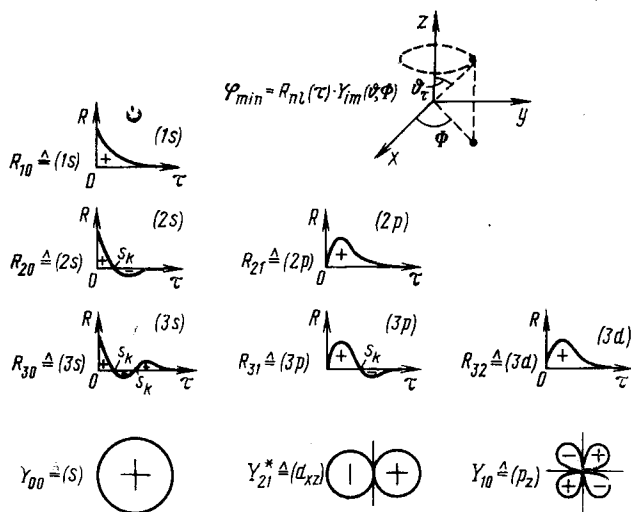


Рис. 1. Качественное графическое изображение волновых функций ( $r$ ,  $\theta$ ,  $\phi$  — сферические координаты,  $n$ ,  $l$ ,  $m$  — квантовые числа,  $\rho_k$  — узлы в радиальных функциях, \* — вещественная линейная комбинация для  $m = \pm 1$ )

Рутаном<sup>94</sup> для решения уравнений Хартри — Фока для молекул; эти методы различаются степенью сложности как с точки зрения полноты и вида исходных атомных волновых функций, так и качеством используемого гамильтониана<sup>95</sup>. Поэтому при расчетах применяется ряд различных приближений: начиная от различных методов неэмпирического расчета *ab initio*<sup>96</sup>, включая полуэмпирические методы для всех валентных электронов с учетом взаимодействия электронов<sup>95, 97, 98</sup> (ППДП<sup>99</sup>, ЧПДП<sup>100</sup>, НПДП<sup>101</sup>) или без его учета («расширенный метод Хюккеля») <sup>102</sup>, и заканчивая  $\pi$ -электронными моделями, где электронное взаимодействие<sup>103, 104</sup> либо учтено (ППП<sup>105, 106</sup>), либо им пренебрегают<sup>6, 7</sup> (МОХ<sup>5</sup>). В этом обзоре подразумевается, что выбор метода МОХ для изучения  $\pi$ -электронов приводит к «теоретическому» исследованию не реальных молекул, а соответствующих моделей, сохраняющих название реальных молекул лишь для удобства. Преимуществом такого подхода является возможность сравнивать свойства большой совокупности молекулярных моделей, родственных со структурной точки зрения. Если затем тщательно проверить наличие какой-либо корреляции между экспериментальными величинами и предсказанием метода МОХ для того же свойства, то можно объяснить и интерпретировать тенденции в поведении отдельных классов соединений.

На рис. 1 качественно изображены водородоподобные волновые функции для одноэлектронных атомов, которые в случае многоэлектронных атомов должны быть заменены, по крайней мере, слейтеровскими<sup>107</sup> аналитическими волновыми функциями  $\varphi_{nlm}$  (1), являющимися приближенными функциями, так как они не содержат узлов в радиальной части  $R_{nl}$ .

$$\varphi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (1)$$

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r^{n-l} e^{-\frac{Z-\sigma}{n} \cdot \frac{r}{a_H}}$$

Обозначения:  $n, l, m$  — квантовые числа,  $r, \vartheta, \varphi$  — сферические координаты,  $N_{nl}$  — нормировочный множитель,  $Z$  — заряд ядра,  $\sigma$  — атомная константа экранирования,  $a_H$  — боровский атомный радиус (0,529 Å).

Эта радиальная часть в общем случае является неизвестной характеристикой атома периодической системы; ее можно найти с помощью различных приближенных вычислительных методов, например, численно по Хартри — Фоку или прямой минимизацией слейтеровских орбитальных экспонент<sup>108</sup>.

Угловая часть  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  волновой функции не зависит от главного квантового числа  $n$ ; такой же вид имеет угловая часть любой атомной волновой функции независимо от степени приближения. Поэтому пространственное распределение и свойства симметрии любой  $s$ -,  $p$ - или  $d$ -орбитали одинаковы для всех атомов таблицы Менделеева и для различных оболочек одного и того же атома.

Для образования химической связи между атомами должны быть выполнены два главных условия. Согласно принципу максимального перекрывания<sup>109</sup>, наиболее прочные связи образуются, когда энергии атомных орбиталей не слишком отличаются друг от друга, а симметрия их такова, что интеграл перекрывания  $S_{AB}$  (2) не равен нулю.

$$S_{AB} = \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau \quad (2)$$

Выполнение второго условия определяется свойствами угловых частей волновых функций, что приводит к классификации межатомных связей по симметрии. Типы образующихся связей различаются по этому признаку следующим образом:  $\sigma$ -связи — описываются волновыми функциями, которые симметричны по отношению к вращению вокруг оси связи;  $\pi$ -связи — описываются волновыми функциями, антисимметричными относительно узловой плоскости, в которой лежит ось связи;  $\delta$ -связи — имеют две взаимно перпендикулярные узловые плоскости, линия пересечения которых образует ось связи; значимость последнего типа связи очень мала.

В табл. 1 приведены численные значения интегралов перекрывания (2) для различных  $(pp)\pi$ -связей при максимальных и минимальных длинах связей, взятых из эмпирических соотношений « $\pi$ -порядок связи по МОХ — длина связи»<sup>110</sup>. Интегралы перекрывания для орбиталей Слейтера<sup>107</sup> и Клементи<sup>108</sup> найдены по таблицам Малликена<sup>111</sup>. Значения интегралов для этих двух типов АО близки между собой и расположены в пределах 0,32—0,14.

Интегралы перекрывания для  $(pd)\pi$ -связей<sup>112</sup>, вычисленные для орбиталей Клементи и для орбиталей Слейтера, приведенные в табл. 2, согласуются между собой несколько хуже, так как правила Слейтера не слишком хороши для  $d$ -орбиталей. Интегралы  $(pd)\pi$ -перекрывания с внешними  $d$ -орбиталями сравнимы по величине с интегралами для



ТАБЛИЦА 1

Значения интегралов  $(pp)$   $\pi$ -перекрывания для орбиталей Слейтера<sup>107</sup> и Клементи<sup>108</sup>

$\pi$ -связь А—В	Орбитали Слейтера				
	$\rho^* \cdot \frac{a_H}{r_{AB}}$	$\tau^*$	мин $r_{AB}$ , Å	$S_{\pi}(r_{мин})$	макс $r_{AB}$ , Å
C(2p) — C(2p)	1,625	0,00	1,29	0,29	1,58
N(2p) — C(2p)	1,788	0,09	1,24	0,26	1,48
O(2p) — C(2p)	1,950	0,17	1,18	0,22	1,43
C(2p) — P(3p)	1,613	0,01	1,60	0,24	1,84
C(2p) — S(3p)	1,729	-0,06	1,57	0,23	1,80
N(2p) — Fe <sup>0</sup> (3p)	3,433	-0,43	1,80	0,02	2,00

$\pi$ -связь А—В	Орбитали Слейтера	Орбитали Клементи			
	$S_{\pi}(r_{макс})$	$\rho^* \cdot \frac{a_H}{r_{AB}}$	$\tau^*$	$S_{\pi}(r_{мин})$	$S_{\pi}(r_{макс})$
C(2p) — C(2p)	0,18	1,5679	0,00	0,32	0,19
N(2p) — C(2p)	0,16	1,7425	0,10	0,27	0,17
O(2p) — C(2p)	0,14	1,8973	0,17	0,25	0,15
C(2p) — P(3p)	0,17	1,5984	-0,02	0,25	0,18
C(2p) — S(3p)	0,15	1,6976	-0,08	0,24	0,16
N(2p) — Fe <sup>0</sup> (3p)	0,01	3,0882	-0,38	0,02	0,01

\* Для слейтеровских орбиталей экспонента  $\xi$  находится по формуле  $\xi = \frac{Z - \sigma}{n}$ . Для того, чтобы воспользоваться таблицами интегралов перекрывания, требуется вычислить для каждой связи между двумя атомами А и В параметры  $\rho$  и  $\tau$ , где  $\xi = \frac{1}{2} (\xi_A + \xi_B)$ ;  $\frac{r_{AB}}{a_H}$ ;  $\tau = \frac{\xi_A - \xi_B}{\xi_A + \xi_B}$ .

$(pp)$   $\pi$ -систем или даже больше их, тогда как интегралы  $(pd)$   $\pi$ -перекрывания для внутренних  $d$ -орбиталей малы, но ими ни в коем случае нельзя пренебрегать<sup>8</sup>. Использование внутренних  $d$ -орбиталей ионов переходных металлов приводит к неопределенности при установлении констант экранирования, обсуждаемой ниже (см. стр. 1814).

Графические изображения пространственных распределений АО, наводимые из вида квадрата угловой части волновой функции с учетом знака этой угловой части, хорошо известны<sup>6, 93</sup>.

В последующем обсуждении оси декартовых координат атома, имеющего  $d$ -орбитали, всегда будут направлены, по возможности, на ближайшие атомы, непосредственно связанные с ним. Таким образом, при октаэдрической симметрии для образования  $\pi$ -связей типа  $(pp)\pi$ ,  $(pd)\pi$  и  $(dd)\pi$  пригодны только  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -,  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбитали. В плоской молекуле, лежащей в плоскости  $xy$ , только  $p_z$ -,  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбитали способны образовать  $\pi$ -связи. Прочие орбитали могут образовать лишь  $\sigma$ -связи; их можно получить как из делокализованных  $\sigma$ -АО, так и из локализованных гибридных АО. В  $\pi$ -электронном приближении для делокализованной  $\pi$ -системы этими  $\sigma$ -связями пренебрегают.

## 2. Критерий ароматичности по МОХ в циклических $(pp)$ $\pi$ -системах

Сравнение различных свойств модели МОХ для линейных и моноциклических сопряженных  $(pp)$   $\pi$ -систем дает возможность определить численные значения для верхних или нижних границ, с теоретической

ТАБЛИЦА 2

Значения интегралов (*pd*)  $\pi$ -перекрывания для орбиталей Слейтера<sup>107</sup> и Клемента<sup>108</sup>

$\pi$ -связь А—В	Орбитали Слейтера						Орбитали Клемента			
	$\frac{aH}{\rho^* r_{AB}}$	$\tau^*$	мин. $r_{AB}, \text{Å}$	$S_{\pi} (r_{\text{мин}})$	макс. $r_{AB}, \text{Å}$	$S_{\pi} (r_{\text{макс}})$	$\frac{aH}{\rho^* r_{AB}}$	$\tau^*$	$S_{\pi} (r_{\text{мин}})$	$S_{\pi} (r_{\text{макс}})$
Внешние <i>d</i> -орбитали										
C(2 <i>p</i> )—P(3 <i>d</i> )	1,354	0,20	1,60	0,41	1,84	0,33	1,0491	0,54	0,27	0,27
C(2 <i>p</i> )—S(3 <i>d</i> )	1,463	0,11	1,57	0,41	1,80	0,34	1,1857	0,32	0,45	0,40
N(2 <i>p</i> )—P(3 <i>d</i> )	1,517	0,29	1,45	0,40	1,65	0,35	1,1936	0,61	0,26	0,25
N(2 <i>p</i> )—S(3 <i>d</i> )	1,625	0,20	1,50	0,38	1,70	0,30	1,3603	0,42	0,27	0,25
Внутренние <i>d</i> -орбитали										
N(2 <i>p</i> )—Fe <sup>3+</sup> (3 <i>d</i> )	2,075	−0,09	1,80	0,13	2,00	0,07				
N(2 <i>p</i> )—F <sup>2+</sup> (3 <i>d</i> )	2,017	−0,03	1,80	0,14	2,00	0,10				
N(2 <i>p</i> )—Fe <sup>0</sup> (3 <i>d</i> )	2,017	−0,03	1,80	0,14	2,00	0,10	2,8218	−0,32	0,030	0,015
N <sup>+</sup> (2 <i>p</i> )—Fe <sup>−</sup> ( <i>d</i> <sup>2</sup> <i>sp</i> <sup>3</sup> )	1,987	0,07	1,80	0,16	2,00	0,11				
N(2 <i>p</i> )—Ni <sup>0</sup> (3 <i>d</i> )	2,233	−0,13	1,80	0,09	2,00	0,05	3,0467	−0,38	0,021	0,010
N <sup>+</sup> (2 <i>p</i> )—Ni <sup>−</sup> ( <i>dsp</i> <sup>2</sup> )	2,204	−0,04	1,80	0,10	2,00	0,07				

\* См. примечание к табл. 1.

точки зрения разделяющих типично ароматические и типично олефиновые свойства циклических  $\pi$ -систем<sup>113</sup>. Наиболее важные из них сведены в (3).

Циклический полиен «ароматичен», если: Величины для бензола

$$\begin{array}{ll}
 \text{(а) } |\Delta\varepsilon| > 0,0 \beta & |\Delta\varepsilon| = 2,0 \beta \\
 \text{(б) } E_{\pi}^b/N > 1,273 \beta & E_{\pi}^b/N = 1,333 \beta \\
 \text{(в) } DE_{\text{цикл}} > 0,727 \beta & DE_{\text{цикл}} = 1,012 \beta \\
 \text{(г) } L_{\mu}^{\text{мин}} > 2,00 \beta & L_{\mu}^{\text{мин}} = 2,536 \beta
 \end{array} \quad (3)$$

Обозначения и определения, использованные здесь, объяснены в табл. 3.

Условие (3а) обеспечивает замкнутость электронной оболочки основного состояния; выполнение условий (3б) и (3в) необходимо для ароматической термодинамической стабильности основного состояния  $\pi$ -систем, различающихся числом и топологической согласованностью  $p_{\pi}$ -орбиталей, а также числом  $\pi$ -электронов. Условие (3г) необходимо для обеспечения специфически малой (ароматической) реакционной способности.

Однако наличие особого свойства «ароматичности» можно еще лучше охарактеризовать аналогичными величинами, найденными для стандартного ароматического соединения — бензола; они также приведены в (3) для сравнения.

Удельная энергия  $\pi$ -связи  $E_{\pi}^b/N$ , энергия циклической делокализации  $DE_{\text{цикл}}$  и минимальная энергия локализации  $L_{\mu}^{\text{мин}}$  являются функциями числа  $p_{\pi}$ -орбиталей  $N$  и числа  $\pi$ -электронов  $n$  и принимают наибольшие значения лишь для некоторых чисел  $\pi$ -электронов. Эти функции позволяют хорошо различать между собой олефиновый и ароматический характер соединений и лучше приспособлены для сравнения различных  $\pi$ -систем, чем такие, часто применяемые характеристики, как энергии  $\pi$ -связи на один  $\pi$ -электрон  $E_{\pi}^b/n$ , возрастающая с ростом  $N$  при постоянном  $n$  и убывающая с ростом  $n$  при постоянном  $N$ <sup>113</sup>, энергия дело-

Обозначения и определения теории МОХ<sup>6,7,113</sup>

1. Обозначения	
$N$	число атомных $p_\pi$ -орбиталей
$n$	число $\pi$ -электронов
$b_j$	число заполнения $j$ -й $\pi$ -МО
$\alpha_\mu = \alpha$	эмпирический параметр — кулоновский интеграл $p_\pi$ -АО на атоме $\mu$ ,
$\beta_{\mu\nu} = \beta$	эмпирический параметр — резонансный интеграл для связи между атомами $\mu$ и $\nu$
$R_N$	циклическая система, образованная из $N$ перекрывающихся $p_\pi$ -АО
$K_N$	линейная система из $N$ $p_\pi$ -АО
2. Определения	
$\epsilon_i = \alpha + x_j\beta$	энергия орбитали МОХ
$ \Delta\epsilon $	разность орбитальных энергий верхней занятой и нижней вакантной МО
$E_\pi^{\text{общ}} = \sum_{j=1}^N b_j \epsilon_j = n\alpha + \sum_{j=1}^N b_j x_j \beta$	полная $\pi$ -электронная энергия
$E_\pi^b = E_\pi^{\text{общ}} - n\alpha = \sum_{j=1}^N b_j x_j \beta$	энергия $\pi$ -связей
$E_\pi^b/N$	удельная энергия $\pi$ -связи
$DE = E_\pi^b - k \cdot 2\beta$	энергия делокализации; $k$ — максимальное число двойных связей в одной структуре Кекуле
$DE/N$	удельная энергия делокализации
$L_\mu = E_N^b(R_N) - E^b(K-1)$	энергия локализации
$p_{\mu\nu} = \sum_{j=1}^N b_j c_{j\mu} c_{j\nu}$	порядок $\pi$ -связи
$j_\mu$	коэффициент ЛКАО МО
$F_\mu = \sqrt{3} - \sum p_{\mu\nu}$	индекс свободной валентности
$q_\mu = \sum_{j=1}^N b_j c_j^2$	электронная плотность
$\pi_{\mu\mu} = \frac{\partial q_\mu}{\partial \alpha_\mu}$	атомная самополяризуемость

кализации<sup>6</sup>  $DE$ , возрастающая вместе с  $N$ <sup>113</sup>, и удельная энергия делокализации<sup>114</sup>  $DE/N$ , не позволяющая сделать ясного различия между олефиновым и ароматическим характером.

3. Особенности замены  $p_\pi$ -орбиталей  $d_\pi$ -орбиталями

В этом разделе не делается различия между внутренними и внешними  $d$ -орбиталями; для простоты принимается, что  $d$ -орбитальный центр характеризуется той же величиной  $\alpha$ , что и другие  $p_\pi$ -орбитали плоской  $\pi$ -системы, и что величина  $\beta$  для  $(pd)$   $\pi$ -связи та же, что и для  $(pp)$   $\pi$ -связи со стандартной длиной.

А. Линейные  $(pd)\pi$ -системы

Если  $d_\pi$ -орбиталь ( $d_{xz}$  или  $d_{yz}$ ) расположена между двумя  $p_z$ -орбиталями так, чтобы ее  $\pi$ -перекрывание было максимальным (30), то имеются следующие отличия от  $\pi$ -системы, построенной только из  $p$ -орбиталей (31):

а. Так как ориентация  $d_\pi$ -орбитали в пространстве определяется фиксированной плоскостью,  $(pd)\pi$ -связи должны быть линейными, тогда как в  $(pp)\pi$ -системе из трех  $p$ -орбиталей с параллельными осями угол между связями может быть произвольным без изменения значений

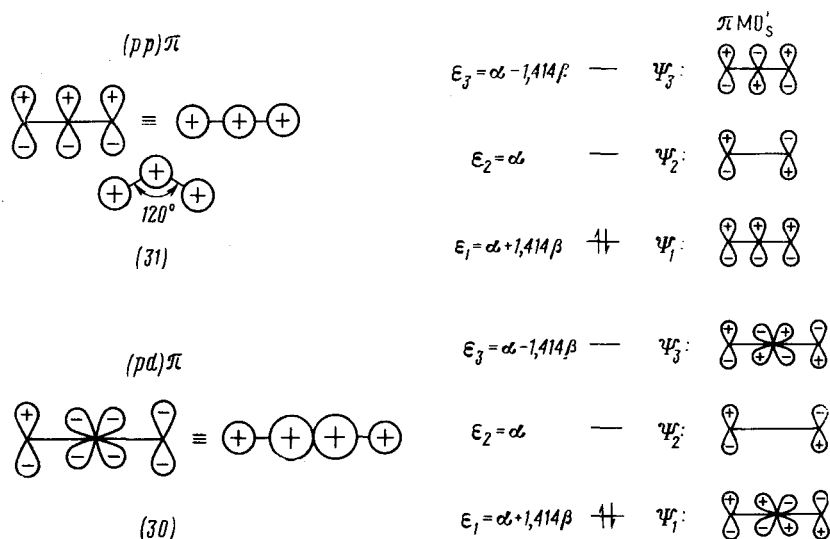


Рис. 2. Энергии и вид МО  $(pp)\pi$ - и  $(pd)\pi$ -систем.

интегралов  $\pi$ -перекрывания, если только молекула остается плоской (обычно он равен  $120^\circ$ ) при этом, конечно, пренебрегают  $\sigma$ -остовом.

б.  $d_\pi$ -Орбиталь имеет вторую узловую плоскость, перпендикулярную плоскости молекулы. Поэтому для положительного перекрывания одна  $p$ -орбиталь должна изменить знак, что приводит к связывающей  $\pi$ -МО, которая имеет дополнительную узловую плоскость, перпендикулярную плоскости молекулы. Однако распределение  $\pi$ -электрона, описываемое квадратом волновой функции, остается при этом неизменным и свойства МО, характеризующие сопряжение, не меняются.

в. Наличие второй узловой плоскости у  $d$ -орбитали делает возможным образование дополнительной  $\pi$ -связи (32), перпендикулярной к плоскости молекулы  $xy$ <sup>115</sup>, так, что оси двух  $p$ -орбиталей расположены под прямым углом друг к другу.

Сопоставление результатов расчета методом МОХ<sup>7</sup> линейной  $(pd)\pi$ -системы (30) и аллильной  $(pp)\pi$ -системы (31) (рис. 2) приводит к следующим выводам.

В пределах приближений, указанных выше, линейная  $(pd)\pi$ -система отличается от линейной  $(pp)\pi$ -системы только симметрией МО, которые меняют знак при отражении относительно центра с  $d$ -орбиталью. Орбитальные энергии, общая  $\pi$ -электронная энергия, общие  $\pi$ -электронные числа заполнения в обоих случаях одинаковы, так что для любого четного числа  $\pi$ -электронов возможна конфигурация с замкнутой оболоч-

кой. Случай  $(pd)$ -связи (32) не отличается от  $(pp)$ -связи даже симметрией  $\pi$ -МО. Единственной особенностью линейных  $(pd)$ - $\pi$ -систем является их ориентация в одной фиксированной плоскости, обусловленная наличием  $d$ -орбитали, образующей с  $\sigma$ -связями угол  $180^\circ$  (30) или  $90^\circ$  (32).

Если  $d$ -орбитали расположены так, что максимальное перекрытие невозможно, интеграл перекрытия (2) умножается на  $\cos y$  (30) или  $\cos 2y$  (32), где  $y$  — угол отклонения (см. рис. 3). Поэтому случай (32) более чувствителен к угловым отклонениям.

### Б. Циклические $(pd)$ - $\pi$ -системы

При замене одной из  $p$ -орбиталей в циклической  $\pi$ -системе  $d_\pi$ -орбиталью могут возникнуть два граничных случая, различающихся ориентацией  $d$ -орбитали — радиальной или тангенциальной.

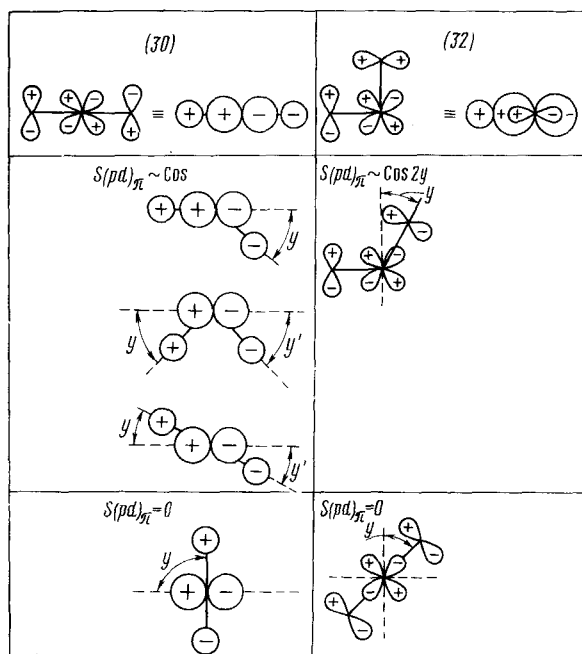
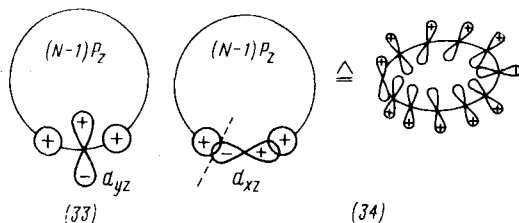


Рис. 3. Изменение  $(pd)$ - $\pi$ -перекрытия в зависимости от угла отклонения.

Радиально ориентированная  $d$ -орбиталь обладает той же симметрией, что и  $p$ -орбиталь, бывшая на ее месте (33). Поэтому свойства этой циклической  $(pd)$ - $\pi$ -системы в основном те же, что и  $\pi$ -системы, которая содержит только  $p$ -орбитали, за исключением эффекта уменьшения перекрытия с радиальной  $d$ -орбиталью, зависящего от размера цикла; этим эффектом мы временно пренебрегаем. Рассчитанные по методу МОХ энергии орбиталей такой идеализированной хюккелевской  $(pd)$ - $\pi$ -системы можно записать для циклов разного размера в аналитической форме (4)

$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2j\pi}{N}, \quad j = 1, 2 \dots N \quad (4)$$

Если  $d_{\pi}$ -орбиталь ориентирована тангенциально, все МО  $\pi$ -системы содержат дополнительный узел, обусловленный симметрией тангенциальной  $d$ -орбитали. Однако, поскольку этот дополнительный узел не локализован в определенном положении, получается делокализованная (*pd*)  $\pi$ -система с теми же свойствами, что и мебиусова система (34), которую можно получить постепенно поворачивая оси всех  $p$ -орбиталей  $\pi$ -системы на малый угол в одном и том же направлении <sup>116</sup>.



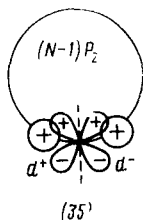
Энергии орбиталей по МОХ идеализированной мебиусовой (*pd*)  $\pi$ -системы (9) можно записать в аналитическом виде (5).

$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{(2j+1)\pi}{N}, \quad j=0, 1, 2 \dots N-1 \quad (5)$$

Для  $d$ -орбитального центра возможны оба типа (*dp*) $\pi$ -связи; вероятность их образования в общем случае различна из-за разницы в (*pd*) $\pi$ -перекрывании, которое зависит от структуры цикла. Если  $\pi$ -связи могут быть в равной мере образованы радиальными и тангенциальными  $d$ -орбиталями, лучше всего использовать ортогональную линейную комбинацию обеих  $d$ -орбиталей (6),

$$d^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{yz} + d_{xz}); \quad d^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{yz} - d_{xz}) \quad (6)$$

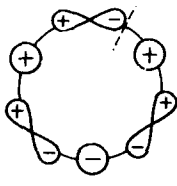
что эквивалентно повороту  $d$ -орбиталей вокруг оси  $z$  на угол  $45^\circ$  (35).



Образующиеся при этом связи отличаются от связей в циклической сопряженной  $\pi$ -системе тем, что перекрывание между двумя ортогональными  $d$ -орбиталями (6) равно нулю; однако такая система связей соответствует ( $N+1$ )-звенным линейным полиеновым цепочкам, энергии орбиталей которых определяются <sup>117</sup> выражением (7).

$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{N+1}; \quad j=1, 2 \dots N \quad (7)$$

Замена нескольких  $p$ -орбиталей циклической  $\pi$ -системы  $d$ -орбиталями только в случае тангенциальной ориентации  $d_{\pi}$ -орбиталей приводит к следующим принципиально новым системам: если каждая  $p$ -орбиталь через одну в четном цикле заменяется тангенциальной  $d$ -орбиталью, то получается система (36), рассмотренная Крэггом <sup>53-57</sup> при исследовании



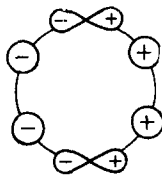
(36)

(*pd*) $\pi$ -связи в фосфонитрилгалогенидах (15—17); идеализированные энергетические уровни МОХ в этой системе, а также для нечетных циклов можно записать<sup>54</sup> в виде (8),

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \frac{\sin 2j\pi}{N}; j=0, 1 \dots N-1 \quad (8)$$

Будем называть систему (36) крѳговой (*pd*) $\pi$ -системой, так как оригинальная номенклатура Крѳга<sup>55</sup> [гомоморфные и гетероморфные (*pd*) $\pi$ -системы] применима не ко всем случаям (*pd*) $\pi$ -связи, рассматриваемым здесь.

Если заменить тангенциальными  $d_{\pi}$ -орбиталями лишь ( $N/2-1$ ) или ( $N/2+1$ )  $p$ -орбиталей  $N$ -членного цикла, получатся идеализированные системы типа (37),

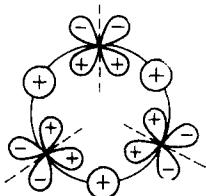


(37)

соответствующие соединениям (4) или (13); выражение (9) для их орбитальных энергий получено Мэзоном<sup>22</sup>.

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \sin \frac{(2j+1)\pi}{N}; j=0, 1 \dots N-1 \quad (9)$$

Если истинная молекулярная геометрия крѳговой (36) или мѳзоновской (37) плоской (*pd*) $\pi$ -системы такова, что допустимо участие обеих  $d_{\pi}$ -орбиталей, связи можно снова описать ортогональной линейной комбинацией (6), что ведет к разрыву циклического сопряжения на  $d$ -орбитальных центрах (38).



(38)

При этом могут образоваться независимые системы связей типа связей в линейных полиенах, названные Дьюаром<sup>56</sup> островными связями<sup>58</sup>; величины энергий их орбиталей по МОХ получаются из (7).

#### 4. Свойства циклических ( $pd$ ) $\pi$ -систем в приближении МОХ

##### А. Энергии орбиталей и оптимальные $\pi$ -электронные числа заполнения

Выражения (4), (5), (7), (8) и (9) позволяют легко вывести в рамках МОХ все свойства циклов различного размера, зависящие от энергии орбиталей. На рис. 4 изображены для сравнения схемы уровней энергии МО различных ( $pd$ )  $\pi$ -систем, найденные методом Хюккеля.

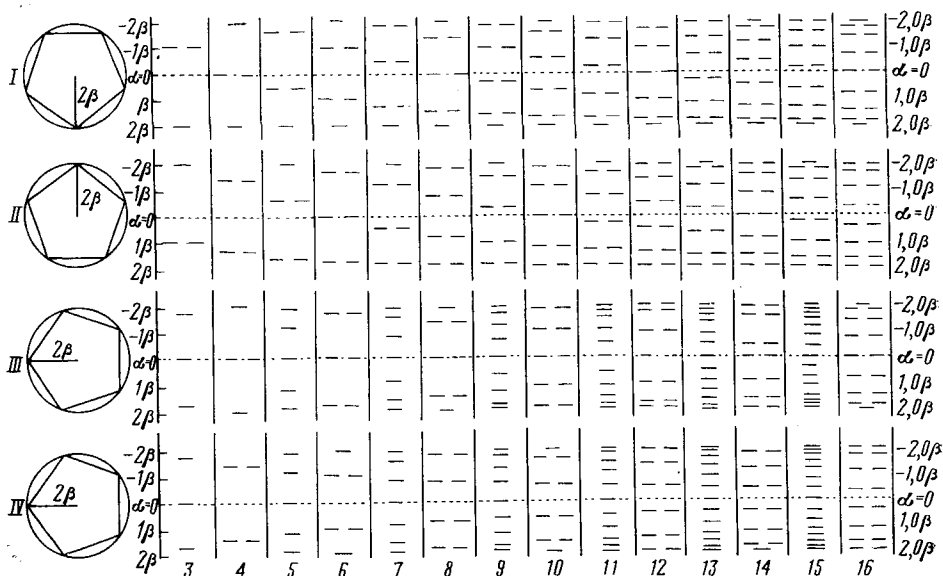


Рис. 4. Энергии орбиталей по МОХ различных типов циклических ( $pd$ )  $\pi$ -систем с различным  $N$ : I — хюккелевские системы (4), радиальные  $d$ -АО; II — мебиусовы системы (5), одна тангенциальная  $d$ -АО; III — системы Крзга (8),  $N/2$  тангенциальных  $d$ -АО; IV — системы Мэсона (9),  $N/2 \pm 1$  тангенциальных  $d$ -АО.

Как и в случае хюккелевских  $\pi$ -систем, этим формулам<sup>118</sup> для энергии можно придать удобный мнемонический вид, основанный на свойствах косинуса и синуса, связанных с окружностью.

**Хюккелевские системы**<sup>118</sup> (4). Опишем окружность радиуса  $2\beta$  вокруг точки  $\alpha$  и впишем в окружность правильный многоугольник, соответствующий нашей циклической  $\pi$ -системе, так, чтобы одна из вершин являлась самой нижней точкой многоугольника. Проекция вершин на любую прямую линию, параллельную прямой, соединяющей центр окружности с самой нижней вершиной, дают численные значения орбитальных энергий в единицах  $\beta$ .

**Мебиусовы системы** (5). Многоугольник вписан в окружность так, что одна из его сторон всегда находится в самом нижнем положении.

**Системы Крзга** (8). Одна из вершин многоугольника должна иметь то же значение проекции, что и центр окружности, соответствующий величине  $\alpha$ .

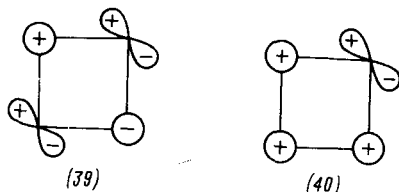
**Системы Мэсона** (9). Одна из сторон многоугольника всегда должна быть параллельна линии, на которую происходит проектирование.



Из рис. 4 видно, что хюккелевские ( $pd$ )  $\pi$ -системы (4) имеют одну невырожденную самую низкую (по энергии) связывающую МО; остальные связывающие или несвязывающие МО двукратно вырождены. Принцип заполнения «Aufbau» приводит к конфигурациям с замкнутой оболочкой лишь для систем с  $(4m+2)$   $\pi$ -электронами, как того и требует правило Хюккеля<sup>5</sup>.

В ( $pd$ ) $\pi$ -системах Мебиуса (5) все связывающие и несвязывающие МО двукратно вырождены. Поэтому конфигурация с замкнутой оболочкой может иметь место лишь для  $(4m)$  $\pi$ -электронов.

В четных ( $pd$ ) $\pi$ -системах Крэга (8) проявляются либо свойства хюккелевских  $\pi$ -систем, если взаимное расположение  $N/2$  тангенциальных  $d$ -орбиталей и  $N/2$   $p$ -орбиталей возможно без узлов, как, например, на схеме (39), либо свойства  $\pi$ -системы Мебиуса, если при любом расположении орбиталей имеется хотя бы одна узловая плоскость (36). То же самое, в принципе, верно для четных  $\pi$ -систем Мэзона (9), как видно из сопоставления схем (37) и (40) и рис. 4.



Для нечетных ( $pd$ )  $\pi$ -систем Крэга и Мэзона формулы (8) и (9) приводят к одинаковому результату; все МО невырождены, причем всегда так же, как и в нечетных линейных полиенах, имеется несвязывающая МО. Поэтому для любого четного числа  $\pi$ -электронов в системах Крэга и Мэзона следует ожидать конфигурации с замкнутой оболочкой.

### Б. Критерии стабильности основного состояния

Графики удельных энергий  $\pi$ -связи  $E_{\pi^0}/N$  для различных типов ( $pd$ )  $\pi$ -систем (рис. 5) наглядно показывают различия в их стабильности.

Для хюккелевских  $\pi$ -систем ( $I$ ) трехчленный цикл имеет наибольшую удельную энергию  $\pi$ -связи при числе  $\pi$ -электронов, равном двум, а пяти-, шести- и семичленные циклы — при шести  $\pi$ -электронах и т. д., в соответствии с правилом Хюккеля; величины удельных энергий  $\pi$ -связи уменьшаются с увеличением размера цикла. Минимумы удельной энергии наблюдаются для четырехчленного цикла с четырьмя  $\pi$ -электронами, для восьмичленного цикла с восемью  $\pi$ -электронами и т. д. Однако эти величины возрастают с увеличением размера цикла. В обоих случаях удельные энергии  $\pi$ -связи стремятся к одинаковому пределу — 1,273  $\beta$ .

В мебиусовых  $\pi$ -системах  $II$ , состоящих из трех-, четырех- или из пятичленных циклов величины  $E_{\pi^0}/N$  максимальные для четырех  $\pi$ -электронов, а в случае семи-, восьми- и девятичленных циклов — для восьми  $\pi$ -электронов и т. д. — и также уменьшаются при увеличении размера цикла. Минимальные значения удельной энергии наблюдаются здесь для  $(4m+2)$ -членных циклов с соответствующим числом  $\pi$ -электронов, т. е. по тенденции к устойчивости мебиусовы системы полностью обратны хюккелевским.

В ( $pd$ )  $\pi$ -системах Крэга  $III$  все значения удельной энергии делокализации лежат ниже линии, разграничивающей ароматические и олефиновые системы. Системы Крэга с нечетным числом членов более пред-

почтительны, чем с четным; последние соответствуют неустойчивым типам хюккелевских или мебиусовых систем. Таким образом, в ( $pd$ )  $\pi$ -системах Крэга нет цикла, основное состояние которого характеризуется особой устойчивостью и который мог бы быть назван ароматическим. Этот вывод противоположен заключениям Крэга<sup>53-58</sup>, основанным на величинах энергии делокализации, отнесенной к числу  $\pi$ -электронов. Однако оба подхода показывают, что стабильность систем возрастает с увеличением размеров цикла, как видно в случае линейных полиеновых систем  $V$ , и что она, за исключением четырех- и шестичленных циклов, выше, чем в соответствующих линейных  $\pi$ -системах.

( $pd$ )  $\pi$ -Системы Мэсона  $IV$  наиболее выгодны с энергетической точки зрения. Только для циклов с нечетным числом членов, аналогичных системам Крэга, величины удельных энергий  $\pi$ -связи ниже ароматического предела. Для четных циклов оказываются более выгодными хюккелевские или мебиусовые  $\pi$ -системы.

Случай  $(N+1)$ -звенных полиеновых цепей, в которых использована линейная комбинация двух  $d$ -орбиталей (6), можно исследовать, исходя из графика удельной энергии  $\pi$ -связи в линейных полиенах (рис. 5), сдвинув его на единицу влево. Таким образом, по тенденции к устойчивости они аналогичны  $\pi$ -системам Крэга, но численные значения их энергии несколько меньше, и при этом типе связи также нельзя ожидать специфической ароматической стабилизации.

Энергии циклической делокализации, порядки  $\pi$ -связей и индексы реакционной способности, например, энергии локализации или индексы свободной валентности, в различных ( $pd$ )  $\pi$ -системах качественно ведут себя также, как и значения удельной энергии связи (рис. 5). Поэтому эти величины не дают дополнительной информации.

Результаты исследования идеализированных циклических ( $pd$ )  $\pi$ -систем в рамках  $\pi$ -электронного метода Хюккеля можно подытожить следующим образом. Для циклических  $\pi$ -систем, содержащих  $d$ -орбитали, с четным числом членов надо рассматривать лишь два основных типа  $\pi$ -систем. Если можно расположить атомные орбитали, обладающие  $\pi$ -симметрией, так, чтобы между двумя соседними атомами не происходило изменения знака, то система аналогична хюккелевской  $\pi$ -системе и ароматична при  $(4m+2)$   $\pi$ -электронах. Если на схеме получается из-

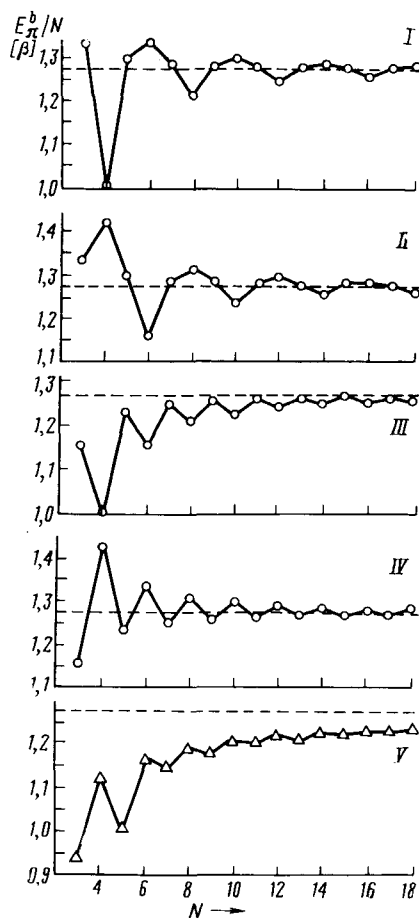


Рис. 5. Зависимость  $E_{\pi}^b/N$  по МОХ для идеализированных типов циклических ( $pd$ )  $\pi$ -систем от размеров цикла  $N$  для оптимального числа  $\pi$ -электронного заполнения (обозначения, как на рис. 4;  $V$  — линейная  $\pi$ -система).

менение знака между соседними атомами, то система аналогична мексиканской  $\pi$ -системе и ароматична при  $4m$   $\pi$ -электронах. Для  $(pd)$   $\pi$ -систем с нечетным числом членов существует дополнительная возможность, которая приводит к конфигурации с замкнутой оболочкой для любого четного числа  $\pi$ -электронов, но не обладающей ароматической стабильностью.

#### IV. ПОПРАВКИ К ИДЕАЛИЗИРОВАННОЙ $(pd)$ $\pi$ -МОДЕЛИ МОХ

##### 1. Отклонения от оптимального $(pd)$ $\pi$ -перекрывания, обусловленные геометрией многоугольников

Замена  $p$ -орбитали циклического полиена  $d$ -орбиталью с радиальной или тангенциальной ориентацией приводит к отклонению перекрывания  $d_{\pi}$ -орбитали с соседней  $p_{\pi}$ -орбиталью от оптимального значения, причем интеграл перекрывания пропорционален косинусу угла, равного разности валентных углов в линейной структуре, наиболее благоприятной для перекрывания и в правильном многоугольнике.

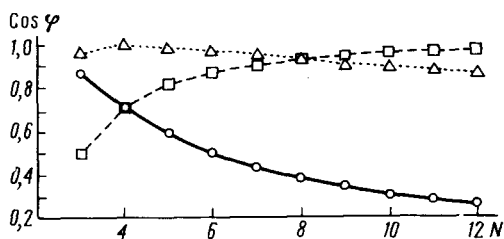


Рис. 6. График зависимости косинуса угла отклонения от размеров правильного многоугольника.

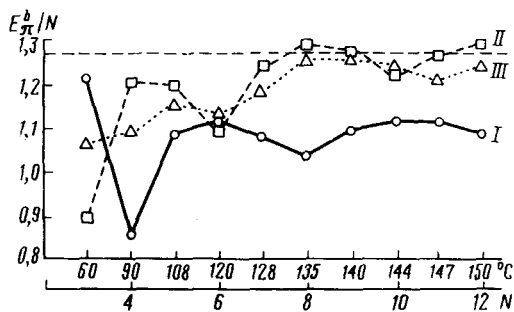


Рис. 7. Удельные энергии  $\pi$ -связи  $E^b_{\pi}/N$ , исправленные на отклонение от оптимального  $(pd)$   $\pi$ -перекрывания: I — хюккелевские системы (радиальные  $d$ -АО); II — мексиканские системы (тангенциальные  $d$ -АО); III —  $(N+1)$ -звенная линейная модель  $(pd)$   $\pi$ -полиеновой цепи (без циклического сопряжения).

Как видно из рис. 6, при радиальной ориентации  $d$ -орбиталей следует ожидать сильного уменьшения интегралов  $(pd)$   $\pi$ -перекрывания с увеличением размеров многоугольника, тогда как тангенциальная ориентация становится выгоднее для больших циклов. Интегралы  $(pd)$   $\pi$ -перекрывания с линейными комбинациями (6), которые представляют собой орбитали, ориентированные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, меняются мало, лишь немного уменьшаясь с увеличением размера цикла. Однако для реальных соединений лишь до  $N \approx 9$  существенно учитывать геометрию правильных многоугольников. Наиболее важные значения валентных углов лежат вблизи  $90^\circ$  или  $120^\circ$ .

В расчетах МОХ по методу Хюккеля изменения, возникающие вследствие отклонений от максимального  $(pd)$   $\pi$ -перекрывания, можно учесть с помощью теории возмущений<sup>119</sup> без непосредственного решения векового уравнения. Как обычно, предполагается, что хюккелевский параметр связи  $\beta_{\mu\nu}$  пропорционален интегралу перекрывания для соответствующей связи<sup>6,7</sup>. Тогда в нашем случае изменение  $\beta_{\mu\nu}$  определяется косинусом угла отклонения  $\gamma$  (10); возникающее при этом изменение энер-

гии  $\pi$ -связи в первом порядке теории возмущений вычисляется по формуле (11).

$$\delta\beta_{\mu\nu} = \cos \gamma - 1 \quad (10)$$

$$\delta E_{\pi}^b = 2 p_{\mu\nu} \delta\beta_{\mu\nu} \quad (11)$$

На рис. 7 представлен график удельных энергий  $\pi$ -связи, уточненных описанным выше способом в зависимости от размера многоугольника  $N$ . Этот рисунок существенно отличается от рис. 5. Практически все системы, содержащие один  $d$ -орбитальный центр, расположены ниже «предела ароматичности»; исключения составляют мебиусовы восьми- и двенадцатичленные циклы, аналоги которых среди химических соединений неизвестны (фосфонитрильные соединения (16а) и (16б) представляют собой примеры сравнительно невыгодных систем хюккелевского типа, что следует уже при исследовании идеализированных систем).

Если обратиться к наиболее общим случаям, то для моноциклических пятичленных систем с одним  $d$ -орбитальным центром мебиусова система должна быть энергетически более выгодна, чем модель  $(N+1)$ -звенной полиеновой цепи, а для моноциклических шестичленных соединений эта последняя более выгодна, чем хюккелевская модель; однако обе модели шестичленных циклических соединений дают более низкие величины удельной энергии  $\pi$ -связи, чем пяти- или семичленные циклические системы.

## 2. Влияние гетероатомов

Влияние гетероатомов на  $\pi$ -систему в теории МОХ может быть учтено посредством изменения двух параметров — атомного кулоновского интеграла  $\alpha$  и резонансного интеграла  $\beta$ , что можно сделать в рамках теории возмущений<sup>6, 7</sup>. Поскольку изменение  $\beta$  обусловлено изменением интеграла перекрытия, его можно сочетать с поправкой на реальную геометрию молекулы. В общем случае изменение интеграла  $\alpha$  на  $\delta\alpha_{\mu}$  соответствует понижению симметрии, ведущему к расщеплению вырожденных энергетических уровней молекулярных орбиталей. Соответствующее изменение энергии  $\pi$ -связи во втором порядке<sup>117</sup> теории возмущений дается выражением (12).

$$\delta E_{\pi}^b = (q_{\mu} - 1) \delta\alpha_{\mu} + \frac{\pi_{\mu\mu}}{2\beta} \delta\alpha_{\mu}^2 \quad (12)$$

Для четного циклического полиена (относящегося к альтернантным углеводородам)  $q_{\mu} = 1$  на каждом атоме. Поэтому, согласно (12), введение гетероатома всегда приводит к увеличению энергии  $\pi$ -связи. В то же время, однако, энергия циклической делокализации, представляющая собой разность энергий  $\pi$ -связи циклического и соответствующего линейного полиена, будет уменьшаться, так как максимальная атомная самополяризуемость линейной полиеновой цепи всегда выше, чем в соответствующем циклическом полиене<sup>120</sup>.

Для заряженных циклов с нечетным числом членов изменение энергии  $\pi$ -связи определяется главным образом большим членом первого порядка из (12). Однако влияние электроотрицательного гетероатома в строгательно заряженном кольце такого типа тоже приведет к увеличению удельной энергии  $\pi$ -связи с одновременным уменьшением энергии делокализации по циклу; иными словами, введение сильно электроотрицательного гетероатома в циклический полиен никогда не может привести к увеличению ароматического характера соединения.

## V. ПРЕДСКАЗАНИЯ ДЛЯ ( $pd\pi$ -СИСТЕМ С ВНУТРЕННИМИ $d$ -ОРБИТАЛЯМИ

В комплексах переходных металлов на размеры внутренних  $d$ -орбиталей, которые определяются для слейтеровских орбиталей константой экранирования, может сильно влиять природа связи с координированными атомами. Как показал Клементи<sup>108</sup>, константа экранирования зависит не только от квантовых чисел  $n$  и  $l$ , заряда ядра и числа экранирующих электронов (как предполагается в правилах Слейтера), но и от общего числа электронов (т. е. от числа электронов, не относящихся к рассматриваемой оболочке), и в случае валентных электронов — от общего углового момента и спиновой мультиплетности атома.

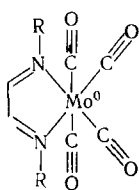
В октаэдрическом комплексе образование  $\pi$ -связи ведет при  $d^2sp^3$ -гибридизации к увеличению числа электронов в группе  $d$ -орбиталей и к увеличению числа электронов на следующей внешней оболочке, что можно учесть с помощью правил Слейтера. Так как возможно, что  $\pi$ -координированные электроны могут не полностью принадлежать иону переходного металла, а более точные таблицы Клементи<sup>108</sup> относятся только к нейтральным атомам, то эффекты образования  $\pi$ -связей можно оценить лишь с использованием правил Слейтера.

Из табл. 2 видно, что константа экранирования при образовании  $\pi$ -связи возрастает; это приводит к увеличению размера  $d$ -орбитали, что отражается на величине интеграла перекрывания связи  $N(2p_\pi)$ — $Fe(3d_\pi)$ , меняющимся в интервале 0,16—0,11. Эту грубую оценку можно улучшить лишь посредством точных расчетов.

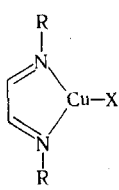
### 1. Хелаты 1,2-дииминов с переходными металлами

Для циклических хелатов переходных металлов типа (23), содержащих 1,2-дииминные лиганды, в  $\pi$ -электронной модели следует отдельно рассматривать три известных, структурно различных типа комплексов — А, В и С.

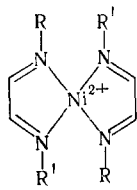
Тип А содержит только одно хелатное кольцо и образуется в молибден (О)-карбонильных хелатах<sup>121</sup> (41) или в хелатах меди<sup>122</sup> (I) (42); те и другие синтезированы и изучены с экспериментальной и теоретической точек зрения Бокком и Том-Диком<sup>121, 123</sup>. Тип В, содержащий два хелатных кольца с плоской конфигурацией квадрата, можно наблюдать в хелатах 1,2-дииминов<sup>124, 125</sup> (43). Однако рентгеноструктурный анализ никель-глиоксима<sup>126</sup> показал, что кристаллы этого соединения не обладают идеальной  $D_{2h}$ -симметрией из-за контактов с атомами соседних молекул.



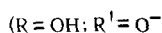
Тип А (41)



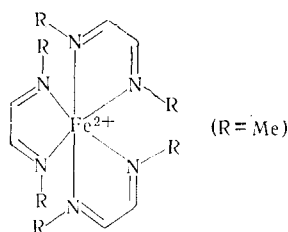
(42)



(43) Тип В



Тип С (три хелатных кольца в октаэдрической конфигурации) наблюдается в комплексе железа (II) (23) Крумгольца<sup>68</sup>.



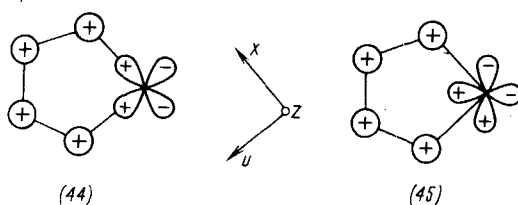
Тип С: (23)

## 2. Природа связи

При точном расчете хелатов переходных металлов следовало бы учитывать все орбитали, включая орбитали валентной оболочки, имеющие необходимую симметрию для образования  $\sigma$ - или  $\pi$ -связей. В приближенных методах рассматриваются только валентные электроны<sup>127</sup>. Обычно природа связи в хелатах переходных металлов, подобных (41), (42) или (43), описывается дативной моделью, в которой рассматривается только взаимодействие между высшими занятыми  $d$ -орбиталями металла и вакантными разрыхляющими МО лиганда<sup>69, 121, 123</sup>, являющимися  $\pi$ -орбиталями. Если расширить эту схему и рассматривать взаимодействие со всеми связывающими и разрыхляющими  $\pi$ -МО и  $d$ -орбиталями с  $\pi$ -симметрией, то получится  $\pi$ -электронная модель, используемая здесь.

Геометрия октаэдрических и плоских квадратных хелатов переходных металлов имеет следующую характерную особенность: углы между  $\sigma$ -связями металла, найденные экспериментально, всегда очень близки к  $90^\circ$ . Поэтому можно не принимать во внимание уменьшение интегралов перекрывания при радиальной или тангенциальной ориентации  $d$ -орбиталей в зависимости от размера многоугольника (см. рис. 6) и считать геометрическую структуру  $d$ -орбитального центра неизменной.

В хелатных кольцах типа А (41) и (42), принадлежащих к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ ,  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ - и  $p_z$ -орбитали металла могут участвовать в образовании  $\pi$ -связи, если оси координат ориентированы так, как показано на схеме (44).



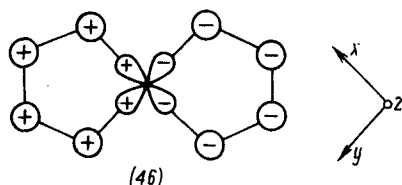
Однако, если предположить, что  $p_z$ -орбиталь участвует главным образом в формировании  $\sigma$ -связи с аксиальной карбонильной группой посредством гибридных  $d^2sp^3$ -орбиталей, надо рассматривать лишь две  $d_\pi$ -орбитали.  $\pi$ -Связи с металлом образуются путем перекрывания орбиталей неподеленных пар азота и двух  $d^2sp^3$ -АО металла. Последние могут ориентироваться в направлении  $\sigma$ -связей, как в (44), или в направлении, показанном на схеме (45) и соответствующем линейной комбинации обеих  $d$ -орбиталей (6).

Предположение о том, что угол между  $\sigma$ -связями металла равен  $90^\circ$ , делает схемы (44) и (45) эквивалентными. Модель (44) предпочтительнее, если строить  $\pi$ -МО из индивидуальных АО. Интеграл (pd) $\pi$ -перекрывания не меняется, и модель предсказывает нарушение циклического

сопряжения на атоме металла. Образующаяся шестичленная  $\pi$ -система типа линейного полиена содержит восемь  $\pi$ -электронов, т. е. два электрона занимают разрыхляющую МО.

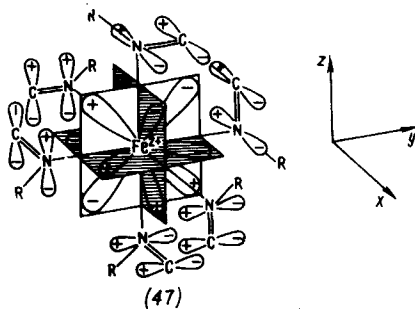
Моделью (45) можно пользоваться для описания взаимодействия двух  $d_{\pi}$ -орбиталей с четырьмя  $\pi$ -МО лиганда, но интеграл  $(pd)\pi$ -перекрывания надо тогда умножить на  $\cos 45^\circ$ . В результате тоже получаются шесть  $\pi$ -МО, занятых восемью  $\pi$ -электронами. Для полноты картины, кроме рассматриваемых взаимодействий с  $\pi$ -системами лигандов следует учитывать также взаимодействия, возникающие в  $\sigma$ -системе.

В хелатных системах (43) типа В с симметрией  $D_{2h}$  возможно полное сопряжение с участием двух  $d$ -орбиталей, ведущее к десятичной хюккелевской  $\pi$ -системе (46), которая образуется в результате перемены знаков у  $\pi$ -орбиталей в одном из циклов, что не приводит к изменению абсолютных значений интегралов  $(pd)\pi$ -перекрывания. Однако эта десятичная хюккелевская  $(pd)\pi$ -система, которая при десяти  $\pi$ -электронах была бы ароматической, содержит двенадцать  $\pi$ -электронов. Два дополнительных  $\pi$ -электрона на разрыхляющей МО уменьшают ее общую стабильность, так что высокой удельной энергии  $\pi$ -связи также нельзя ожидать, хотя циклическая делокализация и возможна. Согласно идеализированной  $\pi$ -модели (рис. 4), нижняя разрыхляющая МО должна быть вырождена; однако, на самом деле, эти два дополнительных  $\pi$ -электрона попадают на невырожденную МО, так как в системе (46) с  $D_{2h}$ -симметрией возможно лишь случайное вырождение. (Из десяти МО три принадлежат к классу симметрии  $B_{2g}$ , три — к  $B_{3g}$ , причем МО этих классов содержат  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$   $3d$ -орбитали; кроме того, две МО принадлежат к  $B_{1u}$  и могут образовывать  $\pi$ -связи с  $p_z$ -орбиталью металла, если она принимается во внимание, и две последние МО относятся к классу  $A_u$  и локализованы только на лигандах, без участия в них орбиталей металла, имеющих  $\pi$ -симметрию).



Более сложный расчет никель-глиоксима был выполнен Ингрэхемом<sup>128</sup>; однако он не проводил анализа заселенности<sup>129</sup>, который мог бы показать степень участия  $d$ -орбиталей.

В октаэдрических хелатных системах типа С с симметрией  $D_3$  (23) при учете трех  $d_{\pi}$ -орбиталей ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ ) образуется циклическая делокализованная  $\pi$ -система, охватывающая все три хелатных кольца, как показано на схеме (47).



Далее необходимо использовать возможность образования  $\pi$ -связи с  $d$ -орбиталями, ориентированной в плоскости, перпендикулярной к плоскости цикла (стр. 1805). В результате получается единая циклическая сопряженная  $\pi$ -система, охватывающая пятнадцать АО  $\pi$ -симметрии. Эта система является системой мебиусова типа. Она обладала бы ароматическим характером, если бы содержала шестнадцать  $\pi$ -электронов; но и в этом случае два дополнительных электрона расположены на разрыхляющей МО, которая из-за симметрии  $D_3$  не вырождена. Поэтому не следует ожидать, что такая система будет иметь характерную для ароматических систем стабильность. Три  $p$ -орбитали металла ( $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ ) имеют нужную симметрию, подходящую для образования трех независимых  $\pi$ -систем с пятичленными циклами (одно хелатное кольцо на каждую  $p$ -орбиталь), но в то же время эти орбитали направлены непосредственно в сторону координирующих лигандов, что приводит к образованию прочной  $\sigma$ -связи.

### 3. Сравнение хелатных колец различных размеров

$\pi$ -Электронную модель можно использовать для предсказания относительной стабильности хелатных циклов различного размера, например систем, расположенных в одном ряду на схеме 2 (для одного и того же типа координирующей группы и иона переходного металла; предполагается, что последний способен предоставить шесть  $\pi$ -электронов, занимающих три  $d$ -орбитали). Для хелатного кольца любого размера можно получить структуры типы А, В и С, обладающие соответственно симметрией  $C_{2v}$ ,  $D_{2h}$  и  $D_3$ . Тип А всегда преимущественно образует систему, аналогичную системе линейного  $(N+1)$ -звенного полиена, для которой практически отсутствует циклическая делокализация. Тип В образует циклическую сопряженную хюккелевскую  $\pi$ -систему, тип С — мебиусову  $\pi$ -систему. Во всех типах хелатов дополнительно занята крайняя перо одна разрыхляющая МО. Это не так плохо, как кажется, ибо в гетерозамещенных соединениях энергетическая щель между связывающими и разрыхляющими МО не так велика, как, например, в ненасыщенных углеводородах, и, во всяком случае, уменьшается с увеличением размера кольца. Поэтому в  $\pi$ -электронном приближении стабильность основного состояния определяется как структурой МО образующейся основной  $\pi$ -системы, так и (в меньшей степени)  $\pi$ -электронным числом заполнения.

В четырехчленных хелатных циклах и шестичленных циклах типа В образуются хюккелевские  $\pi$ -системы соответственно с 8 и 12 МО, отвечающие неблагоприятному хюккелевскому ( $pd$ ) $\pi$ -типу ( $4m$ ).

Для четырехчленных хелатных циклов типа С образуются мебиусовы ( $pd$ ) $\pi$ -системы с двенадцатью МО, на которых следует разместить восемнадцать  $\pi$ -электронов, часть из которых занимают три разрыхляющие МО, тогда как шестичленный хелатный цикл типа С, система Мэзона, содержит восемнадцать МО и двадцать четыре  $\pi$ -электрона, т. е. в этой системе заполнены две разрыхляющие МО.

Поэтому можно предсказать, что системы, состоящие из четырех- или шестичленных хелатных циклов типа В или С, будут менее стабильны, чем соответствующие им пятичленные хелатные системы.

Для систем, состоящих из семичленных циклов, лишь четырнадцатичленная хюккелевская ( $pd$ ) $\pi$ -система с шестнадцатью  $\pi$ -электронами, относящаяся к типу В, должна быть стабильной.

В 21-членной системе Мебиуса, относящейся к типу С, содержится 24  $\pi$ -электрона (2 разрыхляющие МО заполнены).



Стабильность хелатов типа А, не обнаруживающих делокализации по циклу, должна возрастать с увеличением размера кольца хелата.

\* \* \*

В большинстве циклических ( $pd$ ) $\pi$ -систем, которые могут образоваться при участии внешних или внутренних  $d$ -орбиталей, циклическая делокализация через  $d$ -орбитальный центр возможна, и приводит к увеличению стабильности. Однако сама по себе ( $pd$ ) $\pi$ -система ни в одном случае не приводит к исключительной стабилизации основного состояния, которую можно классифицировать как ароматическую.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *D. Lloyd*, Carbocyclic Non-Benzenoid Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1966.
2. *A. J. Jones*, Rev. Pure and Appl. Chem. (Melbourne), 18, 253 (1968).
3. *G. M. Baker*, Aromaticity and Aromatic Character, Cambridge University Press, Cambridge, 1969, стр. 36.
4. *J. P. Snyder*, Nonbenzenoid Aromatics, Chap. I, Academic Press, N. Y., 1969.
5. *E. Hückel*, Ztschr. Physik, 70, 204 (1931); 72, 310 (1931); 76, 628 (1932); Ztschr. Elektrochem., 43, 752 (1937).
6. *A. Streitwieser*, мл., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, J. Wiley and Sons, N. Y., 1961.
7. *E. Heilbronner*, *H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd 1—3, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968, 1970.
8. *D. P. Craig*, *A. Maccoll*, *R. S. Nyholm*, *R. S. Orgel*, *L. E. Sutton*, J. Chem. Soc., 1954, 332.
9. *K. A. R. Mitchell*, Chem. Rev., 69, 157 (1969).
10. *C. A. Coulson*, Nature, 221, 1106 (1969).
11. *E. Clementi*, *D. L. Raimondi*, *W. P. Reinhardt*, IBM Res. RJ-431, 1962.
12. *L. D. Quin*, *J. G. Bryson*, *C. G. Moreland*, J. Am. Chem. Soc., 91, 3308 (1969).
13. *D. A. Brown*, J. Chem. Soc., 1962, 929.
14. *G. Märkl*, Angew. Chem., 78, 907 (1966).
15. *J. C. J. Bart*, *J. J. Daly*, Angew. Chem., 80, 843 (1968).
16. *G. Märkl*, Там же, 75, 669 (1963).
17. *J. J. Daly*, *G. Märkl*, Chem. Commun., 1969, 1057.
18. *U. Thewalt*, Angew. Chem., 81, 783 (1969).
19. *U. Thewalt*, *C. E. Bugg*, *A. Hettche*, Там же, 82, 933 (1970).
20. *G. Märkl*, Naturforsch., 18b, 1136 (1963); Angew. Chem., 77, 1109 (1965).
21. *G. Märkl*, *H. Schubert*, Tetrahedron Letters, 1970, 1273.
22. *S. F. Mason*, Nature, 205, 495 (1965).
23. *H. C. Longuet-Higgins*, Trans. Faraday Soc., 45, 173 (1949).
24. *D. S. Sappenfield*, *M. Kreevoy*, Tetrahedron, 19, Suppl. 2, 158 (1963).
25. *M. J. Bielefeld*, *D. D. Fitts*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4804 (1966).
26. *D. T. Clark*, Tetrahedron, 24, 2663 (1968).
27. *A. Julg*, *M. Bonnet*, *Y. Ozias*, Theoret. chim. acta, 17, 49 (1970).
28. *V. Dobyms*, *L. Pierce*, J. Am. Chem. Soc., 85, 3553 (1963).
29. *B. Bak*, *L. Nygaard*, *G. J. Pedersen*, *J. Rastrup-Andersen*, J. Mol. Spectr., 19, 283 (1966).
30. *G. L. Blackman*, *R. D. Brown*, *F. R. Burden*, *J. E. Kent*, Chem. Phys. Letters, 1, 379 (1967).
31. *D. M. Levine*, *W. D. Krugh*, *L. P. Gold*, J. Mol. Spectr., 30, 459 (1969).
32. *R. Zahradník*, *J. Koutecký*, Coll. Czech. Chem. Commun., 26, 156 (1961).
33. *N. K. Ray*, *P. T. Narasimhan*, Theoret. chim. acta, 5, 401 (1966).
34. *P. Markov*, *P. N. Skancke*, Acta chem. Scand., 22, 2051 (1968).
35. *P. A. Howell*, *R. M. Curtis*, *W. N. Lipscomb*, Acta Cryst., 7, 498 (1954).
36. *I. Degani*, *R. Fochi*, *C. Vincenzi*, Tetrahedron Letters, 1963, 1167.
37. *E. Molanaar*, *J. Strating*, Там же, 1965, 2941.
38. *I. Degani*, *R. Fochi*, *C. Vincenzi*, Gazz., 94, 203 (1964).
39. *J. Fabian*, *A. Mehthorn*, *R. Zahradník*, Theoret. chim. acta, 12, 247 (1968).
40. *H. Hess*, *D. Forst*, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 342, 240 (1966).
41. *M. W. Dougill*, J. Chem. Soc., 1963, 3211.
42. *A. Wilson*, *D. F. Carroll*, Там же, 1960, 2548.
43. *G. A. Wieggers*, *A. Vos*, Proc. Chem. Soc., 1962, 387.
44. *H. D. McGeachin*, *F. R. Tromans*, J. Chem. Soc., 1961, 4777.

45. A. W. Schlueter, R. A. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2051 (1966).
46. R. Hazekamp, T. Migchelsen, A. Vos, *Acta Cryst.*, **15**, 539 (1962).
47. A. J. Wagner, A. Vos, J. L. de Boer, T. Wichertjes, Там же, **16A**, 39 (1963).
48. G. A. Wieggers, A. Vos, Там же, **14**, 552 (1961); **16**, 152 (1963).
49. A. J. Wagner, A. Vos, *Rec. trav. chim.*, **84**, 603 (1965).
50. N. L. Paddock, J. Trotter, S. H. Whitlow, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2227.
51. O. Glemser, *Angew. Chem.*, **75**, 697 (1963).
52. N. L. Paddock, *Quart. Rev.*, **18**, 168 (1964).
53. D. P. Craig, в сб.: *Chem. Soc. Spec. Publ. No. 12, Bristol Symposium, London, 1958*, стр. 343.
54. D. P. Craig, N. L. Paddock, *Nature*, **181**, 1052 (1958).
55. D. P. Craig, *J. Chem. Soc.*, 1959, 997.
56. D. P. Craig, M. L. Heffernan, R. Mason, N. L. Paddock, Там же, 1961, 1376.
57. D. P. Craig, N. L. Paddock, Там же, 1962, 4118.
58. D. P. Craig, K. A. R. Mitchell, Там же, 1965, 4682.
59. M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead, Там же, 1960, 2423.
60. W. Bradley, I. Wright, Там же, 1956, 640.
61. I. P. Dwyer, D. P. Mellor, *J. Am. chem. Soc.*, **63**, 81 (1941).
62. G. A. Barclay, C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc.*, 1961, 5244.
63. G. A. Barclay, C. H. L. Kennard, Там же, 1961, 3289.
64. G. D. Thorn, R. A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier Monographs, Amsterdam, 1962.
65. M. Bonamico, G. Dessy, C. Mariani, A. Vaciago, L. Zambonelli, *Acta Cryst.*, **19**, 619 (1965).
66. M. Bonamico, G. Dessy, A. Mugnoli, A. Vaciago, L. Zambonelli, **19**, 886 (1965).
67. M. Bonamico, G. Dessy, A. Mugnoli, A. Vaciago, L. Zambonelli, **19**, 898 (1965).
68. P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2163 (1953).
69. P. Krumholz, Iron (II) Diimine and Related Compounds. В сб.: *Structure and Bonding*, Springer, Berlin — Heidelberg — New York, 1971, vol. 9, p. 139.
70. P. E. Figgins, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 820 (1960).
71. E. Bauer, *Angew. Chem.*, **73**, 533 (1961).
72. E. Bauer, H. Fiedler, K.-L. Hock, D. Otterbach, G. Schenk, W. Voelter, Там же, **76**, 76 (1964).
73. G. N. Schrauzer, *Adv. Organometal. Chem.*, **2**, 17 (1964).
74. G. N. Schrauzer, *Acc. of Chem. Res.*, **2**, 72 (1969).
75. G. N. Schrauzer, *Transition Metal Chem.*, **4**, 299 (1968).
76. J. A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.*, **10**, 49 (1968).
77. G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1483 (1965).
78. G. Häfelinger, *Dissertation, Univ. Tübingen*, 1965.
79. E. Daltrozzo, K. Feldmann, *Angew. Chem.*, **79**, 153 (1967); *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 1140 (1969).
80. J. P. Fackler, мл., *Progr. Inorg. Chem.*, **7**, 374 (1966).
81. J. W. Armit, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 127, 1604 (1925).
82. M. Calvin, K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2003 (1945).
83. M. Kuhr, H. Musso, *Angew. Chem.*, **81**, 150 (1969).
84. B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr, H. Musso, Там же, **83**, 239 (1971).
85. C. G. Barraclough, R. L. Martin, I. M. Stewart, *Austral. J. Chem.*, **22**, 891 (1969).
86. E. G. Witte, *Dissertation, Univ. Tübingen*.
87. J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 668 (1929).
88. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **3**, 375 (1935).
89. J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A198**, 1, 14 (1949).
90. J. A. Pople, *Quart. Rev.*, **11**, 273 (1957).
91. W. Kutzelnigg, G. del Re, G. Berthier;  $\sigma$ - and  $\pi$ -electrons in Theoretical Organic Chemistry. В сб.: *Topics in Current Chemistry*, Vol. 22, Springer, Berlin — Heidelberg — New York, 1971.
92. O. Sinanoglu, K. B. Wiberg, *Sigma Molecular Orbital Theory*, Yale University Press, New Haven and London 1970, стр. 211.
93. C. A. Coulson, *Valence*, Oxford University Press, London 1961, стр. 241.
94. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
95. G. Klopman, B. O'Leary, *All-Valence Electrons SCF Calculations of Large Organic Molecules*. В сб.: *Topics in Current Chemistry*, Vol. 15, Springer, Berlin — Heidelberg — New York 1970, стр. 445.
96. W. G. Richards, J. A. Horsley, *Ab initio Molecular Orbital Calculations for Chemists*, Oxford University Press, Oxford, 1971.
97. J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, N. Y., 1970.
98. J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965).
99. J. A. Pople, G. A. Segal, Там же, **44**, 3289 (1966).

100. J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, Там же, 47, 2026 (1967).
101. M. J. S. Dewar, G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., 89, 3089 (1967).
102. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
103. L. Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, W. A. Benjamin, N. Y., 1966.
104. M. Klessinger, Mehrelektronenmodelle der organischen Chemie. В сб.: Topics in Current Chemistry, Vol. 9, Springer, Berlin — Heidelberg — New York 1968, стр. 400.
105. R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys., 21, 466, 767 (1953).
106. J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953).
107. J. C. Slater, Phys. Rev., 36, 87 (1930).
108. E. Clementi, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys., 38, 2686 (1963).
109. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 72, 4493 (1950).
110. G. Häfelinger, Tetrahedron, 26, 2469 (1970); 27, 1635 (1971); Chem. Ber., 103, 2902, 2922, 2941 (1970).
111. R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949).
112. H. H. Jaffé, Там же, 21, 258 (1953).
113. G. Häfelinger, Tetrahedron Letters, 1971, 541; Tetrahedron, 27, 4609 (1971).
114. R. Zahradnik, Angew. Chem., 77, 1097 (1965).
115. A. J. Ashe, Tetrahedron Letters, 1968, 359.
116. E. Heilbronner, Там же, 1964, 1923.
117. C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc., A164, 383 (1938).
118. A. A. Frost, B. Musulin, J. Chem. Phys., 21, 572 (1953).
119. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A191, 39 (1947); A193, 447 (1948).
120. E. Heilbronner, H. Straub, HMO-Huckel Molecular Orbitals, Springer, Berlin — Heidelberg — New York, 1966.
121. H. Bock, H. tom Dieck, Chem. Ber., 100, 228 (1967).
122. H. tom Dieck, I. W. Renk, Там же, 104, 92 (1971).
123. H. tom Dieck, I. W. Renk, Там же, 104, 110 (1971).
124. L. A. Tschugaeff, J. prakt. Chem., 75, 153 (1907).
125. P. Pfeiffer, E. Buchholz, Там же, 124, 133 (1930).
126. M. Calieri, G. Ferras, D. Viterbo, Acta Cryst., 22, 468 (1967).
127. C. J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, N. Y., 1962.
128. L. I. Ingraham, Acta Chem. Scand., 20, 283 (1966).
129. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1833, 1841 (1955).

Кафедра органической химии  
Тюбингенского университета,  
Тюбинген, ФРГ