

УДК 541.6 : 547.1'118

**О КОНЦЕПЦИИ ВАКАНТНЫХ *d*-ОРБИТАЛЕЙ
И О ПРИЧИНАХ РАЗЛИЧИЙ В СВОЙСТВАХ
СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ФОСФОРА**

Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Л. М. Эштейн

В обзоре сопоставлены неэмпирические расчеты аналогичных соединений азота и фосфора. Сопоставление показало, что наличие вакантных *d*-орбиталей в валентной оболочке элементов III периода не может служить действительной причиной различий в свойствах соединений азота и фосфора и что эти различия определяются, в конечном счете, различиями в эффективных размерах валентных *s*- и *p*-орбиталей этих элементов.

Библиография — 47 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1316
II. Атомы азота и фосфора и их валентные состояния	1316
III. Неэмпирические расчеты аналогичных соединений азота и фосфора	1324

I. ВВЕДЕНИЕ

Этот обзор посвящен обсуждению вопроса, какие именно из свойств атомов азота и фосфора определяют основные различия в свойствах соединений этих элементов. Изложение начинается с краткого рассмотрения свойств изолированных атомов азота и фосфора и их валентных состояний. Рассмотрение проводится под таким углом зрения, который необходим для понимания дальнейшей аргументации.

II. АТОМЫ АЗОТА И ФОСФОРА И ИХ ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Свойства атомов азота и фосфора определяются их положением в таблице Менделеева. Как известно, строение таблицы Менделеева стало понятным после создания квантовой механики, когда была решена задача атома водорода. Оказалось, что для электрона в атоме водорода возможен не непрерывный, как в классике, а дискретный ряд состояний, энергия которых E_n определяется главным квантовым числом n

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Кроме энергии, состояние электрона характеризуется его моментом, величина которого определяется орбитальным квантовым числом l

$$M^2 = \hbar^2 l(l+1); \quad l = 0, 1, 2 \dots$$

Значение момента в состояниях с определенной энергией ограничено:

$$l \leq n - 1.$$

Состояния с нулевым моментом количества движения $l=0$ называются *s*-состояниями, состояния, соответствующие $l=1$, — *p*-состояниями, $l=2$ — *d*-состояниями и т. д. Если

исключить s -состояния, когда момент равен 0, то состояния различаются по направлению момента, которое определяется магнитным квантовым числом m :

$$M_z = \hbar m; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

На рис. 1 приведена схема возможных состояний электрона в атоме водорода. Возбужденные уровни водорода вырождены, т. е. одному и тому же значению энергии соответствует целый набор различных состояний. Причем уровни энергии вырождены не только по направлению, но и по величине момента, т. е. энергии s -, p - и d -состояний одинаковы.

Если бы электроны не взаимодействовали, то совершенно такая же картина возможных состояний электронов сохранялась бы в многоэлектронном атоме и можно было бы определять строение любого атома, заполняя поочередно эти состояния с учетом принципа Паули. В действительности электроны отталкиваются друг от друга. И, скажем, $2s$ -электрон лития не только притягивается к ядру, но и отталкивается внутренними $1s$ -электронами (рис. 2), суммарное действие которых можно описать как экранировку ядра — уменьшение действительного заряда ядра до некоторого «эффективного» заряда. Условия экранировки зависят от характера электронного облака. Плотность электронного облака в s -состояниях максимальна в области ядра, что относится

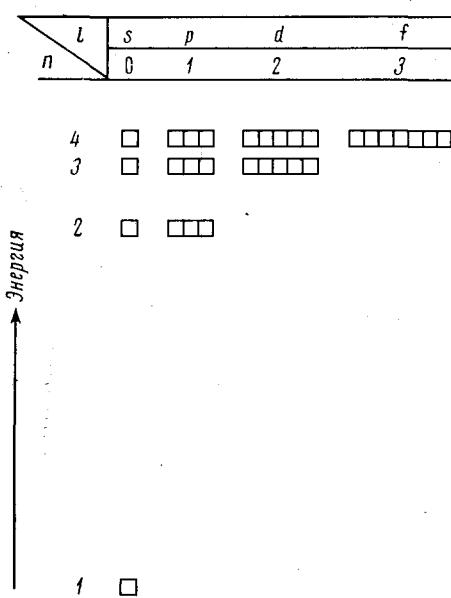


Рис. 1. Схема возможных состояний электрона в атоме водорода

Рис. 2. Атом Li. Радиусы окружностей соответствуют максимальным радиальным плотностям $1s$ - и $2s$ -электронов¹

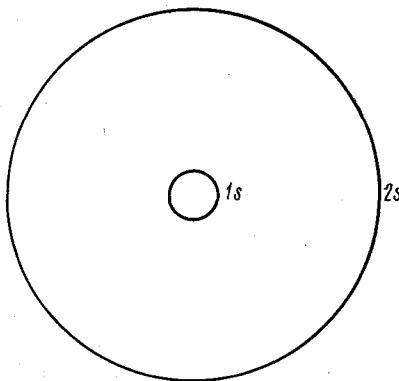


Рис. 1

Рис. 2

не только к $1s$ -состоянию, но и к $2s$ - и $3s$ -состояниям (рис. 3а). В p -состояниях плотность электронного облака в ядре равна нулю (рис. 3б); в d -состояниях плотность электронного облака в ядре тоже равна нулю и нарастает очень медленно (рис. 3в). Соответственно экранировка ядра другими электронами гораздо больше для d -электрона, чем для p -электрона, а для этого последнего заметнее, чем для s -электрона. В результате вырождение по моменту снимается: энергии s -, p - и d -электронов уже неодинаковы. На рис. 4 приведена схема расположения возможных состояний электрона в многоэлектронном атоме.

Атомы азота и фосфора находятся в V группе, во II и III периодах. Посмотрим, как определяются их свойства этим положением. Начнем с такого определяющего для химии свойства, как потенциал ионизации (рис. 5).

Из рис. 2 видно, что валентный электрон лития далеко от ядра, поэтому ядро хорошо заэкранировано $1s$ -электронами, и потенциал ионизации очень мал. В атоме бериллия возросший заряд ядра экранируется не полностью, и потенциал ионизации возрастает. В атоме бора, хотя заряд ядра опять возраст, но добавочный электрон попадает уже на p -орбиталь, экранировка для него заметнее, в результате потенциал

ионизации меньше, чем у бериллия. В углероде добавочный электрон попадает на следующую пустую p -орбиталь, и возрастание заряда ядра, не полностью компенсируемое экранировкой, приводит к возрастанию потенциала ионизации; еще больше он у азота. А у атома кислорода добавочный электрон попадает на p -орбиталь, уже занятую электроном. Взаимное отталкивание двух электронов, находящихся на одной и той же орбитали, так сильно, что несмотря на возросший заряд ядра, потенциал ионизации кислорода меньше, чем у азота. Таким образом, потенциал ионизации азота больше, чем у его непосредственных соседей — не только углерода, но и кислорода:

	C	N	O
$I, \text{ эв}$	11,256	14,53	13,614

Точно та же качественная картина имеет место и в III периоде: потенциал ионизации фосфора больше, чем кремния и серы:

	Si	P	S
$I, \text{ эв}$	8,15	10,48	10,36

Но несмотря на полное повторение качественных особенностей, между азотом и фосфором существует значительная количественная разница. Валентные электроны атома фосфора находятся на значительно большем расстоянии от ядра, чем у азота, а поэтому, несмотря на возросший эффективный заряд ядра, потенциал ионизации фосфора примерно на 4 эв меньше, чем азота.

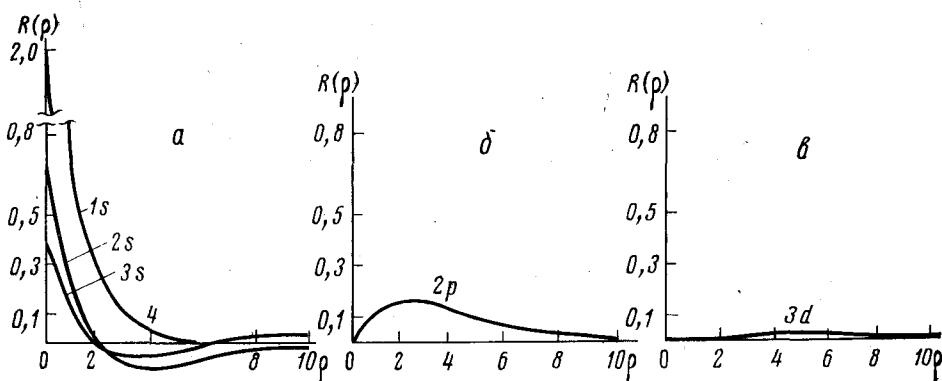


Рис. 3. Радиальные волновые функции $R(p)$ атома водорода (p — расстояние от ядра в ат. ед.)

Вторым очень важным для химии свойством атомов является средство к электрону. У углерода ядро экранируется валентными электронами не полностью, есть пустая p -орбиталь, и атом обладает заметным средством к электрону. У азота добавочный электрон должен попасть на уже занятую p -орбиталь, и межэлектронное отталкивание так велико, что средство к электрону ничтожно. У кислорода возрастание эффективного заряда ядра отчасти компенсирует этот эффект, и средство к электрону возрастает:

	C	N	O
$E, \text{ эв}$	2,1	0,05	1,47

Та же качественная картина повторяется для атомов III периода: средство к электрону атома фосфора меньше, чем его соседей — кремния и серы:

	Si	P	S
$E, \text{ эв}$	1,46	0,77	2,07

В то же время взаимное отталкивание электронов, находящихся на одной орбитали, в атоме фосфора с его большими валентными орбиталью меньше, чем у азота. В результате средство к электрону у атома фосфора больше, чем у атома азота. С большей величиной валентных орбиталей атома фосфора, большей диффузностью, его электронного облака связана его более легкая деформация под влиянием внешних

полей, т. е. большая поляризуемость атома фосфора по сравнению с атомом азота.

Следовательно, из-за большей величины орбиталей, у фосфора по сравнению с азотом гораздо меньший потенциал ионизации, заметно большее сродство к электрону, большая поляризуемость.

Остановимся еще на одном отличии фосфора от азота. У атома фосфора в валентном слое есть d -орбитали. Каковы их свойства? На рис. 1 состояния водорода расположены по энергиям в правильном масштабе. Расположить возможные состояния электронов в фосфоре по энергиям в правильном масштабе было бы невозможно (потенциал ионизации валентного электрона атома фосфора — это величина порядка 10 эВ, а потенциал ионизации $1s$ -электронов фосфора — величина порядка тысяч эВ). На рис. 4 только качественно показано, что энергия вакантных d -орбиталей выше энергии s - и p -орбиталей следующего слоя. Из атомных спектров фосфора² видно, что первые переходы — это переходы $3p \rightarrow 4s$ (7–8 эВ), затем идут переходы $3p \rightarrow 4p$ (8–8,5 эВ) и только потом переходы на $3d$ -орбитали (около 9 эВ). Следовательно, d -орбитали атома фосфора, несмотря на то что они находятся в валентном слое, менее выгодны, чем орбитали следующего слоя $4s$ и $4p$. Вызвано это, как уже отмечено, тем, что для электронов, находящихся на d -орбиталах, особенно эффективна экранировка ядра другими электронами. Слабое притяжение d -электронов к ядру приводит к расширению их орбиталей. В результате диффузности d -орбиталей атома фосфора их перекрывание с валентными орбиталями соседних атомов ничтожно.

На этом закончим рассмотрение свойств изолированных атомов фосфора и азота и перейдем к рассмотрению их валентных состояний.

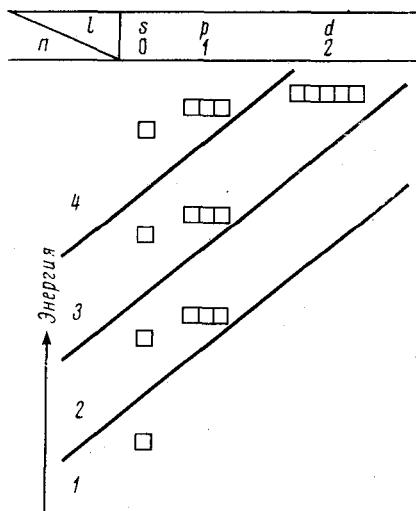


Рис. 4

Рис. 4. Схема расположения атомных орбиталей по энергиям в многоэлектронном атоме

Рис. 5. Потенциалы ионизации атомов

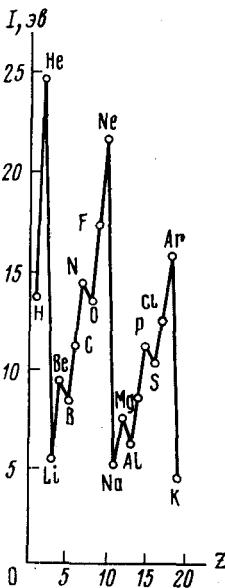


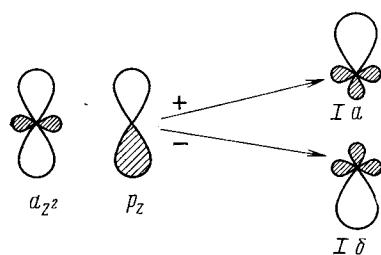
Рис. 5

Атомы фосфора и азота имеют по три неспаренных электрона, находящихся на p -орбиталях. Их основным валентным состоянием можно считать состояние p^3 , несмотря на то, что орбитали, образующие связи, приобретают в какой-то степени s -характер, а неподеленная пара электронов занимает не чистую s -орбиталь, а орбиталь с примесью p -характера³.

Неподеленная пара электронов может образовывать связь с протоном, с алкилкationом, с BF_3 и вообще с кислотами Льюиса; в результате образуются соединения аммония и фосфония, в которых четырехвалентные катионы азота и фосфора находятся в тетраэдрическом sp^3 -гибридном валентном состоянии. Если заместители неодинаковы, то тетраэдр искажен, особенно сильно искажения в соединениях типа окисей фосфинов и аминов; все же валентное состояние в этих соединениях можно считать в основном sp^3 -состоянием. Известны соединения типа NR_5 , но еще открывший их

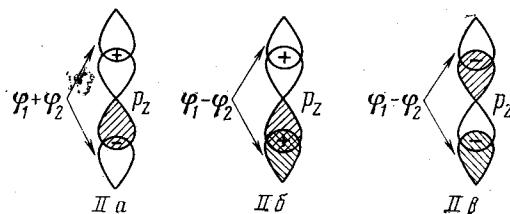
Шленк доказал, что связи в таких соединениях неравноценны⁴. Эти соединения солеобразны, в них имеется четырехвалентный аммониевый катион NR_4^+ и карбанион R^- .

Для фосфора, напротив, известны пяти- и шестикоординационные соединения с более или менее равноценными связями. Пятикоординационные соединения фосфора, например PF_5 , представляют собой тригональные бипирамиды. Принято считать, что в этих соединениях происходит расширение валентной оболочки фосфора за счет вакантной d -орбитали. Связи с тремя экваториальными лигандами образуются тригональными sp^2 -гибридными орбиталами фосфора, а для связи с аксиальными лигандами оставшаяся p_z -орбиталь гибридизуется с орбиталью d_{z^2} . Получающаяся при сложении этих орбиталей гибридная dp -орбиталь (Ia) участвует в образовании связи с верхним лигандом, а получающаяся при вычитании гибридная dp -орбиталь (Ib) обеспечивает связь с лигандом, расположенным в нижней вершине бипирамиды.

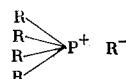


Поэтому обычно считается,⁵ что фосфор находится в валентном состоянии dsp^3 .

Между тем для описания связи в пятикоординационных соединениях фосфора привлечение d -орбиталей вовсе не обязательно. Это легко показать, используя метод молекулярных орбиталей^{6*}. Связи с тремя лежащими в экваториальной плоскости лигандами по-прежнему представляют собой двухцентровые связи, образованные тригональными sp^2 -гибридными орбиталами фосфора. Для описания связи с аксиальными лигандами построим молекулярные орбитали из p_z -орбитали фосфора и атомных орбиталей лигандов. Интеграл перекрывания симметричной комбинации орбиталей лигандов $\Phi_1 + \Phi_2$ с p_z -орбиталью фосфора равен нулю ** (положительное перекрывание с верхней лопастью этой орбитали, IIa). Поэтому взаимодействие невозможно, и эта комбинация представляет собой несвязывающую молекулярную орбиталь Φ_2 , энергия которой



* В методе валентных схем (ВС) описание без привлечения d -орбиталей соответствует резонансу пяти ионных структур.



** Перекрывание функций оценивается интегралом от произведения этих функций (интеграл перекрывания S): $S = \int \Phi_1 \cdot \Phi_2 d\tau$ (интегрирование по всему пространству). Те области пространства, в которых обе перекрывающиеся функции имеют один и тот же знак, вносят в интеграл положительный вклад, а те области, в которых знаки этих функций различны, вносят в интеграл отрицательный вклад.

рой равна энергии атомных орбиталей лигандов (рис. 6). Напротив, антисимметричная комбинация орбиталей лигандов $\varphi_1 - \varphi_2$ образует с p_z -орбиталью атома фосфора энергетически очень выгодную, сильно связывающую трехцентровую молекулярную орбиталь ψ_3 (рис. 6) (положительное перекрывание орбиталей лигандов с верхней лопастью p_z -орбитали атома фосфора $\Theta \cdot \Theta$ дополняется положительным же $\Theta \cdot \Theta$ перекрыванием с нижней лопастью, IIб) и трехцентровую разрыхляющую молекулярную орбиталь ψ_1 (отрицательное перекрывание $\Theta \cdot \Theta$ с верхней лопастью p_z -орбитали суммируется с отрицательным $\Theta \cdot \Theta$ перекрыванием с нижней лопастью, IIв).

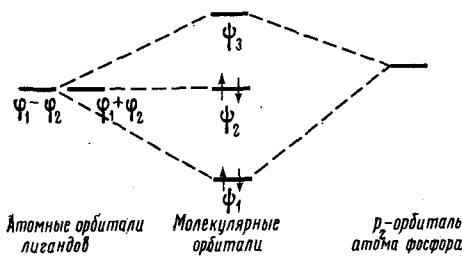


Рис. 6

Рис. 6. Корреляционная диаграмма для трехцентровой связи

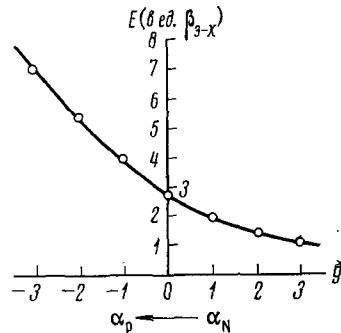
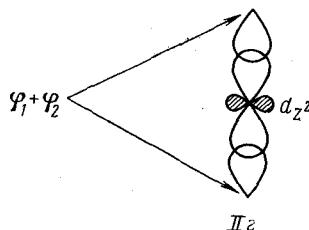


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость энергии E трехцентровой связи $X-E-X$ от кулоновского интеграла центрального атома $\alpha_E = \alpha_X + g\beta(\mathcal{E}-X)$ (приближение Хюккеля). Стрелкой показано направление изменения α_E от N к P, симбатное изменению потенциала ионизации

На полученных молекулярных орбиталях — связывающей ψ_1 , несвязывающей ψ_2 и разрыхляющей ψ_3 — должны расположиться четыре электрона: два электрона неподеленной пары фосфора и по одному электрону от каждого лиганда. Они займут связывающую ψ_1 и несвязывающую ψ_2 молекулярные орбитали, и хотя электроны на несвязывающей орбите не дают никакого выигрыша в энергии, но зато связывающая молекулярная орбиталь так энергетически выгодна, что двух расположенных на ней электронов достаточно, чтобы обеспечить связь атома фосфора с лигандами, расположенными в верхней и нижней вершинах бипирамиды. Энергия трехцентровой «четырехэлектронной» связи в сильнейшей степени зависит от энергии электронов неподеленной пары. Эта энергия быстро растет с уменьшением потенциала ионизации неподеленной пары электронов, и поэтому трехцентровая связь должна быть гораздо выгоднее в случае фосфора, чем в случае азота (рис. 7).

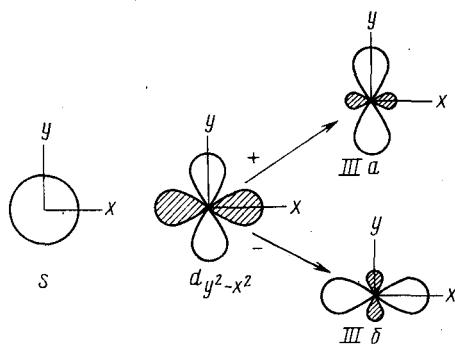
Рассмотрим, как изменится приведенное описание при учете d -орбиталей атома фосфора. В отличие от p_z -орбитали, d -орбиталь фосфора может взаимодействовать с симметричной комбинацией $\varphi_1 + \varphi_2$ орбиталей лигандов (IIг).



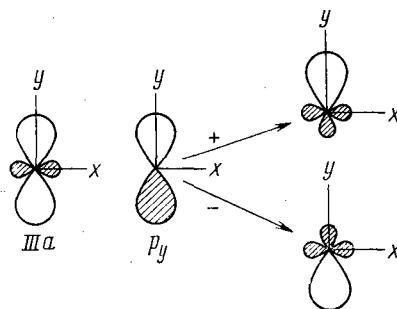
Но так как d -орбиталь энергетически невыгодна и очень диффузна, то это взаимодействие может быть только очень слабым. Оно приведет к тому, что несвязывающая молекулярная орбиталь ψ_2 получит дополнительную связывающую способность.

лекулярная орбиталь ψ_2 станет слегка связывающей. Однако, это небольшое взаимодействие не играет принципиальной роли.

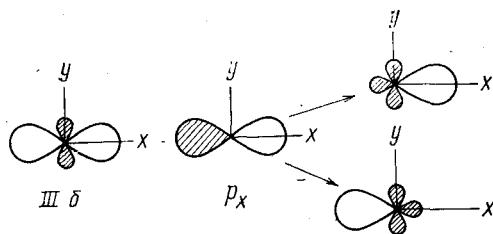
При традиционном описании шестикоординационных ионов фосфора типа PF_6^- постулируется расширение валентной оболочки фосфора уже на две d -орбитали. Одна из них — d_{z^2} -орбита — гибридизуется с p_z -орбиталью, образуя направленные к верхнему и нижнему лигандам гибридные $d\pi$ -орбитали. Это описание совершенно такое же, как описание связей с аксиальными лигандами в PF_5 . Вторая d -орбита фосфора, а именно $d_{y^2-x^2}$ -орбита, привлекается в дополнение к s -, p_x - и p_y -орбитальным для описания связи с четырьмя лигандами, лежащими в экваториальной плоскости. Опишем гибридизацию поэтапно. Комбинируя $d_{y^2-x^2}$ -орбиталь с s -орбиталью, получаем вытянутые вдоль оси y ($s+d_{y^2-x^2}$, IIIa) и вдоль оси x ($s-d_{y^2-x^2}$, IIIb) орбитали.



Первая из них дает с p_y -орбиталью две орбитали, направленные к лигандам, лежащим на оси y ,



а вторая образует с p_x -орбиталью две орбитали, направленные к лигандам, лежащим на оси x .



Каждая из полученных шести гибридных орбиталей фосфора образует с атомными орбитальми лигандов двухцентровую связь. При таком описании принимается, что фосфор находится в валентном состоянии d^2sp^3 .

Однако, так же, как и в случае пятикоординационных соединений фосфора, оказывается, что представление о расширении валентной оболочки не необходимо

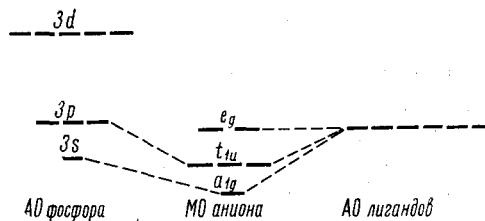


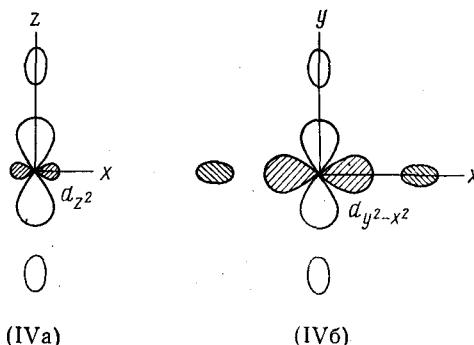
Рис. 8. Корреляционная диаграмма для октаэдрического аниона

для описания связи фосфора с лигандами в его шестикоординационных соединениях. Действительно, сумма атомных орбиталей всех лигандов комбинируется с *s*-орбиталью фосфора, образуя энергетически очень выгодную связывающую семицентровую молекулярную орбиталь (групповое обозначение a_{1g} , рис. 8).

Антисимметричная комбинация орбиталей лигандов, лежащих на оси *z*, образует сильно связывающую трехцентровую молекулярную орбиталь с p_z -орбиталью атома фосфора (подобную трехцентровой связи (IIб) фосфора с аксиальными лигандами в PF_5). Совершенно такие же трехцентровые молекулярные орбитали получаются из p_x - (и p_y -) орбитали атома фосфора и антисимметричной комбинации орбиталей лигандов, лежащих на оси *x* (*y*). Энергии этих трех трехцентровых молекулярных орбиталей одинаковы, т. е. они вырождены (групповое обозначение t_{1u} , рис. 8).

На полученных орбиталях — одной семицентровой и трех трехцентровых — размещается восемь электронов. Остальные четыре электрона (всего учитывается 12 электронов: 6 от лигандов, 5 электронов фосфора и один добавочный, так как шестикоординационные соединения фосфора существуют в виде анионов) размещаются на двух вырожденных несвязывающих молекулярных орбиталях, построенных только из орбиталей лигандов (групповое обозначение e_g , рис. 8). Эти две несвязывающие молекулярные орбитали приведены на IVa и IVb. И хотя последние четыре электрона ничего не вносят в связь, выигрыш в энергии от восьми электронов, находящихся на сильно связывающих молекулярных орбиталях, так велик, что его вполне достаточно для объяснения связи фосфора с лигандами в его октаэдрических анионах (рис. 8).

Рассмотрим, что изменится в приведенной картине при учете *d*-орбиталей фосфора. Симметрия двух из *d*-орбиталей фосфора (d_{z^2} - и $d_{y^2-x^2}$ -орбитали) такова, что они могут взаимодействовать с несвязывающими молекулярными орбиталями e_g .



Далее можно повторить то, что было сказано при обсуждении пятикоординационных соединений фосфора. Диффузность и энергетическая невыгодность *d*-орбиталей фосфора приводят к тому, что это взаимодействие не вносит в связь ничего существенного: несвязывающие орбитали e_g становятся слегка связывающими. Из сказанного ясно, что представление о расширении валентной оболочки фосфора, о существовании у него dsp^3 - и d^2sp^3 -валентных состояний не необходимо для описания связи в пяти- и шестикоординационных соединениях фосфора.

III. НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ АНАЛОГИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И ФОСФОРА

Перейдем к сравнению основных классов соединений азота и фосфора и попытаемся найти достаточно правдоподобное физическое объяснение различий в их свойствах. Традиционное объяснение этих различий основывается на концепции *d*-орбиталей. Представление о вакантных *d*-орбиталях кремния, фосфора и серы широко используется при обсуждении свойств соединений этих атомов⁷⁻⁹; *d*-орбитали привлекаются для объяснения особенностей элементов III периода по сравнению с элементами II периода.

Концепция *d*-орбиталей основывается на том, что валентные электроны атомов элементов II периода находятся во втором слое, в котором нет *d*-орбиталей, а валентные электроны элементов III периода находятся в третьем слое. В третьем слое, кроме *s*- и *p*-состояний, возможны *d*-состояния. Следовательно, у элементов III периода в отличие от элементов II периода имеются вакантные *d*-орбитали в валентном слое. Из этого был сделан вывод о возможности расширения валентной оболочки и образования дополнительных связей в пяти- и шестикоординационных соединениях за счет *d*-орбиталей. Наличием этих орбиталей объясняют электроноакцепторные свойства элементов III периода, с их помощью описывают сопряжение с этими элементами и реакционную способность, например в¹⁰. Эта концепция показалась привлекательной и распространилась очень быстро и широко¹¹. Это, так сказать, химический аспект проблемы вакантных *d*-орбиталей.

Вслед за качественными соображениями последовали попытки подтвердить их расчетом, которые сразу натолкнулись на трудности^{12, 13}. Выше было показано, что *d*-орбитали атома фосфора энергетически очень невыгодны и диффузны и, следовательно, неспособны к эффективному взаимодействию. То же самое справедливо для *d*-орбиталей атомов кремния и особенно серы². Поэтому если использовать в расчете атомы *e*-орбитали, так как это делается в случае других валентных орбиталей, то сразу оказывается, что никакой роли *d*-орбитали играть не могут. Тогда предположили, что в молекуле *d*-орбитали атомов изменяются (сжимаются), и стали использовать в расчете измененные *d*-орбитали, а не *d*-орбитали свободных атомов. Так как вклад этих измененных орбиталей получается заметным (например, ¹⁴⁻¹⁷), то на этом основании делался вывод, что расчет подтверждает концепцию *d*-орбиталей.

Между тем измененные *d*-орбитали уже не имеют в сущности отношения к вакантным орбиталям в валентной оболочке атома. Они играют роль поправок в расчете¹⁸. Так возник новый аспект проблемы *d*-орбиталей. Последние годы характеризуются бурным нарастанием числа квантовохимических расчетов; появляются и применяются все более сложные методы расчетов. Для каждого нового варианта расчета решаются методические вопросы и, в частности, вопрос о базисе, о том наборе исходных функций, из которого строится волновая функция молекулы. В числе прочих решается частный вопрос о преимуществах расширения базиса за счет добавочных функций *s*- и *p*-типа или за счет функций *d*-типа. Этот вопрос связан с часто методическими проблемами и не имеет почти никакого или вообще никакого химического значения. Недостаточно четкое разграничение этих двух аспектов проблемы *d*-орбиталей влечет за собой множество недоразумений. Поэтому при обсуждении концепции *d*-орбиталей целесообразно перечислить возможные ситуации с тем, чтобы рассмотреть имеющийся материал и попытаться установить, какая же из ситуаций соответствует действительности:

1. Вакантные атомные *d*-орбитали валентного слоя атомов элементов III периода непосредственно влияют на химические свойства последних, эффективно взаимодействуя с валентными орбиталями соседних атомов.

2. Орбитали *d*-типа не имеют ничего общего с атомными орбиталями. Они вводятся в расчеты с целью расширения базиса и играют роль поправок. Никак не связанные с наличием или отсутствием *d*-орбиталей в валентном слое, такие поправки могут вноситься и в расчет соединений элементов II периода. При этом может оказаться, что а) роль поправок *d*-типа в расчетах соединений элементов II и III периодов примерно одинакова; б) роль поправок *d*-типа в расчетах соединений элементов III периода заметно превышает значение этих поправок в расчетах соединений элементов II периода.

Уже приведенных в главе II соображений достаточно, чтобы исключить первую возможность. Орбитали, энергия которых превышает энергию валентных орбиталей примерно на 10 эв (а именно такова энергия вакантных *d*-орбиталей атома фосфора), не могут оказывать заметное влияние на химические свойства и эффективно взаимодействовать с валентными орбиталями соседних атомов. Против первой возможности говорят и химия элементов III периода. Как ни значительны различия в химических свойствах элементов III и II периодов, они не идут ни в какое сравнение с теми поистине радикальными изменениями, которые имеют место при наличии «работающих» вакантных орбиталей. Действительно, появление таких *d*-орбиталей приводит, изменяя первоначальный ход таблицы Менделеева, к появлению класса совершенно своеобразных элементов — переходных металлов ($(n-1)$ *d*-орбитали). Наличие «работающих» вакантных орбиталей во втором слое обусловливает трехвалентность бора и четырехвалентность углерода, что определяет всю химию этих элементов (*p*-орбитали). Существование пяти химически значимых вакантных *d*-орбиталей должно было бы превратить фосфор в электрононедостаточный элемент, чего не происходит. Отличия свойств фосфора от азота велики, но, как мы увидим ниже, вполне объяснимы различиями в свойствах валентных *s*- и *p*-орбиталей этих атомов.

Однако признав, что роль *d*-орбиталей сводится к роли расчетных поправок, все же следует выяснить, каково сравнительное значение этих поправок в расчетах соединений элементов III и II периодов¹⁹. Вполне могло бы оказаться, что поправки *d*-типа для элементов III периода значительно больше, чем для элементов II периода, поскольку электронные системы первых намного сложнее, их орбитали больше, диффузнее. И если бы действительно *d*-орбитальные поправки имели гораздо большее значение для элементов III периода, то они могли бы приобрести новое значение. Отнюдь не являясь действительной физической причиной различий в свойствах элементов III и II периодов, *d*-орбитали могли бы использоваться в качестве удобного для описания этих различий языка. Тогда широкое распространение *d*-орбитальных «объяснений» в химической литературе могло бы быть в каком-то смысле оправдано (при непременном условии корректного применения этого языка). Понятно, что в случае примерно одинаковой величины *d*-орбитальных поправок в расчетах соединений элементов III и II периодов (ситуация 2а) *d*-орбитали не могут быть использованы не только для объяснения, но и в целях описания различий в свойствах этих соединений. Таким образом, об особой роли *d*-орбиталей для фосфора можно было бы говорить, только если бы оказалось, что для атома фосфора *d*-орбитальные поправки гораздо больше, чем для азота. Такая постановка вопроса еще

не совсем обычна, поэтому для сопоставления в основном придется пользоваться работами разных авторов, сделанными в разное время с совсем другими целями.

Сравнение начнем с элементарных фосфора и азота. В 1967 г. Бойд и Липскомб²⁰ рассчитали молекулу P_2 и пришли к выводу: «Эта работа количественно установила большое участие d -орбиталей в связях фосфора, а значит, качественно, и в связях всех атомов элементов III периода. Полная энергия... значительно улучшилась, а распределение электронов сильно изменилось при учете d -орбиталей». Действительно, привлечение d -орбитальных поправок привело к выигрышу в энергии на 3,75 эв. Однако, делая свой вывод, авторы не учли работы Несбета²¹, который ввел орбитали d -типа в расчет молекулы N_2 и получил за счет этого выигрыш в 3,25 эв, т. е. почти то же самое. В 1971 г. Малликен и Лиу²² сравнили в одном и том же расчете одним и тем же методом роль d -поправок для N_2 и для P_2 . В частности, выигрыш в энергии для N_2 (2,58 эв) оказался даже больше, чем для P_2 (2,53 эв).

Из этих работ ясно, что различия в свойствах элементарных азота и фосфора не связаны с вкладом d -орбиталей. Между тем различия между сжимающимися при -196° инертным газом (N_2) и чрезвычайно реакционноспособным кристаллическим веществом (P_4) очень велики.

Объяснить эти различия можно следующим образом. В молекуле N_2 σ -связь образована компактными орбиталями. Оптимальное расстояние для их перекрывания невелико. На этом расстоянии p_x -орбитали сильно перекрываются, образуя прочную π -связь. Такую же прочную π -связь образуют и p_y -орбитали. В результате получается очень стабильная молекула N_2 , в которой атомы азота связаны прочной тройной связью. У фосфора орбитали гораздо больше, диффузнее, чем у азота. Оптимальное для образования σ -связи расстояние так велико, что на этом расстоянии π -перекрывание слишком мало и π -связи энергетически невыгодны; именно по этой причине кратные связи вообще не свойственны элементам III периода. В случае фосфора энергетически выгоднее образование трех простых связей с тремя соседними атомами в вершинах тетраэдра, чем образование тройной связи в молекуле P_2 *. Правда, эти связи «банановые», так как орбитали отклонены от линий связи. Но для больших диффузных орбиталей это не слишком сильно ухудшает условия перекрывания.

Итак, у элементарных азота и фосфора различия в свойствах вызваны различиями в размерах орбиталей.

Перейдем к трехкоординационным соединениям. Начнем с простейших: фосфина PH_3 и амиака NH_3 . Молекулу PH_3 рассчитали Бойд и Липскомб²⁰ и нашли, что вклад d -орбиталей очень существен. Важность d -орбиталей для амиака установили Клементи с сотр.²³.

Величина d -орбитальных поправок сильно зависит от качества расчета. Так, в расчете Хиллиера и сотр.²⁴ заселенность орбиталей d -типа на фосфоре в PH_3 равна 0,26 е. В то же время Ротенберг с сотр.²⁵ в расчете более высокого класса получили для этой заселенности значение 0,08 е, на основании чего сделали вывод, что роль орбиталей d -типа велика там, где они компенсируют дефекты неадекватного s , p -базиса. И, наконец, сравнение PH_3 и NH_3 в одном расчете было сделано Петке и Уиттеном²⁶. Оказалось, что d -поправки для амиака не менее важны, чем для фосфина, и, следовательно, d -орбитали не играют в PH_3 особой роли. Однако возможно, что в фосфине d -орбитали не играют особой роли просто из-за отсутствия π -донорных лигандов. Поэтому следует рассмотреть расчеты молекул с π -донорными лигандами. В литературе

* Эти молекулы существуют только в парах.

имеются данные для PF_3 . Хиллиер с сотр.²⁷ получили для заселенности орбиталей d -типа в PF_3 значение 0,71 e и сделали вывод, что заселенность d -орбиталей фосфора растет с ростом π -донорной способности лигандов. Однако расчет этой же молекулы в гораздо лучшем приближении²⁸ не дал никакой заселенности d -орбиталей. Таким образом можно считать, что и в трехкоординационных соединениях роль поправок d -типа для фосфора и азота одинакова.

Причина различных свойств этих соединений также в величине орбиталей. Из-за большего размера валентных орбиталей атома фосфора его связи длиннее, что очень важно для геометрии молекулы. В 1973 г. был сделан расчет аммиака²⁹, в котором варьировали длину связи N—H. При меньшей длине связи, чем найденная экспериментально, молекула получается плоской; при удлинении связи она выгибается, и угол пирамиды уменьшается с ростом длины связи. Угол достигает экспериментально измеренной величины, когда длина N—H приравнивается к найденной экспериментально. При дальнейшем удлинении связи пирамида становится все остree, и, наконец, угол достигает 90° . У фосфина связи так длинны, что угол почти равен 90° .

Рассмотрим, как скажется различие в величине угла пирамиды на свойствах ароматических соединений, например анилина и фенилфосфина. Пирамида у атома азота выплощена, и неподеленная пара электронов имеет большой p -характер, т. е. она практически находится на p -орбиталях. Длина связи N—C такова, что π -перекрывание эффективно,

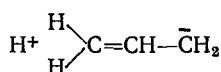


между парой и кольцом есть сопряжение вследствие чего атом азота в анилине является сильнейшим π -донором. В то же время связи N—H лежат в плоскости кольца, и их орбитали не могут перекрываться с p_z -орбиталями атома углерода. Следовательно, они почти не взаимодействуют с π -системой бензольного кольца. В фенилфосфине валентный угол близок к 90° , орбиталь неподеленной пары электронов имеет почти чистый s -характер. Поэтому она не может взаимодействовать с антисимметричными p_z -орбиталями атома углерода и сопряжения с кольцом нет, нет подачи на кольцо.

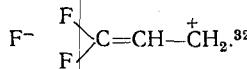


Зато одна из связей P—H образована p_z -орбиталью атома фосфора, которая может взаимодействовать с p_z -орбиталью атома углерода. Таким образом, в противоположность анилину в фенилфосфине с бензольным кольцом взаимодействует не неподеленная пара электронов, а связь.

В химии широко распространено представление о σ,π -сопряжении (сверхсопряжение, гиперконъюгация)^{30, 31}. Под сверхсопряжением понимается допускаемое симметрией взаимодействие σ -связей с π -системами. Направление эффекта сверхсопряжения зависит от поляризации σ -связей. Гиперконъюгационный эффект метильных групп считается донорным и изображается с помощью стрелок $\text{H} \rightarrow \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ или резонанса структур типа



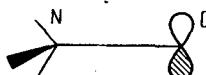
Гиперконъюгационный эффект трифторметильных групп считается акцепторным и изображается с помощью стрелок $\text{F}_3\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ или резонанса структур типа



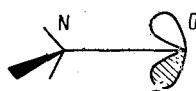
Электроотрицательность атома фосфора меньше электроотрицательности углерода и, тем более, кислорода, галогенов и т. д. В результате σ -связи фосфора с заместителями поляризованы в направлении $\text{P}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$. Поэтому σ , π -сопряжение с σ -связями фосфора должно быть акцепторным. Реальность гиперконъюгационных эффектов как метильных³³, так и трифторметильных групп³⁴⁻³⁶ подвергается в последние годы сомнению. Действительно, взаимодействие очень прочных и компактных С—Н- и, тем более, С—F-связей с π -системами должно быть так мало, что вряд ли это взаимодействие является действительной причиной тех явлений, для объяснения которых привлекается эффект сверхсопряжения. Для элементов III периода дело обстоит иначе. Связи кремния, фосфора и серы образованы значительно более диффузными валентными орбиталами этих элементов. Из-за этого прочность этих связей, их подвижность, поляризуемость сравнимы с соответствующими характеристиками π -орбиталей. Поэтому эффекты σ , π -сопряжения с σ -связями элементов III периода должны быть наблюдаемы.

Таким образом, акцепторные свойства трехкоординационного фосфора объясняются не наличием d -орбиталей в его валентном слое, а величиной и диффузностью его s - и p -орбиталей. Изменение размеров валентных орбиталей привело к изменению геометрии, изменению условий сопряжения (сопряжение с σ -связями, а не с неподеленной парой электронов) и к возрастанию величины σ , π -сопряжения³⁷⁻³⁹.

На примере четырехкоординационных соединений фосфора и азота удобно объяснить, что подразумевается под d -поправками. В окисях аминов связь считается семиполярной, и ее образование представляют следующим образом. Электрон переходит с атома азота на кислород. Один неспаренный электрон, который остается у O^- , образует σ -связь с четырехвалентным аммониевым атомом азота, а шесть остальных электронов (пять от О и один от N) образуют неподеленные пары. Две из них расположены на p_x - и p_y -орбиталях, т. е. имеют π -характер. Это описание лишь очень грубо передает действительную форму электронного облака, так как в нем форма p_z -орбиталей атома кислорода остается такой же, как в изолированном атоме О.

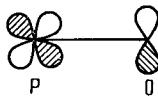


Между тем в молекуле окиси рядом с O^- находится положительно заряженный N^+ . Под действием положительного заряда электронное облако должно деформироваться и втягиваться в область связи.



В традиционном описании окисей аминов эта деформация не отражена. В традиционном описании окисей фосфинов втягивание электрон-

ного облака в область связи отражается с помощью d -орбиталей атома фосфора. Считается, что, например, p_x -орбиталя атома кислорода взаимодействует с d_{xz} -орбиталью атома фосфора и образует π -связь.



Такую же связь образует p_y -орбиталя атома кислорода с d_{yz} -орбиталью атома фосфора. Таким образом, в окисях фосфинов связь считается частично троекратной:



Втягивание электронного облака в область связи в окисях аминов можно было бы описать точно таким же образом с помощью фиктивных d -орбиталей азота, поскольку и в случае фосфора берутся не атомные d -орбитали, а фиктивные. Однако можно изобразить это втягивание в окисях и фосфинов, и аминов другим способом. Надо, чтобы форма орбиталей атома кислорода изменилась, чтобы они втянулись в область между атомами:



Это можно сделать с помощью d -орбиталей атома кислорода. Скомунируем p_x -орбиталя с орбиталью d_{xz} -типа:



Конечно, эта последняя орбита не имеет ничего общего с атомными d -орбиталами; это так называемая поляризационная поправка, примесь орбитали d -типа берется только для того, чтобы отразить изменение формы электронного облака. Для какого именно атома в молекуле взять такую поляризационную поправку, не имеет принципиального значения, поскольку это чисто формальный прием,— можно и на фосфоре, и на азоте, и на кислороде. Для окисей такие расчеты неизвестны, но не исключено, что d -орбитали на кислороде неплохо описали бы изменение формы электронного облака. Известно же, что d -орбитальные поправки на кремнии почти не оказались на результатах расчета силиламина, а d -орбитальные поправки на азоте значительно улучшили результат⁴⁰.

Что касается количественных данных, то для окисей их очень мало. Молекулу F_3PO рассчитал все тот же Хиллиер⁴¹ и получил заметную заселенность d -орбиталей фосфора ($0,5 e$) в связи PO . Эту же молекулу и окись F_3NO рассчитали Чэплин и Кауфман⁴², но для атома азота они d -орбиталей не учитывали. Мы упоминаем эту работу потому, что ее авторы поняли необходимость учета d -орбиталей и для атома азота, хотя и не смогли сделать этого по техническим причинам. Связь PO и NO в молекулах F_3PO и F_3NO с учетом d -орбиталей рассчитали Фрост с сотр.⁴³, получив примерно равные вклады d -орбиталей для атомов азота и фосфора; однако они провели только модельный расчет методом ВС. К сожалению, сопоставимых неэмпирических расчетов окисей аминов и фосфинов пока нет.

Следует подчеркнуть, что различия в химии соединений азота и фосфора в сильной степени определяются выгодностью образования фосфорильной связи, ее повышенной прочностью. Выше показана иллюзорность традиционного объяснения сравнительной прочности связи РО ее троесвязанностью. Естественно предположить, что повышенная склонность к окислению неподеленной пары электронов атома фосфора определяется в основном свойствами исходной неподеленной пары, а не образующейся оксидной связи. Электроны компактной неподеленной пары атома азота сравнительно сильнее притягиваются к ядру; это увеличивает энергетические затраты на уход электрона и обусловливает меньшую выгодность образования N-оксидной связи по сравнению с фосфорильной и меньшую ее прочность.

Подтвердить эти рассуждения может сопоставление, на достаточно прозрачном примере, потенциалов ионизации неподеленных пар с прочностью образующейся оксидной связи в аналогичных соединениях фосфора и азота. Сопоставлению гидридов мешают большие различия в геометрии и связанные с ними различия в гибридизации неподеленных пар. Сопоставлению алкил- и особенно арилпроизводных препятствует заметная делокализация неподеленной пары атома азота в этих соединениях. Наиболее подходящими для сравнения оказываются фториды, поскольку различия в геометрическом строении фторидов, а значит, и различия в гибридизации неподеленных пар невелики ($\angle FPF \approx 98^\circ$, $\angle FNF \approx 102^\circ$), невелики и изменения в геометрии при окислении ($\Delta \angle FPF \approx +3,5^\circ$, $\Delta \angle FNF \approx -1,2^\circ$)⁴². Исключительно высокая электроотрицательность фтора приводит к тому, что в этом случае можно отнести потенциал ионизации именно к неподеленной паре с большим основанием, чем для каких бы то ни было других заместителей. Потенциал ионизации NF_3 действительно превышает потенциал ионизации PF_3 на 80 ккал/моль. Не удивительно поэтому, что связь РО в F_3PO значительно прочнее связи NO в F_3NO (более чем на 30 ккал/моль). Таким образом, и в этом случае различия в свойствах определяются в конечном счете различиями в размерах валентных орбиталей атомов азота и фосфора.

Обратимся к пяти- и шестикоординационным соединениям. Сантри и Сегал⁴⁵ рассчитали PF_5 и получили значение заселенности на d -орбиталях атома фосфора, равное 1,6 e . Позже эту молекулу рассчитали Браун и Пил⁴⁴, получили заселенность на d -орбиталях атома фосфора 0,3 e и пришли к выводу, что нет причин для включения d -орбиталей в описание электронного строения этой молекулы. Недавно появился неэмпирический расчет высокого класса⁴⁵ для молекулы PH_3F_2 и гипотетических молекул PH_5 и NH_3F_2 . Авторы пришли к выводу, что стабильность молекул PH_3F_2 и PF_5 объяснима и без привлечения d -орбиталей и что определяющим фактором стабильности PH_3F_2 , с одной стороны, и нестабильности NH_3F_2 , с другой, является разница в потенциалах ионизации плоских PH_3 (7,8 эв) и NH_3 (10,3 эв). В то же время авторы⁴⁵ отмечают, что и выигрыш в энергии при расширении базиса за счет орбиталей d -типа, и заселенность этих орбиталей для PH_3F_2 больше, чем для NH_3F_2 . Следует, однако, подчеркнуть, что сравнение роли d -орбитальных поправок приводилось для конфигурации, стабильной для одной из молекул (PH_3F_2) и нестабильной для другой (NH_3F_2). Действительно, при расширении базиса за счет орбиталей d -типа на атоме азота было получено, что стабильной конфигурацией NH_3F_2 является не тригональная бипирамида (D_{3h}), как для молекулы PH_3F_2 , а конфигурация (C_{3v}), соответствующая тетраэдрическому аммониевому катиону NH_3F^+ и связанному с ним чисто электростатиче-

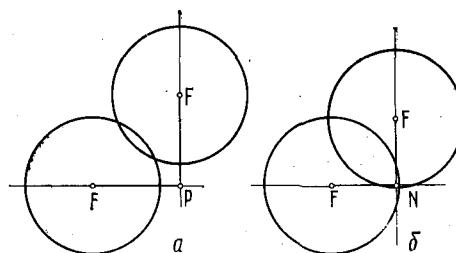


Рис. 9. Сравнение длин связей Р—F (a) и N—F (b) с ван-дер-ваальсовым радиусом атома фтора

ски аниону F^- . Этот последний результат наводит, кроме того, на мысль, что различия между PH_3F_2 и NH_3F_2 связаны с пространственными препятствиями (см. ниже).

Проведен расчет аниона PF_6^- ⁴⁶; в этом расчете получена заметная заселенность d -орбиталей 1,2 е. Однако точно такой же расчет SF_6 привел к значению заряда на атоме серы, равному —0,3 е. Мало правдоподобно, чтобы на атоме серы в окружении атомов фтора был отрицательный, а не положительный заряд. Так что уже с химической точки зрения в этом расчете заселенность d -орбиталей чрезвычайно завышена. С другой стороны, теоретический анализ показывает предопределенность большой заселенности d -орбиталей центрального атома в октаэдрических молекулах⁴⁷. Поэтому следует ожидать, что при расчете этим же методом октаэдрического аниона NF_6^- для атома азота также получилась бы большая заселенность d -орбиталей. К сожалению, расчет этого гипотетического аниона не сделан.

Рассмотрим, почему этот анион не существует. На рис. 9а отложена длина связи Р—F и нанесен ван-дер-ваальсов радиус атома фтора. Видно, что атомы фтора почти не пересекаются; достаточно немного удлинить связь, и пространственных препятствий для образования молекулы не будет. При этом диффузные орбитали фосфора мало чувствительны к легкому удлинению связи. На рис. 9б сделано то же самое для атома азота. Видно, что атомы фтора пересекаются очень сильно. Чтобы устранить пространственные препятствия, надо так сильно удлинить связь N—F, что она разорвется. Другими словами, пяти- и шестикоординационные соединения азота не могут существовать из-за слишком больших пространственных препятствий. Следовательно, пяти- и шестикоординационные соединения фосфора существуют не потому, что у атома фосфора есть d -орбитали для образования дополнительных связей, а просто потому, что атом фосфора достаточно велик, чтобы около него могли поместиться пять (или шесть) лигандов. А описывать связь в этих соединениях можно, как показано выше, и без привлечения d -орбиталей.

* * *

Итак, различия в свойствах соединений фосфора и азота объясняются очень простым, но чрезвычайно важным обстоятельством: различием в эффективных размерах валентных s - и p -орбиталей атомов азота и фосфора.

Наличие вакантных d -орбиталей в валентной оболочке атома фосфора никак не может влиять на свойства соединений фосфора, так как эти орбитали настолько невыгодны энергетически и так диффузны, что неспособны к сколько-нибудь заметному взаимодействию с другими валентными орбиталями.

d -Орбитали могут играть роль поляризационных поправок. Эта роль важна с точки зрения методики расчетов, но не имеет почти никакого или вообще никакого химического значения. Насколько можно судить по имеющемуся материалу, роль этих поправок в случае азота и фосфора примерно одинакова.

Однаковый порядок величины d -орбитальных поправок в случае азота и фосфора приводит к тому, что концепция d -орбиталей не может быть корректно использована в качестве языка, подходящего для описания различий в свойствах соединений этих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Slater, Quantum theory of atomic structure, Mc Grawhill, N. Y., Toronto, London, 1960, v. 1, p. 210.
2. Ch. Moore, Atomic energy levels, U. S. Department of Commerce, Washington, 1949.
3. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Успехи химии, 40, 178 (1971).
4. W. Schlenk, E. Bergman, Ausfuhrliches Lehrbuch der organischen Chemie, Franz Deuticke, Leipzig, Wien, 1932, p. 1, p. 297.
5. L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, Cornell Univ. Pss, 1960, p. 63.
6. R. E. Rundle, Rec. Chem. Progr., 23, 195, 1962.
7. 4-й Международный симпозиум по химии кремнийорганических соединений, НИИТЭХим, М., 1975.
8. Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных элементов, «Зинатне», Рига, 1971.
9. D. L. Coffen, Rec. Chem. Progr., 30, 275 (1969).
10. Б. Е. Иванов, В. Ф. Желухин, Успехи химии, 39, 774 (1970).
11. K. A. R. Mitchell, Chem. Rev., 69, 157 (1969).
12. D. P. Craig, A. MacColl, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1954, 332.
13. D. P. Craig, C. Zauli, J. Chem. Phys., 37, 609 (1962).
14. C. Carter, Proc. Phys. Soc. (London), 69B, 1297 (1956).
15. D. P. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 47, 158 (1967).
16. R. Hoffman, D. B. Boyd, S. Z. Goldberg, J. Am. Chem. Soc., 92, 3929 (1970).
17. R. M. Archibald, P. G. Perkins, Rev. roum. chim., 16, 1137 (1971).
18. C. A. Coulson, Nature, 221, 1106 (1969).
19. М. Е. Дяткина, Н. М. Клименко, Ж. структ. химии, 14, 173 (1973).
20. D. B. Boyd, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 46, 910 (1967).
21. R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., 40, 3619 (1964).
22. R. S. Mulliken, B. Liu, J. Am. Chem. Soc., 93, 6738 (1971).
23. R. G. Body, D. S. McClure, E. Clementy, J. Chem. Phys., 49, 4916 (1968).
24. J. H. Hillier, V. R. Saunders, J. Chem. Soc., A, 1970, 2475.
25. S. Rothenberg, R. H. Joung, H. T. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 92, 3243, 1970.
26. J. D. Petke, J. L. Whitten, J. Chem. Phys., 59, 4855 (1973).
27. J. H. Hillier, V. R. Saunders, Trans. Faraday Soc., 66, 2401 (1970).
28. A. Serafini, J. F. Labarre, A. Veillard, G. Vinot, Chem. Commun., 1971, 996.
29. B. R. Hollebone, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc. Faraday Trans., p. 2, 69, 648 (1973).
30. А. Н. Несмиянов, Уч. зап. МГУ, 132, 5 (1950).
31. А. Н. Несмиянов, М. И. Кабачник, Ж. общей химии, 25, 41 (1955).
32. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., стр. 78.
33. Hyperconjugation Conference, Indiana University, 1958, Tetrahedron, 5, 105—274 (1959).
34. D. Holtz, Chem. Rev., 71, 139 (1971).
35. R. D. Chambers, Y. S. Waterhouse, D. L. H. Williams, Tetrahedron Lett., 1974, 743.
36. R. Bingham, J. Am. Chem. Soc., 97, 6743 (1975).
37. H. Schmidt, A. Scheig, Tetrahedron, 31, 1287 (1975).
38. C. G. Pitt, J. Organomet. Chem., 61, 49 (1973).
39. F. Bernardi, I. Csizmadia, A. Mangini, H. B. Schlegel, M. H. Whangho, S. Wolfe, J. Am. Chem. Soc., 97, 2209 (1975).

40. J. M. Lehn, B. Munsch, Chem. Commun., 1970, 994.
41. J. H. Hillier, V. R. Saunders, J. Chem. Soc., A1971, 664.
42. F. Choplin, G. Kaufmann, J. Mol. Struct., 11, 381 (1972).
43. D. C. Frost, T. G. Herring, K. A. R. Mitchell, J. A. Stenhouse, J. Am. Chem. Soc., 93, 1596 (1971).
44. R. D. Broun, J. B. Peel, Austral. J. Chem., 21, 2589, 2605 (1968).
45. F. Keil, W. Kutzelnigg, J. Am. Chem. Soc., 97, 3623 (1975).
46. Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, 12, 1058 (1971).
47. M. A. Ratner, J. R. Sabin, J. Am. Chem. Soc., 93, 3542 (1971).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва