

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1984

ТОМ LIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.245 + 539.194

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И МОЛЕКУЛЯРНО- ОРБИТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Травень В. Ф., Степанов Б. И.

В обзоре в рамках теории молекулярных орбиталей обсуждены эффекты взаимодействия различных гетероатомов (и гетероатомных фрагментов) с углеродными π -системами в ковалентных элементоорганических соединениях. Особое внимание удалено анализу структуры молекулярных орбиталей, определяемой по данным фотоэлектронной спектроскопии и параметризованных на их основе квантовохимических расчетов в рамках простого метода MOX. Показано, что параметры, характеризующие смешивание орбиталей в модельных соединениях, могут быть использованы для получения молекулярно-орбитальных характеристик и для интерпретации спектральных свойств и реакционной способности сложных гетероарomaticеских соединений.

Библиография — 222 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 897 |
| II. π -Орбитали бензола и полициклических ароматических углеводородов | 901 |
| III. Особенности смешивания орбиталей атомов элементов II—VII групп с π -орбиталями атомов углерода | 902 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Фотоэлектронные спектры элементароматических соединений, в которых гетероатомы находятся в составе заместителей или циклов, и соответствующие квантовохимические расчеты в рамках простого метода позволяют оценить параметры смешивания орбиталей отдельных фрагментов в молекулах этих соединений и получить объективные данные о молекулярных орбиталях (МО), определяющих спектральные свойства и реакционную способность указанных соединений. Такая информация важна как для изучения вопросов химического связывания в рамках теории МО, так и для решения практических задач — для создания новых элементароматических систем [1], синтеза эффективных π -доноров [2—5], создания фототропных соединений [6, 7] и т. д. Анализ взаимодействия орбиталей в элементароматических соединениях проводился в обзора [8—11] в связи с исследованием влияния различных заместителей на энергию ионизации замещенных бензола; в [12—16] обсуждается роль вакантных d -орбиталей в некоторых элементоорганических соединениях; в [17, 18] — способность атомов тяжелых элементов образовывать двойные связи с углеродом и между собой и т. д.

В данном обзоре обобщены количественные оценки смешивания орбиталей π -электронных систем атомов углерода и различных элементов содержащих заместителей и фрагментов, входящих в состав циклов. Оценки получены из анализа фотоэлектронных спектров (ФЭС) соответствую-

ших соединений и из квантовохимических расчетов в рамках простого метода. Остановимся на некоторых деталях более подробно.

Как в неэмпирических, так и в полуэмпирических квантовохимических расчетах в ряде случаев применяют в качестве базисных не атомные орбитали (AO), а орбитали целых групп или фрагментов молекулы. В неэмпирических расчетах — это метод SAMO (simulated *ab initio* technik) [19, 20]; в полуэмпирических расчетах — метод групповых орбиталей [20—24], успешно объяснивший спектральные свойства ряда органических и элементоорганических соединений [25—27]. С развитием ФЭС соответствующие расчетные схемы эффективно применяют и в простых квантовохимических приближениях [28, 29]. В рамках таких расчетов, например, в методе МО ЛКСО [30—32] молекулярная орбиталь рассматривается как линейная комбинация связевых (bond) орбиталей, а в схеме МО ЛКФО [33] — как линейная комбинация фрагментных (fragment) орбиталей. Несмотря на различия в названиях и некоторых частных вопросах, суть названных схем одинакова: вместо AO в базисе рассматривают некие «эффективные» орбитали, например, орбитали отдельных фрагментов молекулы. Такие схемы существенно снижают трудоемкость расчетов и особенно информативны в изучении электронной и молекулярной структуры сложных элементоорганических соединений, и прежде всего, соединений, содержащих в своем составе элементы высоких периодов, для которых параметры в полуэмпирических методах нередко отсутствуют.

В простом методе (π -приближение Хюккеля) при решении уравнений Рутаана

$$\sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} (H_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0$$

где μ и ν — индексы базисных фрагментных орбиталей, i — индекс МО, $c_{\mu i}$ и ϵ_i — коэффициенты и энергии МО, $\delta_{\mu\nu}$ — символ Кронекера, равный 1 (при $\mu=\nu$) или 0 (при $\mu\neq\nu$); влияние межэлектронного взаимодействия учитывают в неявном виде при параметризации остовных интегралов $H_{\mu\mu}$ и $H_{\mu\nu}$. В частности, по сравнению со строгими полуэмпирическими методами, в которых остовные интегралы параметризуют по данным атомных спектров, в простом методе, по-видимому, более целесообразна параметризация на основе молекулярных электронных спектров: значения $H_{\mu\mu}$ и $H_{\mu\nu}$ предложено оценивать исходя из данных фотоэлектронных спектров (ФЭС) «модельных» соединений, в которых соответствующие μ -тая и ν -тая орбитали фрагментов характеризуются неперекрытыми полосами ионизации [28—31]. Найденные из молекулярных спектров параметры $H_{\mu\mu}$ и $H_{\mu\nu}$ в определенной мере включают и межэлектронные эффекты (см. ниже).

В π -приближении в базис простого расчета включают лишь те фрагментные орбитали, которые имеют π -симметрию (или близкую к ней) относительно плоскости молекулы. Например, в рамках метода фрагментных орбиталей интеграл H_s , соответствующий $3p_{\pi}$ -орбитали атома серы в гетероциклических и гетероароматических соединениях, оценивают не из атомного спектра серы (потенциалом ионизации $3p$ -орбитали, равным 13,32 эВ [34]) и не из фотоэлектронного спектра сероводорода (потенциал ионизации b_1 -орбитали, образованной $3p_{\pi}$ -орбиталью серы, равен 10,47 эВ [30]), а из фотоэлектронных спектров соединений, в которых атом серы связан с двумя атомами углерода, в частности из ФЭС диметилсульфида [35]. Следует иметь в виду, что для этого соединения (группа симметрии C_{2v}) к типу b_1 относится не только атомная $3p_{\pi}(S)$ -орбиталь, но и (+)-комбинация $2p_{\pi}$ -орбиталей двух атомов углерода. Поэтому высшая занятая МО ($2b_1$ -орбиталь) диметилсульфида не совпадает с p -орбиталью атома серы, хотя и формируется преимущественно этой орбиталью¹.

$$H_S = -I_{2b_1}^{SMe_2} = -8,67 \text{ эВ}$$

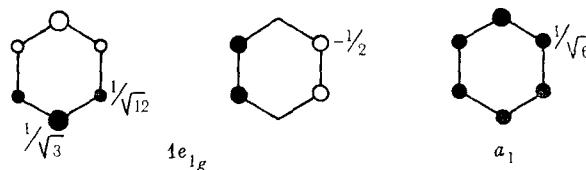
¹ Согласно расчету расширенным методом Хюккеля, вклад $3p_{\pi}$ -орбитали атома серы составляет не менее 85% высшей занятой МО (ВЗМО) диметилсульфида.

Существенно отметить, что дальнейшее усложнение молекулы «модельного» соединения мало изменяет значение параметра $H_{\mu\mu}$. Например, значение $H_s = -8,80$ эВ, оцениваемое величиной потенциала ионизации $3p_{\pi}$ -орбиталей двух атомов серы из ФЭС 1,4-бис(метилтио)бензола [30], незначительно отличается от значения $H_s = -8,67$ эВ, найденного из ФЭС диметилсульфида.

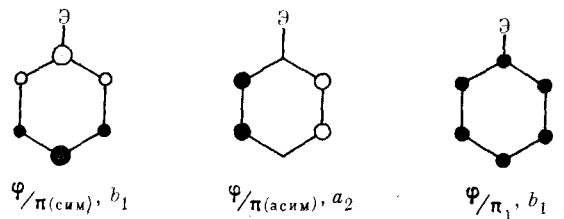
Аналогичным образом путем простых квантовохимических расчетов в π -приближении можно находить параметры, соответствующие фрагментным орбиталам, преимущественно локализованным на атомах других элементов V—VII группы; в настоящем обзоре эти параметры обозначены соответственно H_o , H_{se} , H_N , H_{Br} и т. д.

Фрагментные орбитали с участием sp^2 -гибридизованных орбиталей атомов элементов IVa группы учитывают в обсуждаемых расчетах в рамках схемы σ — π -сопряжения. Возможность перекрывания орбиталей π - и σ -связей, находящихся в одной плоскости, но направленных друг к другу под углом ϕ , подробно осуждена в модели гиперконъюгации [36] и в работе [37], где эта модель развита для элементоорганических производных бензола. Интегралы $H_{\mu\mu}$, соответствующие $\sigma(\text{Э—C})$ -орбиталям, оценивают по первым потенциалам ионизации соединений ЭМе₄: орбитали четырех $\sigma(\text{Э—C})$ -связей тетраэдрического фрагмента ЭС₄ в рамках группы симметрии T_d преобразуются по типу $3t_2 + 1a_1$, причем трижды вырожденная t_2 -орбиталь оказывается высшей занятой. Соответствующие диагональные матричные элементы $H_{\mu\mu}$ далее обозначены через $H_{\sigma\sigma}$.

Для целей настоящего обзора особый интерес представляют π -орбитали ароматических углеводородов, которые могут смешиваться с орбиталями гетероатомов в гетероароматических соединениях. Молекулярные орбитали бензола изучены во многих работах [38—45]. Например, по данным [43], три π -орбитали бензола (классификация соответствует группе симметрии D_{6h}) относятся к типам e_{1g} и a_{2u} и имеют следующие коэффициенты (зачерненные кружки соответствуют положительным значениям коэффициентов, незачерненные — отрицательным; размер кружка пропорционален абсолютной величине коэффициента).



Из ФЭС бензола известно, что потенциал ионизации a_{2u} -орбитали равен 12,23 эВ [43], а две вырожденные e_{1g} -орбитали имеют одинаковые энергии (их потенциал ионизации равен 9,24 эВ). Их вырождение снижается при введении в молекулу бензола заместителя Э. В монозамещенных производных бензола С₆H₅Э (симметрия C_{2v}) бензольные π -орбитали преобразуются по типам b_1 , a_2 и b_1 : их принято обозначать $\Phi_{\pi(\text{сим})}^-$, $\Phi_{\pi(\text{асим})}^-$ и Φ_{π_i} -орбиталями соответственно².



В соответствии со сказанным выше, в квантовохимических расчетах, параметризованных по данным ФЭС (простой метод, π -приближение),

² Такое же обозначение перечисленных орбиталей общепринято для незамещенного бензола, а также при анализе молекулярно-орбитальной структуры полизамещенных производных бензола и полициклических соединений с участием гетероатомов [30, 32, 43].

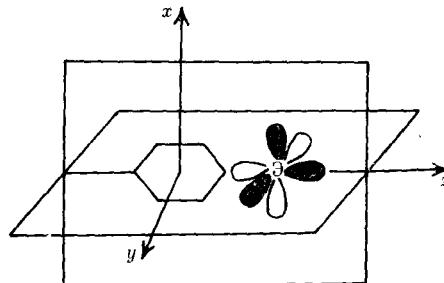
для бензольных π -орбиталей в качестве фрагментных принимают следующие значения диагональных элементов $H_{\mu\mu}$:

$$H_{\pi(\text{сим})} = H_{\pi(\text{асим})} = -9,24 \text{ эВ}; H_{\pi_i} = -12,23 \text{ эВ}$$

Для оценки недиагональных интегралов $H_{\mu\nu}$ используют такие «модельные» соединения, в ФЭС которых наблюдается полоса ионизации, соответствующая линейной комбинации μ -той и ν -той фрагментных орбиталей. Определяя из фотоэлектронного спектра соответствующее значение потенциала ионизации I_i и приравнивая $I_i = -\varepsilon_i$, находят параметр $H_{\mu\nu}$ из векового уравнения (1):

$$\begin{vmatrix} (H_\mu - \varepsilon_i) & H_{\mu\nu} \\ H_{\mu\nu} & (H_\nu - \varepsilon_i) \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

Возможность участия тех или иных фрагментных орбиталей в формировании МО определяется их симметрией. Например, производные бензола РНЭ, в которых заместители Э содержат атомы элементов IV—VII групп (например, SiMe_3 , PMe_2 , SMe , Cl), приближенно имеют симметрию группы C_{2v} . Под действием операций симметрии три π -орбитали бензольного ядра и p -орбитали атома Э преобразуются как показано ниже:



| C_{2v} | E | C_2^z | $\sigma_v^{(xz)}$ | $\sigma_v^{(yz)}$ | |
|---------------------------|-----|---------|-------------------|-------------------|-------|
| Φ_{π_i} | +1 | -1 | +1 | -1 | b_1 |
| $\Phi_{\pi}(\text{сим})$ | +1 | -1 | +1 | -1 | b_1 |
| $\Phi_{\pi}(\text{асим})$ | +1 | +1 | -1 | -1 | a_2 |
| $\Phi_{p_z(\text{Э})}$ | +1 | +1 | +1 | +1 | a_1 |
| $\Phi_{p_y(\text{Э})}$ | +1 | -1 | -1 | +1 | b_2 |
| $\Phi_{p_x(\text{Э})}$ | +1 | -1 | +1 | -1 | b_1 |

Предположим, что ВЗМО соединения РНЭ образуется в результате смешивания лишь $\Phi_{\pi(\text{сим})}$ -орбитали бензола и Φ_{p_x} -орбитали гетероатома Э. Тогда из уравнения (1) можно найти значение параметра $H_{\text{Э}\pi(\text{сим})}$, характеризующего степень смешивания указанных фрагментных орбиталей.

Если же учесть, что ВЗМО замещенного бензола образуется в результате смешивания не только $\Phi_{p_{\pi(\text{сим})}}$ - и $\Phi_{\pi(\text{сим})}$ -орбиталей, но и Φ_{π} -орбитали (все эти орбитали относятся к одному и тому же неприводимому представлению b_1 группы C_{2v}), то параметр $H_{\text{Э}\pi(\text{сим})}$ следует находить из решения векового уравнения третьего порядка (2):

$$\begin{vmatrix} (H_{\pi(\text{сим})} - \varepsilon) & H_{\text{Э}\pi(\text{сим})} & 0 \\ H_{\text{Э}\pi(\text{сим})} & (H_\text{Э} - \varepsilon) & H_{\text{Э}\pi_i} \\ 0 & H_{\text{Э}\pi_i} & (H_{\pi_i} - \varepsilon) \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

При этом используют соотношения между недиагональными элементами $H_{\mu\nu}$, характеризующими взаимодействия бензольных π -орбиталей с p_π -орбиталью гетероатома Э:

$$H_{\text{Э}\pi(\text{сим})} \cdot \sqrt{3} = H_{\text{Э}\pi(\text{асим})} \cdot 2 = H_{\text{Э}\pi_i} \cdot \sqrt{6} = H_{\text{ЭС}} \quad (3)$$

которые выбирают в соответствии со значениями указанных выше коэффициентов бензольных π -орбиталей.

Включение φ_{π_1} -орбитали в базис лишь незначительно изменяет величину $H_{\sigma_{\text{п,сим}}}$. Например, значения $H_{\sigma_{\text{п,сим}}}$, полученные описанными выше двумя способами и характеризующие смешивание фрагментной π -орбитали, преимущественно локализованной на атоме серы, с бензольной $\varphi_{\pi_{\text{сим}}}$ -орбиталью, практически одинаковы: $0,84 \pm 0,04$ эВ и $0,78 \pm 0,06$ эВ соответственно.

Особо следует подчеркнуть, что соотношения (3) позволяют оценивать значение параметра $H_{\sigma_{\text{С}}}$, который прямо характеризует взаимодействие p_{π} -орбитали гетероатома Э с $2p_{\pi}$ -орбиталью атома углерода.

В значениях потенциалов ионизации, найденных из ФЭС «модельных» соединений, а следовательно, и в значениях соответствующих параметров $H_{\mu\mu}$ и $H_{\mu\nu}$ учитываются эффекты межэлектронных взаимодействий. Поэтому основанные на таком способе параметризации квантовохимические расчеты можно проводить по схеме простого метода, без процедуры самосогласования.

Кроме того, в значения параметров $H_{\mu\mu}$ и $H_{\mu\nu}$, оцениваемые потенциалом ионизации, полученным из ФЭС, включается энергия реорганизации, а также изменения корреляционной и релятивистской энергий, которые сопровождают фотоионизацию. Таким образом, параметризация квантовохимических моделей, основанная на данных ФЭС, в значительной мере снимает ограничения теоремы Кулманса, очевидные при сопоставлении потенциалов ионизации I_i , измеренных из ФЭС, со значениями собственных энергий ϵ_i^{CCP} , рассчитанных в одноэлектронном приближении [46, 47]: $I_i = -\epsilon_i^{\text{CCP}}$. Вероятно, поэтому квантовохимические расчеты, в которых использован описанный выше способ параметризации, достаточно надежны для оценок электронной и молекулярной структур сложных органических и элементоорганических соединений и нередко сопоставимы по информативности с результатами значительно более громоздких расчетов в рамках ССП.

В следующих разделах обсуждены данные фотоэлектронных спектров ароматических углеводородов и соответствующих элементароматических соединений. Значения потенциалов ионизации соединений, которые предлагаются рассматривать как «модельные», сведены в табл. 1–3, б. Следует отметить, что фотоэлектронные спектры органических соединений некоторых элементов обсуждены в ряде обзоров [48–50]. Использование различными авторами разных квантовохимических моделей для интерпретации не позволяет, однако, по данным указанных обзоров сравнивать способность орбиталей различных элементов к смешиванию с π -орбиталями атомов углерода. Поэтому для выявления тенденций изменения молекулярно-орбитальных параметров соответствующих соединений с изменением атомного номера элемента в тех же таблицах приведены полученные нами результаты квантовохимического анализа МО-структуры по изложенной выше схеме. В качестве параметров, оценивающих степень смешивания орбиталей, сравниваются значения интегралов $H_{\sigma_{\text{Э}}}$ и $H_{\sigma_{\text{С}}}$.

В обзоре анализу подвергнуто смешивание углеродных π -орбиталей с орбиталями гетероатома не только в «модельных» соединениях, в которых атомы элементов находятся в качестве заместителей, но и в циклических соединениях — в π -донорах, элементабензолах, соответствующих гетероциклах.

II. π -ОРБИТАЛИ БЕНЗОЛА И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Молекулярные π -орбитали бензола хорошо изучены и их структура частично обсуждена выше. Ионизация вырожденных $1e_{1g}$ - π -орбиталей наблюдается при 9,24 эВ, ионизация верхней по энергии σ -орбитали — при 11,44 эВ и, наконец, ионизация низшей π -орбитали ($1a_{2u}$) — при 12,23 эВ [43]. Это отнесение подтверждается «перфторэффектом» [44, 45]: переход от непредельного или ароматического соединения к его пер-

фторированному аналогу приводит к небольшому изменению энергий π -орбиталей, в то время как энергии σ -орбиталей значительно уменьшаются, что видно из значений потенциалов ионизации гексафторбензола [45]: 10,12 (π_2, π_3); 12,73 (π_1); 14,02 (σ) эВ.

С помощью «перфторэфекта» для нафталина [45] было показано, что ионизация его σ -орбиталей соответствует полосе в фотоэлектронном спектре начинающаяся при 11 эВ; полосы в области меньших энергий относят к ионизации π -орбиталей. Этот вывод находится в хорошем согласии с результатами неэмпирического расчета, согласно которому четыре верхние MO нафталина являются π -орбиталями, а пятая — σ -орбиталяю. Такой же вывод был получен с помощью расчетов по методу MOX, параметризованными ФЭС [51—55]; ниже перечислены потенциалы ионизации (эВ) и их отнесение:

| | | | | | |
|----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 8,12 | 8,91 | 10,08 | 10,85 | 11,05 |
| D_{2h} | $1a_u$ | $2b_{1u}$ | $1b_{3g}$ | $1b_{2g}$ | $1b_{1u}$ |

Зависимость структуры молекулярных орбиталей полициклических ароматических углеводородов от числа бензольных ядер изучена с помощью различных квантовохимических методов и данных ФЭС [49, 56—59]. Установлено, что энергия σ -орбитали бензола, соответствующая в ФЭС энергии ионизации 11,44 эВ, при переходе к нафталину становится равной 11,00 эВ и с увеличением числа конденсированных бензольных ядер заметно не изменяется. Поэтому, например, в ФЭС антрацена и фenantрена все полосы ниже 11,00 эВ однозначно относят к ионизации π -орбиталям:

| | | | | | |
|----------|-----------|-----------|--------|-----------|-----------|
| | 7,47 | 8,57 | 9,23 | 10,26 | 10,40 |
| D_{2h} | $2b_{2g}$ | $2b_{3g}$ | $1a_u$ | $1b_{2g}$ | $2b_{1u}$ |

Для больших полициклических ароматических углеводородов простой метод MOX также дает хорошие результаты: в частности, измеренные из ФЭС значения вертикальных потенциалов ионизации (I_i) полициклических ароматических углеводородов хорошо соответствуют значениям (ϵ_i) энергий π -орбиталям, рассчитанным в единицах β по схеме MOX:

$$I_i = -(\alpha_c + \epsilon_i \beta_{cc})$$

Это дает возможность определить абсолютные значения кулоновского интеграла α_c (в рамках простого метода параметр α_c совпадает с диагональным элементом H_c) и резонансного интеграла β_{cc} (интеграл β_{cc} совпадает с недиагональным элементом H_{cc}) [49]:

$$\alpha_c = H_c = -(6,55 \pm 0,34) \text{ эВ}$$

$$\beta_{cc} = H_{cc} = -(2,73 \pm 0,33) \text{ эВ}$$

Эти значения удобны для проведения простых квантовохимических расчетов энергий π -орбиталям ароматических углеводородов и их гетероциклических аналогов [49, 50, 58, 60].

III. ОСОБЕННОСТИ СМЕШИВАНИЯ ОРБИТАЛЕЙ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ II—VII ГРУПП С π -ОРБИТАЛЯМИ АТОМОВ УГЛЕРОДА

1. Атомы галогенов

Потенциалы ионизации p -электронов атомов галогенов имеют сравнительно высокие значения. Например, из ФЭС галогенводородов были найдены следующие значения I (эВ): 16,03—16,06 для фтора [61]; 12,74—12,82 для хлора [62]; 11,64—11,98 для брома [63], 10,38—11,05 для иода [62]. Энергии ионизации неподеленных электронов галогенов в галогенметанах несколько ниже и указаны в табл. 1. Эта особенность га-

ТАБЛИЦА I

К оценке степени смешивания p (галоген)- и π -орбиталей бензола в галогенбензонах РнЭ

| Θ | $I(\Theta)$, эВ | $I(\text{Ph}\Theta)$, эВ | $H_{\text{эл}} \pi$ (сим), эВ | Характеристики ВЗМО $\text{Ph}\Theta^*$ | | | | | УФ-спектр ** [69] |
|----------|-------------------------|---|-------------------------------|---|------------------|-------------------|-------------------|----------|--|
| | | | | ε , эВ | $c_{\text{фир}}$ | $c_{\text{мета}}$ | $c_{\text{пара}}$ | Θ | |
| F | 14,57 [52] | 9,11 (b_1); 9,82 (a_2); 12,12 (b_1); 12,45 [67] | -0,84 | -9,42 | -0,311 | 0,269 | 0,566 | 0,450 | 210 (3,93); 261 (2,30) |
| Cl | 11,28 [66] | 9,06 (b_1); 9,69 (a_2); 11,32 (b_2); 11,70 (b_1) [67] | -0,63 | -9,07 | -0,313 | 0,256 | 0,550 | 0,270 | 210 (3,88); 257 (2,33) |
| Br | 10,53; 10,86 [66] | 8,99 (b_1); 9,67 (a_2); 10,61 (b_2); 11,18 (b_1) [68] | -0,62 | -9,01 | -0,314 | 0,239 | 0,530 | 0,367 | 204 (3,79); 254 (2,95) |
| I | 9,54; 10,16 [66] | 8,78 (b_1); 9,75 (a_2); 10,59; 11,70 [8] | -0,59 | -8,80 | -0,300 | 0,186 | 0,453 | 0,600 | 207 (3,86); 226 (4,12); 257 (2,85) |

Обозначения: $I(\Theta)$ —потенциал ионизации p (Θ)-орбитали в галогенметанах МэЭ (по данным ФЭС); $I(\text{Ph}\Theta)$ —потенциалы ионизации галогенбензолов (по данным ФЭС).

* Характеристики ВЗМО галогенбензолов (энергии ε и коэффициенты c_μ) получены нами из расчета по методу MOX с параметризацией ФЭС (подробности расчетов см. во введении): $H_C = -6,75$ эВ; $H_{CC} = -2,5$ эВ [49].

** Указано положение полос поглощения, нм (в скобках—логарифмы коэффициентов молярного поглощения).

логенов находит отражение в их более высокой электроотрицательности по сравнению с атомами углерода и водорода [64].

Поскольку p -орбитали атома фтора ионизируются при наиболее высокой энергии, степень их смешивания с более легко ионизируемыми π -орбиталями углерода в молекулах фторбензолов не является значительной, что составляет принципиальную основу уже упомянутого «перфтор-эффекта», существенно снижающего энергию σ -орбиталей и в меньшей степени — энергии π -орбиталей. p -Электроны атомов хлора, брома и иода ионизируются легче, но это не ведет к более эффективному смешиванию их орбиталей с π -орбиталями бензольного ядра, поскольку эффективность смешивания орбиталей определяется не только разностью их энергий и симметрией, но и перекрыванием [65]. В табл. 1 приведены потенциалы ионизации p -электронов атомов галогенов в галогенметанах, потенциалы ионизации галогенбензолов и положения полос интенсивного длинноволнового поглощения в УФ-спектрах галогенбензолов. Там же приведены значения интегралов $H_{\text{эл}}(\text{сим})$, характеризующих степень смешивания p -орбиталей галогенов с π -орбиталью бензола.

Структура $\varphi_{\pi(\text{асим})}$ -орбитали не меняется, но она имеет более низкую энергию, по-видимому, вследствие индуктивного эффекта галогена.

В полном согласии с многочисленными экспериментальными данными из сравнения коэффициентов ВЗМО для различных галогенбензолов следует, что атомы галогенов являются o , p -ориентантами, причем ориентирующий эффект более выражен у атома фтора. Из сравнения значений интегралов $H_{\text{эл}}$ оказывается, что орбитали фтора смешиваются в наибольшей степени с π -орбиталями бензольного ядра. Но в соответствии со значениями коэффициентов c_θ , вклад неподеленных электронов галогена в ВЗМО галогенбензола увеличивается в ряду



Наибольшее батохромное смещение бензольные полосы поглощения претерпевают в УФ-спектре фторбензола [69]: интенсивная длинноволновая полоса поглощения наблюдается в спектре фторбензола при 210 нм вместо 203 нм в спектре бензола. В УФ-спектре иодбензола появляется новая по сравнению с другими галогенбензолами полоса поглощения при 226 нм, которую можно было бы объяснить смешиванием $5p_x(\text{I})$ -и бензольных π -орбиталей. Однако эта же полоса наблюдается и в элек-

гронном спектре иодид-иона: по-видимому, поглощение при 226 нм является следствием локальных электронных переходов и не связано с системой p - π -сопряжения. Отметим также, что в области 226 нм поглощает дифенилиодоний-катион [69, 70] (ультрафиолетовые спектры соединений, в которых атомы брома и хлора связаны с двумя фенильными группами, изучены в работах [71–73]).

Имеются и другие оценки орбитальных взаимодействий в галогенбензолах [67, 74–77]. В частности, в работе [75] степень смешивания орбиталей атомов галогенов с π -орбиталами бензола оценивается менее строгим (по сравнению с предлагаемым нами — значение интеграла $H_{\text{эк}}$) критерием — величиной расщепления энергий бензольных b_1 - и a_2 -орбиталей (ниже указаны галогенбензол и величина расщепления энергий этих орбиталей, эВ): фторбензол, 0,44; хлорбензол, 0,57; бромбензол, 0,64; иодбензол, 0,71. Согласно этому критерию, $5p$ -орбиталь иода смешивается с бензольными π -орбиталями в большей степени, нежели $2p(F)$ - , $3p(Cl)$ - и $4p(Br)$ -орбитали [75].

2. Атомы элементов подгруппы кислорода

Как и в подгруппе фтора, в подгруппе кислорода увеличение атомного номера элемента приводит к уменьшению его относительной электроотрицательности. В арил(алкил)халькогенидах (по сравнению с галогенбензолами) существенно заметнее, однако, влияние пространственного строения на условия смешивания орбиталей. Рассмотрим для примера как изменяется при различных Э строение соединений вида $R_2\mathcal{E}$.

Валентный угол в гидридах $H_2\mathcal{E}$ уменьшается при переходе от кислорода к теллуру: O, 104,5°, S, 92,2°; Se, 91,0°; Te 89,5° [78]. В диметилхалькогенидах $Me_2\mathcal{E}$ валентные углы C—Э—C несколько больше, но тенденция их изменения та же: O, 111,5° [78]; S, 98,9° [79]; Se, 98° [80]; Te, 93° [81]. Близость валентного угла C—Э—C в соединениях $R_2\mathcal{E}$ к 90° можно использовать для характеристики отклонения орбиталей неподеленной пары электронов от p -орбиталей изолированных атомов. Используя эту оценку, можно считать, что в ряду диметилхалькогенидов лишь p -орбитали теллура практически не смешиваются с орбиталями метильных групп: угол C—Te—C в диметилтеллурите незначительно отличается от 90°. Характер неподеленных электронов атомов халькогенов в соединениях вида $R_2\mathcal{E}$ надежно определяется в рамках метода молекулярных орбиталей [30]. Оказывается, что из двух пар неподеленных электронов, формально не участвующих в образовании связей с атомами водорода (например, в молекуле воды) лишь одна из-за свойств симметрии (b_1 , для группы симметрии C_{2v}) не может смешиваться с s -орбиталями атомов водорода. Другая орбиталь имеет симметрию, a_1 , т. е. такую же, как и (+)-комбинация s -орбиталей атомов водорода, и может с ней смешиваться.

В диметильных производных халькогенов $Me_2\mathcal{E}$ симметрию b_1 имеет не только $p_x(\mathcal{E})$ -орбиталь, но и некоторые комбинации атомных орбиталей углерода [35]. В этих соединениях p_x -орбиталь халькогена уже участвует в образовании молекулярной орбитали, преимущественно локализованной на халькогене: в ФЭС диметилхалькогенидов полосы ионизации соответствующих p -орбиталей халькогенов сравнительно узкие (хотя и более широкие, чем в ФЭС гидридов [3]).

Очевидно, еще более широкие возможности для смешивания орбитали неподеленной пары электронов халькогенов с орбиталями заместителей появляются в соответствующих ароматических производных. Вероятно, поэтому угол C—Э—C в соединениях вида Ph $\mathcal{E}Me$ еще больше: O, $120 \pm 2^\circ$ [82]; S, $106 \pm 2^\circ$ [83]; Se, $99,6 \pm 2,5^\circ$ [84]; Te, 101° [85]. На структуру МО этих соединений значительное влияние оказывает стероэлектронный фактор. Например, фенил(алкил)халькогениды могут находиться в конформации, в которой алкильная группа ориентирована в плоскости бензольного ядра, а p_x -орбиталь имеет наиболее благоприятные условия для смешивания с π -орбиталями углерода (двуугранный угол $\phi = 0^\circ$). Для этих соединений возможна и иная конформация, стерически

ТАБЛИЦА 2

К оценке степени смешивания p -орбиталей элементов VIa группы с π -орбиталями бензола в соединениях PhEMe

| Э | $I(\text{Э}), \text{эВ}$ | $I(\text{PhEMe}), \text{эВ}$ | $H_{\text{Э}} \pi, \text{эВ}$ | Характеристики ВЗМО PhEMe^* | | | | | УФ-спектр ** [97] |
|----|--------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|---|
| | | | | $\epsilon, \text{эВ}$ | c_{ortho} | c_{meta} | $c_{\text{пара}}$ | $c_{\text{Э}}(\text{Me})$ | |
| O | 10,04 [93] | 8,21; 9,17; 10,76; 12,14; 13,67; 15,37; [95] *** | -1,37 | -8,33 | 0,38 | -0,15 | -0,47 | -0,54 | 220 (3,89); 265 (3,43); 271 (3,30); 278 (3,27) |
| S | 8,67 [94] | 8,07; 9,28; 10,15 [86] **** | -0,84 | -8,16 | -0,30 | 0,10 | 0,36 | 0,77 | 254,5*****(3,99) |
| Se | 8,40 [35] | 7,99; 8,29; 9,24; 9,81; 10,77 [90] | -0,72 | -8,07 | 0,27 | -0,08 | -0,31 | -0,84 | 250 (3,79); 271 (3,51) |
| Te | 7,89 [35] | 7,6—7,83; 9,20; 10,27 [85] | -0,69 | -7,70 | 0,24 | -0,05 | -0,26 | -0,89 | 223 (3,99); 269 (3,69); 331 (2,84) |

Обозначения: $I(\text{Э})$ —потенциал ионизации электронов p (Э)-орбитали в соединениях $\text{Me}_2\text{Э}$ (по данным ФЭС); $I(\text{PhEMe})$ —потенциалы ионизации элементанизолов (по данным ФЭС).

* Характеристики ВЗМО элементаниров (энергии α и коэффициенты c_{μ}) получены из расчета по методу MOX с параметризацией ФЭС.

** Указано положение полос поглощения, нм' (в скобках—логарифмы коэффициентов молярного поглощения).

*** Ср. данные [96].

**** Ср. данные [42].

***** В [98] указаны полосы поглощения тиоанизола при 200, 254 и 280 нм.

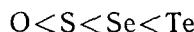
менее затрудненная, но невыгодная с точки зрения энергии $n-\pi$ -сопряжения. Речь идет о перпендикулярной конформации, в которой орбиталь неподеленных электронов находится в плоскости бензольного ядра (и может, следовательно, смешиваться лишь с $\sigma(\text{CC})$ -орбиталями остова), а связь Э—C(H₃) находится в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного ядра (двуухгранный угол $\varphi=90^\circ$).

Конформационные свойства фенил(алкил)халькогенидов были изучены различными методами. Отметим здесь лишь некоторые работы, в которых для этой цели применен метод ФЭС. В ряде работ в фотоэлектронных спектрах фенил(метил)халькогенидов «плоскому» ($\varphi=0^\circ$) и «не-плоскому» ($\varphi=90^\circ$) конформерам приписаны собственные полосы ионизации [86—91]. В то же время в спектре теллуранизола, по предположению авторов [85], регистрируются плоская конформация и конформация с двухгранным углом $\varphi \sim 60^\circ$. Однако надежность оценки по данным ФЭС неплоских конформаций, незначительно отличающихся энергиями, поставлена под сомнение в работе [92]. В целом полученные данные показывают, что сохранение свободного вращения заместителей вокруг связи Э—R в соединениях Ag—Э—R не препятствует смешиванию p -орбиталей халькогенов с π -орбиталями бензола.

Относительное участие $p(\text{Э})$ -орбиталей и π -орбиталей в ВЗМО для аналогов анизола иллюстрируют данные табл. 2. В ней приведены также значения потенциалов ионизации неподеленной пары электронов халькогенов в диметилхалькогенидах $\text{Me}_2\text{Э}$ (их применяли для оценки энергий $p_{\text{a}}(\text{Э})$ -орбиталей, смешивающихся с π -орбиталями) и значения потенциалов ионизации соединений вида $\text{C}_6\text{H}_5\text{ЭMe}$. Для оценки значений интегралов $H_{\text{Э}\pi}$ в рамках схемы MO ЛКФО использованы значения первых потенциалов ионизации этих соединений.

Из табл. 2 видно, что в ряду O, S, Se, Te наиболее сильно смешиваются $p(\text{Э})$ - и π -орбитали в случае элемента второго периода (так же как и для галогенов). Именно для кислорода оказывается наиболее благоприятное сочетание названных выше факторов, определяющих степень смешивания орбиталей. По данным расчета методом MOX (параметризация ФЭС), метоксигруппа среди других групп вида ЭMe является и наиболее сильным o -, n -ориентантом. По мере увеличения атомного номера

элемента, снижения потенциала ионизации электронов, находящихся на p -орбитали, и увеличения в связи с этим разности энергий взаимодействующих p - и π (сим)-орбиталей, вклад АО халькогена в ВЗМО молекулы Ph Θ Me возрастает в ряду:



Переход от анизола к тиоанизолу, селенанизолу и теллуранизолу сопровождается батохромным смещением длинноволнового поглощения в УФ-спектрах (см. табл. 2). Максимальное смещение интенсивной длинноволновой полосы наблюдается в спектре тиоанизола. Частично эти факты объясняются повышением энергии ВЗМО в указанном ряду соединений [97, 99, 100]. Возможно также и участие вакантных d -орбиталей, которые именно у атома серы имеют наиболее благоприятные возможности для смешивания с вакантными π -орбиталями бензола. Полосы поглощения при 223 и 331 нм, наблюдаемые в спектре теллуранизола, в значительной мере обусловлены, по-видимому, локальными эффектами.

Отметим также, что имеются и другие схемы параметризации квантовохимических расчетов, основанные на данных ФЭС [30, 101–108]. В принятой в этом обзоре методике оценки параметров H_{uv} не учитывается в явном виде влияние индуктивного эффекта заместителя Θ на энергию бензольных π -орбиталей и различие в индуктивных эффектах Me- и Ph-групп при оценке энергии АО элементов. При параметризации, основанной на данных ФЭС для n -дизамещенных бензолов в работе [30], вносится поправка на изменение энергии $n(\Theta)$ -орбитали вследствие индуктивного влияния бензольного фрагмента, но не учитывается различная чувствительность к индуктивному эффекту бензольных $\Phi_{\pi(\text{сим})}$ - и $\Phi_{\pi(\text{асим})}$ -орбиталей.

Квантовохимические работы в π -приближении, параметризованные на основе данных ФЭС, успешно применены [109–119] для анализа MO и элементароматических соединений — моно- и полициклических ароматических соединений, содержащих гетероатомы в цикле. В частности, расчеты в π -приближении, проведенные с использованием следующих значений параметров (эВ):

$$\alpha_s = -9,4; \alpha_{se} = -8,5; \alpha_c = -7,0; \beta_{cs} = -1,8; \beta_{ces} = -1,5; \beta_{cc} = -3,0$$

позволили надежно интерпретировать фотоэлектронные спектры фурана и его аналогов [109, 110]. В молекуле тиофена, например, $3p_{\pi}$ -орбиталь атома серы полностью сопряжена с π -орбиталями углерода с образованием делокализованных MO, и при фотоионизации в виде отдельной полосы в спектре не проявляется: первые два потенциала ионизации при 8,9 и 9,5 эВ приписываются двум высшим π -уровням — $a_2(\pi)$ и $b_1(\pi)$ соответственно. Замещение атома S на атомы O, Se, Te незначительно затрагивает $a_2(\pi)$ -уровень и существенно изменяет энергию $b_1(\pi)$ -уровня. Такого рода зависимость энергии названных выше MO от природы гетероатома становится понятна при анализе их симметрии: энергия $a_2(\pi)$ -MO, которая имеет узловую плоскость, проходящую через гетероатом, меняется меньше, чем энергия $b_1(\pi)$ -орбитали, в которую вносит значительный вклад орбиталь гетероатома [109, 110]. Ниже приведены значения потенциалов ионизации (эВ) a_2 - и b_1 -орбиталей соединений (I):

| | O | S | Se | Te |
|-------|-------|------|------|------|
| a_2 | 8,90 | 8,87 | 8,80 | 8,81 |
| b_1 | 10,32 | 9,52 | 8,95 | 8,27 |

(I)

Этот вклад становится максимальным при $\Theta=\text{Te}$: у теллурофена высшей занятой является $b_1(\pi)$ -орбиталь.

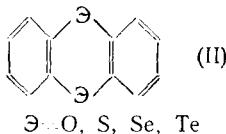
Характер $p(\Theta)-\pi$ -смешивания в трициклических соединениях иллюстрируют данные работы [119], в которой изучены и интерпретированы фотоэлектронные спектры аналогов дифенилофурана. Сравнение измеренных (ФЭС) и рассчитанных (МОХ, параметризация ФЭС) значений по-

тенциалов ионизации, например, дibenзоселенофена, проведено ниже:

| | | | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $I_{\text{эксп.}}$, эВ | 7,88 | 8,30 | 9,25 | 9,95 | 10,43 | 11,27 | 12,93 |
| $I_{\text{расч.}}$, эВ | 8,07 | 8,51 | 9,25 | 9,81 | 10,07 | 11,47 | 12,58 |
| Орбиталь | $5b_2$ | $2a_2$ | $4b_2$ | $3b_2$ | $2b_2$ | $1a_2$ | $1b_2$ |

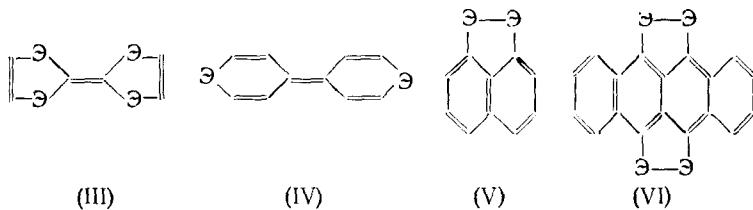
Видно, что фрагментные π -орбитали бензольных ядер и p -орбитали гетероатома смешиваются в молекуле этого соединения в такой же степени, как и в модельном соединении — селенанизоле. Аналогичный вывод относится и к другим аналогам дibenзофурана, имеющим плоские молекулы [120—123] и максимальные значения перекрывания $p(\mathcal{E})$ - и π -орбиталей. В УФ-спектрах соединений ряда дibenзофурана наибольшие изменения энергий электронных переходов наблюдаются при переходе от дibenзофурана (максимумы поглощения при 249, 281 и 297 нм [124]) к дibenзотиофену (максимумы поглощения при 286, 313 и 323 нм [124]), в то время как спектры дibenзоселенофена и дibenзотеллурофена [125] практически повторяют спектр их тиоаналога.

В трициклических соединениях общего строения



в молекулах которых число π -электронов не удовлетворяет правилу Хюкеля для ароматических соединений, p -орбитали халькогенов и углеродные π -орбитали смешиваются менее эффективно. Так, например, значение недиагонального матричного элемента $H_{0\pi(\text{асим})}$, найденное из данных ФЭС соединения (II), $\mathcal{E}=\text{O}$, равно 0,94 эВ, тогда как из ФЭС анизола получено значение 1,19 эВ. Хотя молекула дibenzo-*n*-диоксина в кристаллическом состоянии является плоской [126], наблюдаемые для соединений (II) расхождения измеренных и рассчитанных значений потенциалов ионизации [127—129], возможно, обусловлены неплоскостью их молекул в газовой фазе [130—132].

Среди других соединений, в которых атомы халькогенов находятся в составе циклов, имеющих число p -электронов больше шести, следует отметить производные тетратиафульвалена (III), дитиапирианилидена (IV), нафтилина (V) и тетрацена (VI). Интерес к особенностям структуры МО соединений (III)—(VI), в которых $\mathcal{E}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ объясняется тем, что эти соединения проявляют донорные свойства в высокопроводящих комплексах с π -акцепторами [133—137].



В частности, в работе [135] изучены ФЭС тетратио-, дитиодисе-лено- и тетраселенофульваленов (IIIa), (IIIb), (IIIc), соответственно. В области низких энергий ионизации (ниже 11 эВ) все три соединения имеют практически одинаковые фотоэлектронные спектры: замена атома S на Se не приводит к обращению последовательности молекулярных орбиталей. Существенно, что энергии всех π -орбиталей, кроме ВЗМО, несколько повышаются при последовательной замене атомов серы на селен. Напротив, энергия ВЗМО, наиболее делокализованной из орбиталей, несколько понижается (первые потенциалы ионизации молекул (IIIa), (IIIb), (IIIc) равны соответственно 6,70; 6,75 и 6,90 эВ.)

Интересные результаты получены методом МО ЛКФО при анализе орбитальных взаимодействий в 1,8-нафтилендисульфиде (V) [136]. Занятые молекулярные π -орбитали этого соединения формируются из со-

ответствующих орбиталей двух фрагментов — молекулы нафтилина и дисульфидного мостика. Для нафтилового фрагмента (группа симметрии приближенно C_{2v}) учтены следующие МО [45]: $-8,13(a_2)$; $-8,88(b_1)$; $-10,01(b_1)$; $-11,37(a_2)$; $-13,80(b_1)$ эВ. Взаимодействие между p_π -орбиталями двух соседних атомов серы приводит к двум новым уровням энергии ($-8,1(a_2)$ и $-10,1(b_1)$ эВ), которым соответствуют волновые функции в виде линейных $p(-)$ - и $p(+)$ -комбинаций [138, 139]. Нахождение энергий МО 1,8-нафтилендисульфида сводится к решению двух вековых уравнений, составленных соответственно для орбиталей a_2 и b_1 . Значения диагональных матричных элементов $H_{\mu\mu}$ приравниваются к энергиям базисных фрагментных орбиталей (Φ О), а значения недиагональных матричных элементов находят из соотношения

$$H_{\mu\nu} = \sqrt{2} \cdot C_\mu \beta_{CS}$$

Здесь C_μ — коэффициент МО нафтилина в месте присоединения дисульфидного мостика (для положений 1 и 8 значения C_μ одинаковы и для перечисленных выше первых четырех занятых МО равны 0,425; 0; 0,263 и 0,301 соответственно); β_{CS} — интеграл, характеризующий взаимодействие $2p(C)$ - и $3p(S)$ -орбиталяй; в работе [140] принято $\beta_{CS} = -1,8$ эВ). Соответствующие вековые уравнения в рассматриваемом случае имеют следующий вид:

$$\begin{cases} \begin{vmatrix} (-8,13 - \epsilon) & 0,60\beta_{CS} & 0 \\ 0,60\beta_{CS} & (-8,10 - \epsilon) & 0,37\beta_{CS} \\ 0 & 0,37\beta_{CS} & (-11,37 - \epsilon) \end{vmatrix} = 0; \\ \begin{vmatrix} (-10,01 - \epsilon) & 0,57\beta_{CS} & 0 \\ 0,57\beta_{CS} & (-10,1 - \epsilon) & 0,43\beta_{CS} \\ 0 & 0,43\beta_{CS} & (-13,80 - \epsilon) \end{vmatrix} = 0 \end{cases}$$

Данные расчета очень хорошо согласуются с экспериментом. На рис. 1 показана качественная диаграмма, описывающая распределение π -орбиталей по энергии в молекуле 1,8-нафтилендисульфида (указаны оценки значений энергий МО: в скобках — по данным ФЭС, без скобок — по данным расчета).

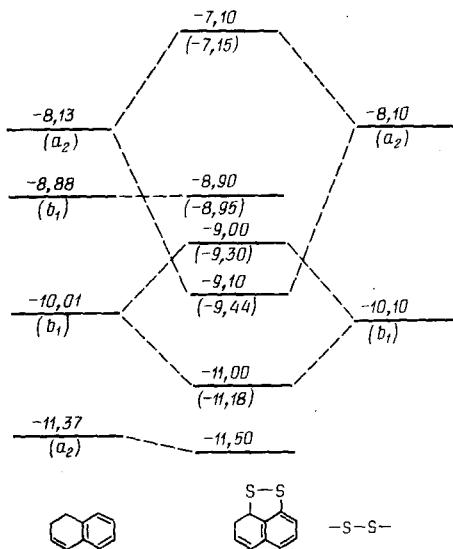


Рис. 1. Схема формирования π -орбиталей 1,8-нафтилендисульфида [136] (значения энергий указаны в эВ)

Заканчивая обсуждение закономерностей образования МО из фрагментных $p(\Theta)$ - и π -орбиталяй в соединениях элементов VIIa группы от-

метим, что хотя степень смешивания ФО снижается в ряду $O > S > Se > Te$, наиболее перспективными π -донорами в составе соответствующих комплексов органических металлов найдены соединения селена, а в некоторых случаях и теллура [141, 142].

3. Атомы элементов подгруппы азота

В противоположность диметилхалькогенидам $Me_2\mathcal{E}$, в ряду соединений $Me_3\mathcal{E}$ (где $\mathcal{E} = N, P, As, Sb$) увеличение атомного номера и снижение электроотрицательности элемента Э вовсе не ведет к уменьшению значения потенциала ионизации его неподеленных электронов: потенциалы ионизации триметиламина, триметилфосфина и триметиларсина практически одинаковы (и даже наблюдается небольшой рост при переходе от N к As) [143]. В большей степени различаются потенциалы ионизации неподеленных пар электронов гетероатомов в гидридах $H_3\mathcal{E}$ [144]; соответствующие данные приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3
К оценке степени смешивания n -орбиталей элементов Va группы с π -орбиталями бензола в соединениях $Ph\mathcal{E}Me_2$

| Э | $I(\mathcal{E})$, эВ * [143] | $I(Ph\mathcal{E}Me_2)$, эВ | $H_{\mathcal{E},\pi}$, эВ | Характеристики ВЗМО $Ph\mathcal{E}Me_2$ * | | | | | УФ-спектр **, [149] |
|----|----------------------------------|--|----------------------------|---|------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|---------------------------|
| | | | | ϵ , эВ | $c_{\text{пар}}$ | $c_{\text{желт}}$ | $c_{\text{спир}}$ | $c_{\mathcal{E}Me_2}$ | |
| N | 8,50 | 7,6; 9,2; 10,0 [146] | -1,21 | -7,82 | -0,36 | 0,08 | 0,39 | 0,72 | 251 (4,45); 299 (3,31) |
| P | 8,60 | 8,45 (n); 9,2 ($a_2 + b_1$) [146] | -0,34 | -8,47 | -0,18 | 0,08 | 0,23 | 0,91 | 251 (3,54) |
| As | 8,65 | 8,67 (n); 9,31 ($a_2 + b_1$); 10,7–11,0 [148] | 0,0 | — | — | — | — | — | 241,5 (3,83) |
| Sb | 8,48 | — | — | — | — | — | — | — | 250 (2,57) |

Обозначения: $I(\mathcal{E})$ — потенциал ионизации электронов n (\mathcal{E})-орбитали в соединениях $Me_3\mathcal{E}$ (по данным ФЭС); $I(Ph\mathcal{E}Me_2)$ — потенциалы ионизации соединений —аналогов N, N -диметиланилина (по данным ФЭС).

* Характеристики ВЗМО соединений $Ph\mathcal{E}Me_2$ (энергии ϵ и коэффициенты c_{μ}) получены из расчетов по методу MOX с параметризацией ФЭС) подробности расчетов см. во введении.

** Указано положение полос поглощения, нм (в скобках — логарифмы коэффициентов молярного поглощения).

Анализируя эту особенность соединений Va группы следует иметь в виду изменение геометрии, в частности, в ряду соединений $Me_3\mathcal{E}$ и соответствующее изменение гибридизации орбитали неподеленных электронов гетероатома: например угол С—Э—С уменьшается от 108° (Me_3N) до 99° (Me_3P) и 96° (Me_3Sb). Согласно [145], увеличение отклонения от плоского строения при переходе от N к Sb соответствует значительному изменению в гибридизации орбитали неподеленных электронов, увеличению ее s -характера и соответствующему уменьшению ее энергии. Такие гибридные орбитали неподеленных электронов для элементов V группы, видимо, правильнее обозначать буквой « n » вместо « p ».

По-видимому, прежде всего от степени гибридизации n -орбитали зависит ее смешивание с π -орбиталями в соответствующих производных бензола $Ph\mathcal{E}Me_2$ [146, 147]. В противоположность N, N -диметиланилину, в молекуле которого активно смешиваются n -орбитали азота и π -орбитали углерода, в P, P -диметилфенилфосфине $n(P)$ - π -смешивание значительно слабее [146] (см. табл. 3).

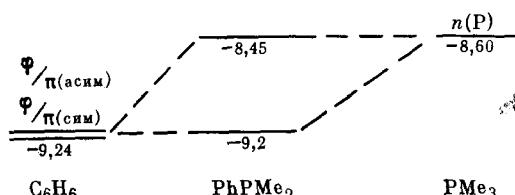
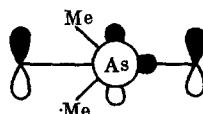


ТАБЛИЦА 4

Потенциалы ионизации I , эВ соединений $\text{Ph}_3\mathcal{E}$ по
данным ФЭС [154]

| \mathcal{E} | I_1 | I_2 | I_3 | I_4 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| N | 7,00 | 8,81 | 9,25 | 10,29 |
| P | 7,85 | 9,02 | 9,18 | 9,68 |
| As | 8,03 | — | 9,10 | 9,58 |
| Sb | 8,08 | — | 9,06 | — |

В работе [148] изучена конформация и фотоэлектронные спектры винилдиметил- и фенилдиметиларсина. В этих соединениях $n(\text{As})$ - и π -орбитали не смешиваются; первые потенциалы ионизации триметиларсина и фенилдиметиларсина практически одинаковы и равны 8,65 и 8,67 эВ соответственно. Интересно отметить, что с помощью расчета по методу ППДП/2 для фенилдиметиларсина обнаружена оптимальная конформация, в которой n -орбиталя атома мышьяка, биссектриса угла $\text{Me}-\text{As}-\text{Me}$ и бензольное ядро находятся в одной плоскости:



Этот вывод не является неожиданным: такая же конформация была обнаружена ранее в растворе для диалкил(n -толил)fosфинов [150]. Напротив, как и предполагалось, молекула N,N -диметиланилина имеет благоприятную для $n(\text{N})-\pi$ -сопряжения конформацию: фрагмент PhNC_2 является почти плоским — среднее значение угла $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ составляет 116° [151]. Отметим в связи с этим, что эффекты $n(\text{P})-\pi$ -сопряжения в ряду соединений трехкоординированного фосфора и его аналогов подробно изучались и другими методами, в частности методом потенциометрического титрования [152].

В работах [153, 154] изучено формирование МО трифениламина и его аналогов вида $\text{Ph}_3\mathcal{E}$. В табл. 4 приведены значения вертикальных потенциалов ионизации $\text{Ph}_3\mathcal{E}$, расположенные ниже 11 эВ [154]. Потенциалы ионизации при 9 эВ (I_2 и I_3) приписаны орбиталям, преимущественно локализованным в бензольных ядрах; потенциалы ионизации I_1 и I_4 отнесены к орбиталям, образованным смешиванием бензольных π -орбиталей и орбиталей неподеленных электронов гетероатомов. Максимальное смешивание $n(\mathcal{E})$ - и углеродных π -орбиталей наблюдается в трифениламине: в фотоэлектронном спектре этого соединения ионизации изолированных $n(\text{N})$ - и π -орбиталей не наблюдаются. Первая полоса в фотоэлектронном спектре, характеризующая $n(\mathcal{E})-\pi$ -смешивание, становится более узкой при переходе от N к P и далее к As и Sb [153]. В этом ряду соединений, так же как и в ряду соединений $\text{Ph}\mathcal{E}\text{Me}_2$, степень $n(\mathcal{E})-\pi$ -смешивания резко уменьшается при переходе от N к P, а при переходе к As и Sb снижается еще более:



Данные ФЭС для n -дизамещенных бензолов формулы $n\text{-Me}_2\mathcal{E}-\text{C}_6\text{H}_4-\mathcal{E}\text{Me}_2$ находятся в полном соответствии с выводами о существенно различной степени $n(\mathcal{E})-\pi$ -смешивания в соединениях азота и фосфора [147].

Следует, однако, еще раз подчеркнуть, что слабовыраженная способность n -орбитали трехкоординированного атома фосфора (а также мышьяка и сурьмы) смешиваться с π -орбиталями обусловлена особенностями ее гибридизации. Альтернативное объяснение указанного явления геометрическими причинами (различием в эффективных размерах $3p(\text{P})$ - и $2p(\text{C})$ -орбиталей, большей длиной связей $\mathcal{E}-\text{C}$ по сравнению

ТАБЛИЦА 5

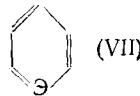
Спектральные характеристики элементабензолов РнЭ (где Э—элемент Va группы)

| Э | $I(\text{Ph}\text{Э})^*$, эВ [160] | УФ-спектр** [17, 161] |
|----|---|---|
| N | 9,7—9,8 ($11a_1$, σ/n ; $1a_2$, π), 10,5 ($2b_1$, π); 12,5 ($7b_2$, σ); 12,6 ($1b_1$, π) | 175 (4,90); 192 (3,80); 250 (3,30) 270 (2,65) |
| P | 9,2 ($3b_1$, π); 9,8—10,0 ($4a_2$, π ; $13a_1$, σ/n); 11,5 ($8b_2$, σ); 12,1 ($2b_1$, π) | 213 (4,28); 246 (3,93); 290 пл (2,40) |
| As | 8,8 ($5b_1$, π); 9,6—9,9 ($2a_2$, π ; $17a_1$, σ/n); 11,0 ($10b_2\sigma$); 11,8 ($4b_1$, π) | 219 (4,18); 268 (4,04); 305 пл (2,54) |
| Sb | 8,3 ($7b_1$, π); 9,4—9,6 ($2a_2$, π ; $21a_1$, σ/π); 10,4 ($12b_2$, σ); 11,7 ($6b_1$, π) | 236; 312 |

* Потенциалы ионизации элементабензолов (по данным Ф. С.).

** Указано положение полос поглощения, нм (в скобках—логарифмы коэффициентов молярного поглощения), растворитель—циклогексан.

со связью N—C и т. д.) вряд ли справедливо, поскольку известны гетероароматические соединения с двухкоординированными атомами элементов группы Va вплоть до висмутабензола:

 $\text{Э}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$

Пространственное и электронное строение элементабензолов вида (VII) подробно изучено и обсуждено в ряде обзоров [48, 155]. В данном обзоре мы ограничимся лишь основными выводами из проведенных исследований, относящимися к сравнительным оценкам степени смешивания орбиталей различных элементов.

Молекулы соединений (VII) плоские, длины связей в них характерны для ароматических соединений. Например, по данным [156], длина связи фосфор—углерод в 2,6-диметил-4-фенилфосфабензоле равна 1,74 Å, в то время как длина двойной связи P=C в Ph₃P=CH₂ равна 1,65 Å, а длина одинарной связи P—C в триметилфосфине равна 1,87 Å. Длины связей углерод—азот, углерод—мышьяк и углерод—сульфур в соответствующих элементабензолах равны 1,37 Å [157], 1,85 Å [158] и 2,05 Å [159].

Основные спектральные характеристики элементабензолов (VII) приведены в табл. 5. Структура занятых молекулярных орбиталей этих соединений естественным образом объясняется в рамках простой схемы (теории) возмущения MO [160]: изменение уровней энергии бензольных π -орбиталей определяется коэффициентами этих орбиталей, относящимися к расположению гетероатома. В соответствии со значениями квадратов этих коэффициентов для трех π -орбиталей бензола ($2b_1$; 0,33; a_2 , 0; $1b_1$, 0,17), наибольшие изменения при введении гетероатома претерпевают потенциал ионизации $\varphi_{\pi(\text{сим})}$ -орбитали ($2b_1$ -орбиталя); в меньшей степени меняется энергия π_1 -орбитали ($1b_1$ -орбиталя) и, наконец, практически не изменяется при замене фрагмента CH на гетероатом энергия $\varphi_{\pi(\text{асим})}$ -орбитали (a_2 -орбиталя). Отметим, что имеют место линейные соотношения между потенциалами ионизации π -орбиталей соединений (VII) и потенциалами ионизации (I_α) p -орбиталей элементов [160]:

$$I_{(2b_1)} = (5,24 + 0,36 I_\alpha), \text{ эВ} \quad (r=0,9998)$$

$$I_{(1b_1)} = (10,25 + 0,16 I_\alpha), \text{ эВ} \quad (r=0,9908)$$

(Значения I_α равны 14,53 для N; 11,0 для P; 9,81 для As; 8,64 эВ для Sb).

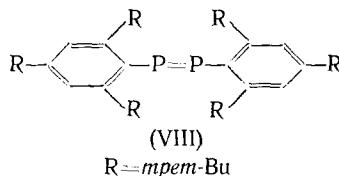
Описанный выше анализ структуры занятых MO элементабензолов (VII) в работе [160] обоснован с помощью расчета *ab initio* для фосфабензола, причем найдено, что ни одна из занятых MO этого соединения

не содержит заметного вклада вакантных $3d(P)$ -орбиталей (о роли этих орбиталей в формировании МО фосфабензола существует и иное мнение [162]).

Факт активного участия $p(\text{Э})$ -орбиталей в формировании π -МО элементабензолов интересно сравнить с данными о характере орбиталей неподеленных электронов гетероатомов в этих гетероциклах: в фотоэлектронных спектрах как гидридов $\text{H}_3\text{Э}$, так и элементабензолов ионизация неподеленных электронов наблюдается в области 10 эВ, однако соответствующие полосы в спектре перекрыты с полосами ионизации π -орбиталей бензола [160, 163—165]. Впервые наблюдали ионизацию неподеленных электронов sp^2 -гибридизованного атома фосфора в виде отдельной полосы авторы работы [164]: полуширина полосы в фотоэлектронном спектре 2-фосфанафталина оказалась лишь на 20% меньше полуширины полосы ионизации неподеленных электронов sp^3 -гибридизованного атома фосфора. По-видимому, π -орбиталя атома фосфора, расположенная в молекулах фосфорарomaticких соединений (фосфабензол, фосфанафталин, фосфаантрацен) в плоскости углеродного фрагмента, смешивается с $\sigma(\text{CC})$ -орбиталями.

Ранее способность $3p(P)$ -орбиталей к заметному перекрыванию с $2p(C)$ -орбиталями была обнаружена в линейных соединениях, в частности, в окрашенных — типа цианинов и триарилметанов [166—169]: рентгеноструктурным исследованием найдено, например, что длина связи фосфор — углерод в фосфаметинцианинах равна 1.76 Å [168, 169], т. е. практически такая же, как и в фосфабензоле (1,74 Å).

Геометрические параметры p -орбиталей элементов высоких периодов не препятствуют их перекрыванию как с π -орбиталями sp^2 -гибридизованного атома углерода, так и с $p(\text{Э})$ -орбиталями другого атома Э. Недавно выделен и охарактеризован *бис*-(2,4,6-три-*трет*-бутилфенил)дифосфен — первое устойчивое соединение с двойной связью между атомами фосфора [170] (ср. более ранние сообщения [171—173]).



Молекула дифосфена (VIII) плоская, длина связи $P=P$ составляет 2,034 Å; УФ-спектр (284 (ϵ 15660), 340 (ϵ 7690), 460 (ϵ 1360)) очень напоминает спектр N-аналога — *бис*(2,4,6-три-*трет*-бутилфенил)диазена [174].

4. Атомы элементов подгруппы углерода

Обсудим особенности поведения бензольных π -орбиталей под влиянием заместителей, включающих атомы элементов IVa группы. В sp^3 -валентном состоянии эти элементы имеют тетраэдрическую направленность связей со сравнительно низкими потенциалами ионизации. В соответствующих неплоских соединениях σ - и π -орбитали отдельных фрагментов способны поэтому смешиваться, хотя, например, в соединениях общего строения PhEMe_3 возмущение π -орбиталей бензола невелико: первый потенциал ионизации при переходе от бензола к фенилtrimетилсилану снижается лишь на 0,24 эВ.

Взаимодействие π -орбиталей бензольного ядра с орбиталями $\sigma(\text{Э}-\text{C})$ -связей в соединениях PhEMe_3 подробно обсуждается во многих работах; некоторые вопросы, относящиеся к этой проблеме, рассматривались выше (во введении).

В ряду соединений PhEMe_3 речь идет о возможности смешивания бензольной $\Phi_{\pi(\text{сим})}$ - и $\sigma(\text{Э}-\text{Me})$ -орбиталей [37]. Потенциал ионизации электронов $\sigma(\text{Э}-\text{C})$ -орбиталей в ряду соединений $\text{Me}_4\text{Э}$ изменяется симметрично с изменением электроотрицательности элемента Э [175]. Однако следует отметить, что первые потенциалы ионизации соединений PhEMe_3 из-

меняются лишь незначительно: степень смешивания $\sigma(\text{Э—C})$ - и π -орбиталей в фенильных производных элементов подгруппы углерода, так же как и степень смешивания $\pi(\text{Э})$ - и π -орбиталей в соответствующих соединениях элементов V—VII групп, снижается при увеличении атомного номера элемента:



Соответствующие данные, в том числе результаты квантовохимических расчетов соединений PhEMe_3 в π -приближении (параметризация на основе ФЭС), приведены в табл. 6.

Следует отметить, что наиболее длинноволновое поглощение наблюдается в УФ-спектрах фенилсиланов. Максимальный сдвиг полосы поглощения обнаружен в УФ-спектре *n*-бис(триметилсилил)бензола (полосы поглощения при 226 и 270 нм по сравнению с полосами при 214 и 263 нм в УФ-спектре *n*-бис(трет-бутил)бензола) [178]. Эта особенность, вероятнее всего, обусловлена вкладом вакантных $3d$ -орбиталей кремния в незанятыеМО фенилсиланов, что приводит к снижению энергии этихМО. Для количественных оценок вкладов $3d(\text{Si})$ -орбиталей использовали теорию возмущенияМО [43] и метод ППДП/2 (как с включением $3d$ -орбиталей в базис, так и без них) [179].

Поскольку вакантные d_{xz} -орбитали кремния имеют симметрию b_1 (относительно группы C_{2v}), они могут смешиваться и с занятymi σ - и π -орбиталями бензола той же симметрии, что приводит к понижению уровня энергии соответствующих ВЗМО, а следовательно, и к уменьшению абсолютной величины интеграла $H_{\sigma\pi}$, характеризующего степень σ — π -смешивания в соединениях PhEMe_3 . Кроме того, невысокая степень смешивания π - и $\sigma(\text{Э—C})$ -орбиталей в ряду соединений (X) — (XII) объясняется, вероятно, и тем, что при переходе от Si к Sn происходит увеличение длины связи $\text{C}_{\text{ap}} - \text{Э(Me)}$, которое затрудняет смешивание.

Более объективная оценка способности различных $\sigma(\text{C—Э})$ -орбиталей к смешиванию возможна при сравнении соответствующих спектральных характеристик бензильных производных $\text{PhCH}_2\text{ЭMe}_3$: в этих соединениях длина связи $\text{C}_{\text{ap}} - \text{C}(\text{Э})$ не зависит от Э, а также существенно снижена возможность перекрывания d -орбиталей элемента с π -орбиталами бензола. Значения потенциалов ионизации, измеренные методом ФЭС [43, 180], результаты квантовохимических оценок и положение длинноволновых полос поглощения в УФ-спектрах соединений $\text{PhCH}_2\text{ЭMe}_3$ также приведены в табл. 6. Как и следовало ожидать, степень смешивания $\sigma(\text{C—Э})$ - и π -орбиталей в этих соединениях определяется преимущественно различием в их энергиях и в соответствии с этим является максимальной для $\sigma(\text{C—Ge})$ - и $\sigma(\text{C—Sn})$ -орбиталей.

Результаты, представленные в табл. 6, хорошо согласуются с экспериментальными данными [37] и оценками [180] других авторов. Здесь уместно отметить результаты, полученные при учете вкладов разной природы в наблюдаемые изменения энергий высших занятыхМО. В частности, данные такого анализа получены для фенильных и бензильных соединений элементов IVa группы формулы PhEMe_3 и $\text{PhCH}_2\text{ЭMe}_3$ [43]. В рамках теории возмущенияМО изменения энергий бензольных π_1 - и $\pi_{2(\text{сим})}$ -орбиталей δE_{π_1} и δE_{π_2} представляются в виде суммы индуктивного ($q_{\mu i} \cdot \delta W_i$) и гиперконъюгационного ($(\beta^2 q_{\mu i} \Delta E)^{-1}$) вкладов:

$$\delta E_{\pi_1} = (1/6) \delta W + (1/6) \beta^2 (E_{\pi_1} - E_0)^{-1}$$

$$\delta E_{\pi_2} = (1/3) \delta W + (1/3) \beta^2 (E_{\pi_2} - E_0)^{-1}$$

а изменение энергии $\sigma(\text{Э—C})$ -орбитали определяется по формуле:

$$\delta E_\sigma = (1/3) \beta^2 (E_0 - E_{\pi_2})^{-1} + (1/6) \beta^2 (E_\sigma - E_{\pi_1})^{-1}$$

В этих выражениях E_0 , E_{π_1} , E_{π_2} — энергии соответствующих невозмущенных орбиталей; $q_{\mu i}$ — электронная плотность φ_μ -орбитали на i -том центре; δW_i — изменение эффективного потенциала ионизации i -того атома С вследствие индуктивного эффекта заместителя; β — резонансный интеграл между $2p(\text{C})$ -орбиталью i -того атома и орбиталью заместителя. Из

ТАБЛИЦА 6

К оценке степени смешивания σ ($\text{Э}-\text{C}$)- и $\sigma(\text{C}-\text{Э})$ -орбиталей с π -орбиталями бензола в соединениях $\text{PhCH}_2\text{ЭMe}_3$ и PhЭMe_3

| Э | $I(\text{Э}-\text{C}), \text{эВ}$ | Потенциалы ионизации *, эВ [43] | $H(\text{ЭC}) \pi, \text{эВ}$ | Характеристики ВЭМО ** | | | | | УФ-спектр *** [177] |
|-----------------------------|-----------------------------------|---|-------------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|----------------------|------------------------|
| | | | | $\varepsilon, \text{эВ}$ | c_{ortho} | c_{meta} | c_{para} | $c(\text{ЭC})^{***}$ | |
| PhЭMe_3 | | | | | | | | | |
| C (IX) | 11,4 | 8,83 (π_2); 9,31 (π_3); 10,92; 11,39 (σ (CC)); 12,11 (π_1); 12,72; 12,93; 14,93 | -1,03 | -8,85 | -0,34 | 0,22 | 0,53 | 0,36 | 208 (3,93); 258 (2,30) |
| Si (X) | 10,5 | 9,00 (π_2); 9,26 (π_3); 10,48—10,60 (σ (SiC)); 11,56; 11,94 (π_2) [176] | -0,60 | -9,01 | -0,31 | 0,24 | 0,53 | 0,37 | 211 (4,03); 260 (2,48) |
| Ge (XI) | 10,2 | 9,00 (π_2); 9,25 (π_3); 9,98—10,30 (σ (GeC)); 11,63 (σ (CC)); 11,97 (π_1); 12,80; 13,91 | -0,54 | -9,01 | -0,31 | 0,23 | 0,52 | 0,41 | 208 (4,08); 258 (2,30) |
| Sn (XII) | 9,7 | 8,94 (π_2); 9,29 (π_3); 9,71—10,02 (σ (SnC)); 11,58 (σ (CC)); 12,02 (π_1); 12,72; 13,87 | -0,48 | -8,95 | -0,30 | 0,21 | 0,48 | 0,53 | 209 (4,09); 252 (2,78) |
| $\text{PhCH}_2\text{ЭMe}_3$ | | | | | | | | | |
| C (XIII) | 11,4 | 8,77 (π_2); 9,13 (π_3); 10,73; 11,41 (σ (CC)); 12,10 (π_1); 12,49; 13,81 | -1,21 | -8,73 | -0,36 | 0,21 | 0,52 | 0,39 | 211 (4,67); 259 (2,24) |
| Si (XIV) | 10,5 | 8,42 (π_2); 9,08 (π_3); 10,53 (σ (CSi)); 11,40 (σ (CC)); 11,98 (π_1); 12,78; 13,55 | -1,33 | -8,48 | -0,37 | 0,17 | 0,49 | 0,49 | 222 (3,94); 267 (2,63) |
| Ge (XV) | 10,2 | 8,40 (π_2); 9,12 (π_3); 10,41 (σ (CGe)); 11,43 (σ (CC)); 12,01 (π_1); 12,92; 13,67 | -1,39 | -8,36 | -0,38 | 0,15 | 0,48 | 0,52 | 225 (3,86); 269 (2,53) |
| Sn (XVI) | 9,7 | 8,21 (π_2); 9,21 (π_3); 9,90—10,32 (σ (CSn)); 11,42 (σ (CC)); 11,99 (π_1); 12,83; 13,25 | -1,35 | -8,24 | -0,38 | 0,14 | 0,46 | 0,58 | 236 (3,74); 272 (2,69) |

Обозначения: $I(\text{Э}-\text{C})$ —потенциалы ионизации σ ($\text{Э}-\text{C}$)-орбитали в соединениях $\text{Me}_3\text{Э}$ (по данным ФЭС);

* Указаны потенциалы ионизации соединений PhЭMe_3 и $\text{PhCH}_2\text{ЭMe}_3$ (по данным ФЭС).

** Характеристики ВЭМО соединений PhЭMe_3 и $\text{PhCH}_2\text{ЭMe}_3$ (энергии ε и коэффициенты c_μ получены нами из расчетов по методу MOX с параметризацией ФЭС (подробности расчетов см. во введении)).

*** Для соединений $\text{PhCH}_2\text{ЭMe}_3$ указаны значения коэффициентов $c(\text{ЭC})$.

**** Указано положение полос поглощения, нм (в скобках—логарифмы коэффициентов молярного поглощения).

ТАБЛИЦА 7

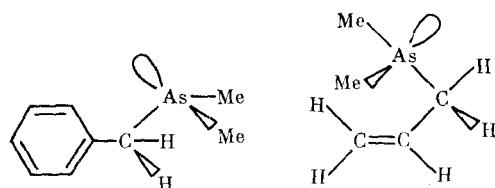
К анализу причин изменения орбитальных энергий в соединениях PhEMe_3 и $\text{PhCH}_2\text{EMe}_3$ (по данным [43])

| Соединение | Вклады в δE_{π_2} , эВ | | | | Вклады в δE_{π_1} , эВ | | |
|------------|----------------------------------|---------------------|-------------------|-------|----------------------------------|---------------------|-------|
| | индуктивный | гиперконъюгационный | $\pi_\pi - d_\pi$ | сумма | индуктивный | гиперконъюгационный | сумма |
| (X) | 0,78 | 0,51 | -1,09 | 0,20 | 0,39 | -0,12 | 0,27 |
| (XI) | 0,64 | 0,38 | -0,82 | 0,20 | 0,32 | -0,06 | 0,26 |
| (XII) | 0,48 | 0,34 | -0,51 | 0,31 | 0,24 | -0,03 | 0,21 |
| (XIV) | 0,30 | 0,10* (0,7) | — | 0,40 | 0,15 | -0,05 | 0,10 |
| (XV) | 0,28 | 0,14* (0,9) | — | 0,42 | 0,14 | -0,07 | 0,07 |
| (XVI) | 0,38 | 0,23* (1,0) | — | 0,61 | 0,19 | -0,10 | 0,09 |

* Для сравнения в скобках приведены оценки гиперконъюгационного эффекта по данным [180].

сопоставления рассчитанных и экспериментальных оценок δE_{π_1} оценено акцепторное влияние вакантных d -орбиталей. В табл. 7 суммированы полученные результаты. Определение вкладов отдельных составляющих, перечисленных в табл. 7, основано на экспериментальных оценках значений δE_{π_1} , δE_{π_2} и δE_σ . Точность таких оценок невысока и их следует рассматривать как весьма приближенные; в частности, ионизации σ -орбиталей соответствуют широкие неструктурированные полосы в ФЭС. Возможно поэтому значения гиперконъюгационных вкладов, вносимых связями углерод — элемент в бензильных соединениях, получились явно заниженными: они оказались меньше даже индуктивных вкладов, а также соответствующих вкладов в соединениях вида PhEMe_3 . Такие результаты противоречат оценкам других авторов и экспериментальным данным [37, 180]. Эффекты смешивания σ - и π -орбиталей изучены также для соответствующих аллильных соединений [180]. Интересно, что при этом авторы пришли к выводу о постоянстве (при различных значениях Θ) значения резонансного интеграла β для π - и $\sigma(\text{C}-\text{Э})$ -орбиталей.

Среди других типов органических соединений IVa группы, в которых имеет место смешивание σ - и π -орбиталей, следует отметить арилполисиланы [181—183]. Оценки степени $\sigma(\text{Si}-\text{Si})-\pi$ -смешивания в их молекулах получены по данным ФЭС и спектров поглощения комплексов с переносом заряда, причем уточнено влияние стереоэлектронного фактора [184]. $\sigma(\text{Si}-\text{C})$ - и π -Орбитали смешиваются и в соответствующих циклических соединениях кремния, как с участием других гетероатомов, так и без них [176, 185]. Спектральные свойства, реакционная способность этих соединений также хорошо объясняются результатами квантовохимических расчетов с применением параметров, перечисленных выше в табл. 2 и 6.



$\sigma - \pi$ -Смешивание, безусловно, не является специфической особенностью органических соединений IVa группы. Например, оно имеет место и в аллилсульфидах [186]. Изучена зависимость степени смешивания $\sigma(\text{C}-\text{As})$ - и π -орбиталей от конформации [148]. Найдено, что эти орбитали не смешиваются в бензилдиметиларсинае, однако их вклад в ВЗМО аллилдиметиларсина, имеющего иную конформацию, весьма существен.

Так же как и для атомов элементов Va группы, Зр-орбиталя атома кремния может смешиваться с углеродными π -орбиталями с образованием

ем соответствующих ароматических соединений. Среди таких соединений в первую очередь следует назвать силабензол и силатолуол — соединения, в которых атом кремния находится в трехкоординированном состоянии и которые обнаруживают характерные для ароматических соединений свойства. Из-за исключительно высокой реакционной способности силабензол и силатолуол длительное время не только не удавалось выделить в индивидуальном состоянии и изучить соответствующими химическими превращениями, но и зарегистрировать путем применения соединений-«перехватчиков» [17]. Теоретические расчеты показали, однако, что силабензол должен быть термодинамически достаточно стабильным. Из расчета по схеме МЧПДП/З, в частности, следовало, что длина связи C—Si в молекуле силабензола должна составить 1,753 Å, что на ~5% меньше, чем длина простой связи C—Si в метилсилане (1,837 Å) [187]. По данным расчета *ab initio* (в базисе STO-3G), энергия сопряжения в молекуле силабензола составляет —22 ккал/моль (для молекулы бензола расчетное значение энергии сопряжения равно —32 ккал/моль и полностью согласуется с известными из эксперимента данными) [188].

Несколько более стабильный силатолуол получен раньше дегидрохлорированием (при —77°) 1-метил-1-хлор-1-силациклогекса-2,4-диена [189] и пиролизом (при 450°) 1-метил-1-аллил-1-силациклогекса-2,4-диена [190]. В 1980 г. пиролизом 1-аллил- и 1-ацетокси-1-силациклогекса-2,4-диенов получен силабензол [191, 192].

Представляют интерес опубликованные ФЭ-спектры этих кремний-ароматических соединений. В соответствии с отмеченными выше соотношениями, найденными при исследовании ФЭС фосфабензола и его аналогов, значения потенциалов ионизации силабензола должны линейно зависеть от потенциала ионизации 3p-электронов атома кремния. Близость рассчитанных и измеренных из ФЭС значений потенциалов ионизации силабензола

| | | | |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| I (рассч.), эВ [1] | 8,2 ($\varphi_{\pi(\text{сим})}$) | 9,2 ($\varphi_{\pi(\text{асим})}$) | 11,5 (φ_{π_1}) |
| I (эксп.), эВ [191] | 8,0 | 9,3 | 11,3 |

показывает, что в молекуле этого соединения пять 2p-электронов атомов углерода и один 3p-электрон атома кремния делокализованы в полном соответствии с особенностями образования ароматических систем. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае силатолуола [193]. В его фотоэлектронном спектре получили отнесение две полосы ионизации: 7,7 эВ — $\varphi_{\pi(\text{сим})}$ -орбиталь и 9,15 эВ — $\varphi_{\pi(\text{асим})}$ -орбиталь.

В соответствии со значительным повышением энергий высших занятых MO силабензола и силатолуола по сравнению с их углеродными аналогами в УФ-спектрах этих соединений наблюдается отчетливое батохромное смещение всех полос поглощения. В УФ-спектре силабензола (при 10 К в матрице аргона), как и в спектре бензола, наблюдаются три полосы поглощения: при 212 нм (вместо 180 нм в спектре бензола), при 272 нм (вместо 203 нм) и при 315—320 нм (вместо 255—265 нм). Длинноволновое поглощение в УФ-спектре силатолуола наблюдается при 315 нм вместо 255—265 нм в УФ-спектре толуола [192].

Пиролизом соответствующих циклогексадиенов синтезированы и изучены методом ФЭС также и первые соединения с sp^2 -гибридизованным атомом германия — 4-этил- и 4-(трет-бутил)герматолуолы [194].

Силабензол и силатолуол явились первыми соединениями sp^2 -гибридизованного атома кремния, достаточно устойчивыми для изучения их методом ФЭС. В 1981—1982 гг. появились первые сообщения о синтезе устойчивых дисиленов — соединений с двойной связью между двумя атомами кремния [195—197]. Например, фотолизом 2,2-димезитилгексаметилтриシリана получен тетрамезитилдисилен [196] ($(Me_3C_6H_2)_2Si=Si(C_6H_2Me_3)_2$, а фотолизом гексакис-(2,6-диметилфенил)циклотриシリана получен дисилен ($(Me_2C_6H_3)_2Si=Si(C_6H_3Me_2)_2$) [197]. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в молекуле первого из этих дисиленов наблюдается уменьшение длины связи между атомами кремния по

сравнению с длиной простой связи кремний — кремний в полисилианах на 10%, а в его УФ-спектре отмечено поглощение в более длинноволновой области — при 272 нм (3,85), 340 (3,44), 422 (3,8) нм по сравнению с этиленовым аналогом.

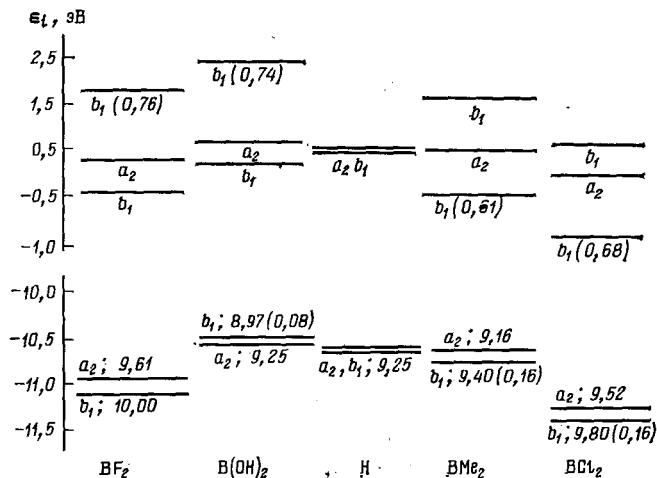
5. Атомы элементов подгруппы бора

Органические соединения элементов подгруппы бора отличаются высокой реакционной способностью: легко окисляются на воздухе и реагируют с донорами электронов, склонны к полимеризации. Несколько менее реакционноспособны соответствующие соединения бора. Их фотоэлектронные спектры и структура орбиталей изучены более подробно.

Фрагмент BC_3 в молекуле триметилборана является плоским, причем атом бора имеет тригональную направленность орбиталей. Первая полоса в фотоэлектронном спектре этого соединения относится к ионизации $\sigma(\text{B}-\text{C})$ -орбитали и наблюдается при 10,7 эВ; ионизация $\sigma(\text{C}-\text{H})$ -орбиталей наблюдается при 12,8—14,5 эВ [198].

При изучении фотоэлектронных спектров боранов, в которых атом бора связан с непредельными фрагментами, основное внимание уделено оценке роли вакантных $2p$ -орбиталей атома бора в формировании занятых МО. Поскольку бор имеет вакантные p -орбитали с тем же главным квантовым числом $n=2$, что и атом углерода, соответствующие его соединения представляют удобную модель для оценки роли вакантных орбиталей в связывании, особенно учитывая неоднозначность выводов о роли вакантных d -орбиталей в соединениях элементов третьего и более высоких периодов [13—16].

Первая попытка оценить участие вакантных p -орбиталей бора во взаимодействии с π -орбиталями углерода была предпринята при сравнении фотоэлектронных спектров тривинил- и триэтилборанов [199]. Первые потенциалы ионизации этих соединений оказались практически одинаковыми: 9,7 и 9,6 эВ соответственно, а ионизация π -электронов в тривинилборане, как и в этилене, начинается при 10,7 эВ. По мнению авторов работы [199], сколько-нибудь заметное смешивание в тривинилборане вакантных $2p(\text{B})$ -орбиталей с π -орбиталями винильных групп не обнаруживается или вследствие выхода последних из плоскости (при условии сохранения sp^2 -гибридизации атома бора), или вследствие пирамидальной структуры тривинилборана.



Участие вакантных $2p$ -орбиталей атома бора в формировании МО фенилборанов оценено в работе [200]. Как и в случае, например, фенилсиликсанов PhSiX_3 [179], где существенна роль d -орбиталей в формировании МО, наблюдается зависимость вклада вакантных $2p(\text{B})$ -орбиталей в π -МО фенилборанов PhBX_2 от характера заместителей X. На рис. 2 сопоставлены значения энергий π -орбиталей различных фенилборанов вида

PhBX_2 . В фотоэлектронном спектре PhBR_2 , например, первый потенциал ионизации относится к ионизации a_2 -орбитали, энергия которой повышается вследствие электронодонорного влияния группы BR_2 . Из результатов квантовохимического расчета найдено, что вклад $2p(\text{B})$ -орбитали в $\pi(b_1)$ -орбиталь значителен и поэтому энергия MO уменьшается.

В той же работе [200] установлено, что $2p(\text{B})$ -орбитали вносят значительный вклад в занятые π -орбитали также и в фенилдихлорборане. В соединениях с $\text{X}=\text{OR}$ и F вследствие π -донорного влияния атомов кислорода и фтора степень участия $2p(\text{B})$ -орбитали в занятых $\pi(b_1)$ -орбиталях снижается, но становится значительной в вакантных $\pi^*(b_1)$ -орбиталях.

6. Атомы элементов подгруппы цинка

Практически для всех металлов второй группы известны соединения, в которых атом металла связан с органическими радикалами. Реакционная способность органических соединений металлов подгруппы бериллия, однако, значительно выше, вследствие чего их строение методом фотоэлектронной спектроскопии практически не изучалось.

Напротив, хотя металлы подгруппы цинка имеют электроотрицательности значительно более низкие, чем углерод, их органические, в том числе и ароматические, соединения значительно менее реакционноспособны; они находят широкое применение в металлорганическом синтезе и являются классическими объектами теоретической химии [201, 202]. Смешивание орбиталей в них и, в первую очередь, в соединениях ртути, изучено достаточно подробно.

Углы $\text{C}-\text{Э}-\text{C}$ в диалкилметаллах II_b группы составляют $\sim 180^\circ$ [78], σ -связи углерод — металл имеют низкие потенциалы ионизации [203—208]; потенциалы ионизации диметилртути, например, составляют 9,3 и 11,6 эВ [203, 208]. Оба названные свойства способствуют смешиванию атомных орбиталей металлов II_b группы с углеродными π -орбиталями в соответствующих металлорганических соединениях.

Роль взаимодействия σ - и π -орбиталей в бензильных и аллильных соединениях ртути, содержащих фрагмент $\begin{array}{c} > \text{C}=\text{C}-\text{C} \\ | \quad \backslash \end{array} -\text{Hg}$, впервые была отмечена Несмеяновым еще в 1948 г. [209]; молекулярно-орбитальная интерпретация эффекта $\sigma-\pi$ -сопряжения впервые была дана при исследовании спектров поглощения комплексов с переносом заряда [210]; количественные оценки степени смешивания $\sigma(\text{C}-\text{Hg})$ - и π -орбиталей в аллильных и бензильных соединениях ртути удалось получить лишь при использовании фотоэлектронной спектроскопии [211—218].

В частности, при изучении ФЭС аллилмеркурхлорида авторы работы [211] для количественной оценки смешивания $\sigma(\text{C}-\text{Hg})$ - и углеродных π -орбиталей использовали величину δE , определяемую по формуле

$$\delta E = (H_{\sigma\pi})^{\circ}/\Delta E$$

в которой ΔE — разность энергий фрагментных орбиталей, $H_{\sigma\pi}$ — резонансный интеграл для σ - и π -орбиталей. Значения $H_{\sigma\pi}$, рассчитанные по данным ФЭС аллилмеркурхлорида и бензилмеркурхлорида, оказались практически одинаковы (0,98 и 0,99 эВ соответственно) и близки к соответствующим величинам для аллильных и бензильных соединений других металлов [212].

В работе [213] предпринята попытка разделить вклады в энергию MO, обусловленные $\sigma(\text{C}-\text{Hg})$ — π -смешиванием, индуктивным эффектом и смешиванием $\sigma(\text{C}-\text{Hg})$ - и π -орбиталей с $\sigma(\text{C}-\text{H})$ -орбиталями. На рис. 3 показана качественная диаграмма формирования MO бензилмеркурхлорида. Значение $E_{(\text{C}-\text{Hg})}$, приведенное на этой диаграмме, найдено из корреляционного соотношения между потенциалами ионизации $n(\text{Cl})$ - и $\sigma(\text{C}-\text{Hg})$ -орбиталей, установленного по данным, относящимся только к алкилмеркурхлоридам; значения $E'_{\sigma(\text{C}-\text{Hg})}$ и E'_{π} оценены с учетом индукционных эффектов групп Ph и CH_2HgCl соответственно; значения энергии $E'_{(\sigma-\pi)}$ и $E'_{(\sigma+\pi)}$ найдены по уравнениям, предложенным [37] для

количественного описания σ — π -смешивания; энергии $E''_{\sigma-\pi}$ и $E''_{\sigma+\pi}$ оценены с помощью соответствующих потенциалов ионизации, найденных из фотоэлектронного спектра бензилмеркурхлорида. Разность между значениями $E'_{\sigma-\pi}$ и E'_π равна абсолютной величине изменения энергии бензольной $b_1(\pi)$ -орбитали, возникающей за счет ее смешивания с $\sigma(C-Hg)$ -орбиталью, и принята равной 0,74 эВ. Различия в уровнях энергии $E''_{(\sigma-\pi)}$ и $E'_{(\sigma-\pi)}$, а также $E''_{(\sigma+\pi)}$ и $E'_{(\sigma+\pi)}$ связаны с дополнительной дестабилизациейМО при смешивании исходных $\sigma(C-Hg)$ - и π -орбиталей с $\sigma(C-H)$ -орбиталями.

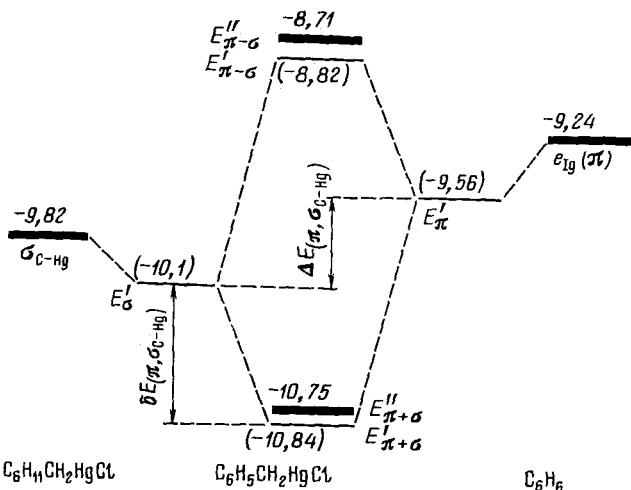


Рис. 3. Схема формирования молекулярных орбиталей бензил-меркурхлорида [213] (значения энергий указаны в эВ)

Интересно сравнить значения интеграла $H_{\sigma(C-H)\pi}$, характеризующего степень смешивания $\sigma(C-Hg)$ - и π -орбиталей, полученные двумя способами. Одно значение найдено по данным диаграммы (рис. 3):

$$H_{\sigma(C-Hg)\pi} = \sqrt{(-9,56 + 8,82)(-10,1 + 8,82)} = -1,0 \text{ эВ}$$

Второе, равное $-1,1$ эВ, найдено по обсужденной во введении схеме, т. е. без исключения отмеченных на диаграмме дополнительных эффектов, но с соответствующим выбором модельных соединений для оценок энергий фрагментных орбиталей: энергия π -орбитали оценена с помощью первого потенциала ионизации бензола, а для оценки энергии $\sigma(C-Hg)$ -орбитали использован первый потенциал ионизации метилмеркурхлорида [214]:

$$H_{\sigma(C-Hg)\pi} = \sqrt{(-9,24 + 8,71)(-10,8 + 8,71)} = -1,1 \text{ эВ}$$

Не переоценивая близость двух указанных оценок интеграла $H_{\sigma(C-H)\pi}$, еще раз подчеркнем, что при удачном выборе «модельных» соединений по данным их фотоэлектронных спектров, как правило, удается не только надежно параметризовать квантовохимические расчеты соответствующих сложных соединений [108], но и достаточно надежно оценивать степень смешивания тех или иных атомных или фрагментных орбиталей.

Данные об орбитальных взаимодействиях в соединениях, в которых атом ртути непосредственно связан с углеродными π -системами, немногочисленны [213, 218, 219]. Значения потенциалов ионизации (эВ) фенилмеркурхлорида PhHgCl ($9,40(b_1 + a_2)$; $10,45(\sigma_{c-Hg})$; $10,84(p_{c1})$) и фенилмеркурбромида PhHgBr ($9,33(b_1 + a_2)$) показывают, что занятые $5d$ - и вакантные $6p$ -АО ртути эффективно не смешиваются с бензольными π -орбиталями. Этот же вывод справедлив и для дифенилртути [219]. Напротив, наблюдается смешивание e_{1g} - π -орбиталей пропинильных групп и $e_{1g}(5d_{xz}$ и $5d_{yz})$ -орбиталей ртути в меркуралкинах.

Метод фотоэлектронной спектроскопии и параметризованные на его основе квантовохимические расчеты в π -приближении позволяют количественно оценивать степень смешивания орбиталей различных элементов с углеродными π -орбиталями в соответствующих элементароматических соединениях. Полученные оценки показывают, что основным фактором, определяющим эффективность смешивания, является главное квантовое число элемента, т. е. номер периода, к которому он принадлежит. Наиболее эффективно по π -типу смешиваются с π -орбиталями углерода соответствующие орбитали элементов II периода.

Тем не менее и атомы элементов, имеющих главное квантовое число больше двух, вопреки «классическому правилу двойной связи» [220—222], способны к ($p-p$) π -связыванию как с атомами углерода, так и между собой. Параметры $H_{\text{Э}\pi(\text{сим})}$ и $H_{(CO)\pi(\text{сим})}$, характеризующие смешивание бензольной $\Phi_{\pi(\text{сим})}$ -орбитали с соответствующими орбиталями, локализованными на гетероатомах Э, имеют достаточно большие значения, которые для некоторых элементов IV—VII групп (см. табл. 1—3, 6) приведены ниже:

| C | N | O | F |
|-------|-------|-------|-------|
| —1,03 | —1,21 | —1,37 | —0,84 |
| Si | P | S | Cl |
| —0,60 | —0,34 | —0,84 | —0,63 |
| Ge | As | Se | Br |
| —0,54 | 0,0 | —0,72 | —0,62 |

Как показано в обзоре, параметры $H_{\text{Э}\pi(\text{сим})}$, определяемые из анализа фотоэлектронных спектров «модельных» соединений — замещенных бензола, в свою очередь однозначно определяют параметры H_{Ec} ($H_{\text{Ec}} = \sqrt{3} \cdot H_{\text{Э}\pi(\text{сим})}$), которые характеризуют смешивание орбиталей элемента уже не с бензольной π -орбиталью, а с $2p_{\pi}$ -орбиталью атома углерода, и пригодны для оценок и параметризации смешивания орбиталей также в расчетах, проводимых в атомном базисе. Параметры H_{Ec} с успехом применены для анализа MO-структурь, в частности и в случае циклических соединений, в которых атомы элементов находятся не в качестве заместителей, а в составе циклов [108—110, 129].

Матричные элементы $H_{\mu\mu}$ и $H_{\nu\nu}$, используемые в квантовохимических расчетах простым методом, имеют сложную природу: они включают и эффекты, определяемые остовными интегралами, и эффекты межэлектронных взаимодействий. Вместе с тем очевидно, что диагональные элементы $H_{\mu\mu}$ и $H_{\nu\nu}$ зависят, главным образом, от энергии электрона соответственно на μ -той и ν -той фрагментных орбиталях, а недиагональные элементы $H_{\mu\nu}$ зависят, главным образом, от энергии электрона в области смешивания μ -той и ν -той фрагментных орбиталей и характеризуют, таким образом, степень их взаимодействия. Параметры $H_{\mu\nu}$, имеющие вполне определенное квантовохимическое содержание, могут, по нашему мнению, дать в ряде случаев большее понимание экспериментальных результатов, нежели многочисленные константы, оценивающие эффекты сопряжения. Молекулярно-орбитальные характеристики, рассчитываемые на их основе, успешно применяются для интерпретации спектров (прежде всего, фотоэлектронных) и реакционной способности сложных элементароматических, в том числе полициклических, соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bock H. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 631.
2. Garito A. F., Heeger A. J. Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 232.
3. Perlstein J. H. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 534.
4. Wegner G. Ibid., 1981, B. 93, S. 352.
5. Хидекель М. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 506.
6. Sakurai H. J. Organomet. Chem., 1980, v. 200, p. 261.
7. Смирнов С. Г., Родионов А. Н., Шигорин Д. Н., Кочешков К. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 335.

8. Baker A. D., May D. P., Turner D. W. J. Chem., Soc. B., 1968, p. 22.
9. Marschner F. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2303.
10. Kobayashi T., Nagakura S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2563.
11. Rao C. N. R. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1561.
12. Schumann H. Angew. Chem., 1969, B. 81, S. 970.
13. Attridge C. J. Organomet. Chem. Rev. A, 1970, v. 5, p. 323.
14. Цветков Е. Н., Кабачник М. И. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 177.
15. Бочар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М. Там же, 1976, т. 45, с. 1316.
16. Kwart H., King K. *d*-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur. Berlin: Springer, 1977.
17. Jutzi P. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 269.
18. Jutzi P. Chem. unserer Zeit, 1981, B. 15, S. 149.
19. Orloff M. K., Fitts D. R. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3721.
20. Eilers J. F., Whitman D. R. Ibid., 1973, v. 95, p. 2067.
21. Hall G. G. Proc. Roy. Soc., 1951, v. A205, p. 541.
22. Brailsford D. F., Ford B. Mol. Phys., 1970, v. 18, p. 621.
23. Sandorfy C. Canad. J. Chem., 1955, v. 33, p. 1337.
24. Yoshizumi H. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 125.
25. Fukui K., Kato H., Yonezawa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, v. 33, p. 1197.
26. Шорыгин П. П., Петухов В. А., Нефедов О. М., Колесников С. П., Ширяев В. И. Теор. эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 190.
27. Pitt C. G., Bursey M. M., Rogerson P. F. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 519.
28. Heilbronner E., Hornung V., Kloster-Jensen E. Helv. Chim. Acta, 1970, v. 53, p. 331.
29. Gleiter R., Heilbronner E., Paquette K. A., Thompson G. L., Wingard R. F. (Jr.) Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 565.
30. Bock H., Ramsey B. G. Angew. Chem. 1973, B. 85, S. 773.
31. Травенец В. Ф. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 103, с. 96.
32. Modelli A., Distefano G. Z. Naturforsch., 1981, B. 36A, S. 1344.
33. Klessinger M. Theor. Chim. Acta, 1978, v. 49, p. 79.
34. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Минлев Р. М. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979, с. 297.
35. Cradock S., Whiteford R. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, v. 68, p. 281.
36. Дьюар М. Сверххопряжение. М.: Мир, 1965, с. 19.
37. Pitt C. G. J. Organomet. Chem., 1973, v. 61, p. 49.
38. Streets D. G., Ceasar G. P. Mol. Phys., 1973, v. 26, p. 1037.
39. Klessinger M. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1972, v. 11, p. 525.
40. Вовна В. И., Вилесов Ф. И. В сб.: Успехи фотоники, т. 5. Л.: Изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1975.
41. Asbrink L., Lindholm E., Edqvist O. Chem. Phys. Letters, 1970, v. 5, p. 609.
42. Bock H., Wagner G., Kroner J. Tetrahedron Letters, 1971, p. 3713.
43. Dewar M. J. S., Bischoff P. K., Goodman D. W., Jones T. B. J. Organomet. Chem., 1974, v. 82, p. 89.
44. Brundle C. R., Robin M. B., Kuebler N. A., Basch H. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1451.
45. Brundle C. R., Robin M. B., Kuebler N. A. Ibid., 1972, v. 94, p. 1466.
46. Koopmans T. Physica, 1934, v. 1, p. 104.
47. Richards W. G. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1969, v. 2, p. 419.
48. Зверев В. В., Кудаев Ю. П. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1515.
49. Heilbronner E., Maier J. P. Electron Spectroscopy: Theory, Technique, Applications. v. 1. London: Wiley Intersc., 1977, p. 205.
50. Gleiter R., Spanget-Larsen J. Topics Curr. Chem., 1979, v. 86, p. 139.
51. Eland J. H. D., Danby C. J. Z. Naturforsch., 1968, B. 23A, S. 355.
52. Buenker R. J., Peyerimhoff S. D. Chem. Phys. Letters, 1969, v. 3, p. 37.
53. Christoffersen R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4104.
54. Brogli F., Heilbronner E., Kobayashi T. Helv. Chim. Acta, 1972, B. 55, S. 274.
55. Eland J. H. D. Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 1972, v. 9, p. 214.
56. Boshi R., Schmidt W. Tetrahedron Letters, 1972, p. 2577.
57. Boshi R., Murrell J. N., Schmidt W. Discuss. Faraday Soc., 1972, v. 54, p. 116.
58. Ceasar G. P., Green J., Paquette L. A., Wingard R. E. (Jr.). Tetrahedron Letters, 1973, p. 1721.
59. Boshi R., Clar E., Schmidt W. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4406.
60. Brogli F., Heilbronner E. Theoret. Chim. Acta, 1972, v. 26, p. 289.
61. Berkowitz J. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 11, p. 21.
62. Kimura K., Katsumata Sh. Monogr. Ser. Res. Inst. Appl. Electr., 1978, № 25, p. 28.
63. Delwiche J., Natalis P., Momigny J., Collin J. E. J. Electron Spectr., 1972/73, v. 1, p. 219.
64. Паулинг Л. Природа химической связи. М.: Госхимиздат, 1947.
65. Hoffmann R. Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 1.
66. Cradock S., Whiteford R. A. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 3425.
67. Deebies T. P., Rabalsis J. W. J. Electron Spectr., 1972/73, v. 1, p. 355.
68. Cvitas T., Klasinc L. Croat. Chem. Acta, 1977, v. 50, p. 291.
69. Beringer F. M., Lillien I. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5135.
70. Beringer F. M., Fergione P. S., Yudis M. D. Tetrahedron, 1960, v. 8, p. 49.
71. Несмиянов А. Н., Толстая Т. П., Исаева Л. С. Докл. АН СССР, 1955, т. 104, с. 872.
72. Несмиянов А. Н., Толстая Т. П. Там же, 1955, т. 105, с. 95.
73. Несмиянов А. Н., Толстая Т. П., Исаева Л. С. Ж. общ. химии, 1957, т. 27, с. 1547.
74. Cvitas T., Güsten H., Klasinc L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 962.

75. Ruscic B., Klasinc L., Wolf A., Knop J. V. *J. Phys. Chem.*, 1981, v. 85, p. 1486.
 76. Ruscic B., Klasinc L., Wolf A., Knop J. V. *Ibid.*, 1981, v. 85, p. 1490.
 77. Ruscic B., Klasinc L., Wolf A., Knop J. V. *Ibid.*, 1981, v. 85, p. 1496.
 78. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975.
 79. Pierce L., Hayashi M. *J. Chem. Phys.*, 1961, v. 35, p. 479.
 80. Goldisch E., Hedberg K., Marsh R. E., Schomaker V. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 2948.
 81. Scott J. D., Clausley G. C., Russell B. R. *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 6577.
 82. Seip H. M., Seip R. *Acta Chem. Scand.*, 1973, v. 27, p. 4024.
 83. Зарипов Н. М. Ж. структ. химии, 1967, т. 17, с. 741.
 84. Зарипов Н. М., Голубинский А. В., Чмутова Г. А., Вилков Л. В. Там же, 1978, т. 19, с. 894.
 85. Tschmutowa G. A., Bock H. Z. *Naturforsch.*, B, 1976, B. 31, S. 1611.
 86. Bock H., Wagner G., Kroner J. *Chem. Ber.*, 1972, B. 105, S. 3850.
 87. Frost D. C., Herring F. G., Katrib C. A., McDowell C. A., McLean R. A. N. *J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, p. 1090.
 88. Dewar P. S., Ernsibrauner E., Gilmore J. R., Godfrey M., Mellor J. M. *Tetrahedron*, 1974, v. 30, p. 2455.
 89. Schweig A., Thou N. *Chem. Phys. Letters*, 1976, v. 38, p. 482.
 90. Чмутова Г. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Казань: Каз. гос. ун-т им. В. И. Ульянова-Ленина, 1979.
 91. Baker A. D., Armen G. H., Yang Guang-di. *J. Org. Chem.*, 1981, v. 46, p. 4127.
 92. Honegger E., Heilbronner E. *Chem. Phys. Letters*, 1981, v. 81, p. 615.
 93. Bock H., Mollere P., Becker G., Fritz G. J. *Organomet. Chem.*, 1973, v. 61, p. 113.
 94. Mollere P., Bock H., Becker G., Fritz G. *Ibid.*, 1973, v. 61, p. 127.
 95. Dewar M. J. S., Worley S. D. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 654.
 96. Turner D. W. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1966, v. 4, p. 2.
 97. Чмутова Г. А., Карапов А. А., Вторина Н. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2275.
 98. Rodd E. H. *Chemistry of Carbon Compounds*, v. I. Amsterdam: Elsevier, 1960, p. 89.
 99. Mangini A., Trombetti A., Zauli C. *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 153.
 100. Травень В. Ф., Эйсмонт М. Ю., Костюченко Е. Э., Герман М. И., Степанов Б. И. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2232.
 101. Wittel K., Bock H. *Chem. Ber.*, 1974, B. 107, S. 317.
 102. Bock H., Wagner G., Wittel K., Sauer J., Seebach D. *Ibid.*, 1979, B. 107, S. 1869.
 103. Wittel K., Manne R. *Theoret. Chim. Acta*, 1974, v. 33, p. 347.
 104. Ensslin W., Schmidtke H. H., Kühn Th. *Inorg. Chim. Acta*, 1977, v. 24, p. 159.
 105. Чмутова Г. А., Вторина Н. Н. *Бюл. АН СССР*, 1979, т. 244, с. 1138.
 106. Чмутова Г. А., Вторина Н. Н., Комина Т. В., Газизов И. Г., Бок Г. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 192.
 107. Травень В. Ф. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981.
 108. Травень В. Ф., Редченко В. В., Степанов Б. И. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2262.
 109. Eland J. H. D. *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.*, 1969, v. 2, p. 471.
 110. Schäfer W., Schweig A., Gronowitz S., Taticchi A., Fringuelli F. *Chem. Commun.*, 1973, p. 541.
 111. Distefano G., Pignataro S., Innorta G., Fringuelli F., Marino G., Tattichi A. *Chem. Phys. Letters*, 1973, v. 22, p. 132.
 112. Fringuelli F., Marino G., Tattichi A., Distefano G., Colonna F. P., Pignataro S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1976, p. 276.
 113. Gleiter R., Kobayashi M., Spanget-Larsen J., Gronowitz S., Konar A., Farnier M. *J. Org. Chem.*, 1977, v. 42, p. 2230.
 114. Güsten H., Klasinc L., Ruscic B. Z. *Naturforsch.*, 1976, B. 31a, S. 1051.
 115. Clark P. A., Gleiter R., Heilbronner E. *Tetrahedron*, 1973, v. 29, p. 3085.
 116. Palmer M. H., Kennedy S. M. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1976, p. 81.
 117. Spanget-Larsen J., Gleiter R., Kobayashi M., Engler E. M., Shu P., Cowan D. O. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 2855.
 118. Ruscic B., Kovac B., Klasinc L., Güsten H. Z. *Naturforsch.*, 1978, B. 33a, S. 1006.
 119. Травень В. Ф., Родин О. Г., Редченко В. В., Чубисова Т. А., Степанов Б. И. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2650.
 120. Dideberg O., Dupont L., Andre J. M. *Acta Crystallogr.*, B, 1972, v. 28, p. 1002.
 121. Schaffrin R. M., Trotter J. *J. Chem. Soc., A*, 1970, p. 1561.
 122. Hope H., Knobler C., McCullough J. D. *Acta Crystallogr.*, B, 1970, v. 26, p. 628.
 123. McCullough J. D. *Inorg. Chem.*, 1975, v. 14, p. 2639.
 124. Dann O., Nickel P. *Lieb. Ann. Chem.*, 1963, B. 667, S. 101.
 125. Passerini R., Purrello G. *Ann. Chim. (Rome)*, 1958, v. 48, p. 742.
 126. Cordes A. W., Fair C. K. *Acta Crystallogr.*, B, 1974, v. 30, p. 1621.
 127. Colonna F. P., Distefano G., Galasso V., Irgolic K. J., King C. E., Pappalardo G. C. *J. Organomet. Chem.*, 1978, v. 146, p. 235.
 128. Травень В. Ф., Редченко В. В., Степанов Б. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1293.
 129. Родин О. Г., Травень В. Ф., Редченко В. В., Эйсмонт М. Ю., Степанов Б. И. Там же, 1983, т. 53, с. 2537.
 130. Lynton H., Cox E. G. *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4886.
 131. Wood R. C., Williams G. *Nature*, 1942, v. 150, p. 321.
 132. Dereu N. L. M., Zingaro R. A., Meyers E. A. *Cryst. Struct. Commun.*, 1981, v. 10, p. 1359.
 133. Gleiter R., Schmidt E., Cowan D. O., Ferraris J. P. *J. Electron Spectr.*, 1973, v. 2, p. 207.

134. Berlinsky A. J., Carolan J. F., Weiler L. Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 3373.
 135. Schweig A., Thou N., Engler E. M. J. Electron Spectr., 1977, v. 12, p. 335.
 136. Sandman D. J., Ceasar G. P., Nielsen P., Epstein A. J., Holmes T. J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 202.
 137. Sato N., Inokuchi H., Shirotani I. Chem. Phys., 1981, v. 60, p. 327.
 138. Bock H., Wagner G. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1972, v. 11, p. 150.
 139. Guimon M., Guimon C., Pfister-Guillouzo G. Tetrahedron Letters, 1975, p. 441.
 140. Gleiter R., Kobayashi M., Spanget-Larsen J., Ferraris J. P., Bloch A. N., Bechgaard K., Cowan D. O. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1975, B, 79, S. 1218.
 141. Engler B. M., Patel V. V. Ann. New York Acad. Sci., 1978, v. 243, p. 313, 343.
 142. Wudl F., Aharon-Shalom E. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1154.
 143. Elbel S., Bergman H., Eusslin W. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1974, v. 70, p. 555.
 144. Potts A. W., Price W. C. Proc. Roy. Soc., 1972, v. A326, p. 181.
 145. Walsh A. D. J. Chem. Soc., 1973, p. 2296.
 146. Schäfer W., Schweig A. Angew. Chem., 1972, B, 84, S. 898.
 147. Kaim W., Bock H. Chem. Ber., 1978, B, 111, S. 3843.
 148. Schmidt H., Schweig A., Vermeer H. J. Mol. Struct., 1977, v. 37, p. 93.
 149. Bowden K., Braude E. A. J. Chem. Soc., 1952, p. 1068.
 150. Раевский О. А., Верещагин А. Н., Донская Ю. А., Халилов Ф. Г., Малахова И. Г., Цветков Е. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 453.
 151. Вилков Л. В., Тимашева Т. П. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, с. 351.
 152. Боканов А. И. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 103, с. 111.
 153. Debies T. P., Rabala J. W. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 308.
 154. Distefano G., Pignataro S., Szepes L., Borossay J. J. Organomet. Chem., 1975, v. 102, p. 313.
 155. Ashe A. J. Acc. Chem. Res., 1978, v. 11, p. 153.
 156. Bart J. C. J., Dely J. J. Angew. Chem., 1968, B, 80, S. 843.
 157. Sorensen G. O., Mahler L., Rastrup-Anderson N. J. Mol. Struct., 1974, v. 20, p. 119.
 158. Wong T. C., Bartell L. S. J. Mol. Struct., 1978 v. 44, p. 169.
 159. Fong G. D., Kuczkowski R. L., Ashe A. J. J. Mol. Spectr., 1978, v. 70, p. 197.
 160. Batich C., Hoilbronner E., Hornung V., Ashe A. J., Clark D. T., Cobley H. T., Kilcast D., Scanlan I. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 928.
 161. Ashe A. J. Ibid., 1971, v. 93, p. 3293.
 162. Wong T. C., Bartell L. S. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 2840.
 163. Schäfer W., Schweig A., Markl G., Heier K.-H. Tetrahedron Letters, 1973, p. 3743.
 164. Schäfer W., Schweig A., Vermeer H., Bickelhaupt F., de Graaf H. J. Electron Spectr., 1975, v. 6, p. 91.
 165. Schäfer W., Schweig A., Bickelhaupt, Vermeer R. Rec. trav. chim., 1974, v. 93, p. 17.
 166. Dimroth K., Hoffmann P. Angew. Chem., 1964, B, 76, S. 433.
 167. Allmann R. Chem. Ber., 1966, B, 99, S. 1332.
 168. Allmann R. Angew. Chem., 1965, B, 77, S. 134.
 169. Allmann R., Kawada I. Ibid., 1968, B 80, S. 40.
 170. Yoshifuji M., Shima I., Inamoto N. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 4587.
 171. Köhler H., Michaelis A. Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1977, B, 10, S. 807.
 172. Kuchen W., Grünnewald W. Chem. Ber., 1965, B, 98, S. 480.
 173. Daly J. J., Maier L. Nature, 1964, v. 203, p. 1167.
 174. Gauquis G., Fauvelot G., Rigandy J. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 1967, v. 264, p. 1958.
 175. Jonas Å. E., Schweitzer G. K., Grim F. A., Carlson T. A. J. Electron Spectr., 1972/73, v. 1, p. 29.
 176. Травень В. Ф., Эйсмонт М. Ю., Редченко В. В., Степанов Б. И. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2001.
 177. Ramsey B. G. Electronic Transitions in Organometalloids, New York: Acad. Press, 1969, p. 75.
 178. Alt H., Bock H., Gerson F., Heinzer J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1967, v. 6, p. 942.
 179. Ramsey B. G. J. Organomet. Chem., 1977, v. 135, p. 307.
 180. Schweig A., Weidner U., Manuel G. Ibid., 1974, v. 67, p. C4.
 181. Pitt C. G., Bock H. Chem. Commun., 1972, p. 28.
 182. Травень В. Ф., Уэст Р., Пяткина Т. В., Степанов Б. И. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 831.
 183. Sakurai H., Kira M. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4879.
 184. Травень В. Ф., Эйсмонт М. Ю., Редченко В. В., Степанов Б. И. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2007.
 185. Травень В. Ф., Редченко В. В., Эйсмонт М. Ю., Степанов Б. И. Там же, 1981, т. 51, с. 1297.
 186. Schäfer W., Schweig A. Tetrahedron Letters, 1972, p. 5205.
 187. Dewar M. J. S., Lo D. H., Ramsden C. A. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1311.
 188. Schlegel H. B., Jones B. C. M. (Jr). Ibid., 1978, v. 100, p. 6499.
 189. Barton T. J., Banasiak D. S. Ibid., 1977, v. 99, p. 5199.
 190. Barton T. J., Burns G. T. Ibid., 1978, v. 100, p. 5246.
 191. Solouki B., Rosmus P., Bock H., Maier G. Angew. Chem., 1980, B, 92, S. 56.
 192. Maier G., Mihm G., Peter H. Ibid., 1980, B, 92, S. 58.
 193. Bock H., Bowling R. A., Solouki B., Barton T. J., Burns G. T. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 429.
 194. Märkl G., Rudnick D., Schulz R., Schweig A. Angew. Chem., 1982, B, 94, S. 211.
 195. Rich J. D., Drahna T. J., West R., Michl J. J. Organomet. Chem., 1981, v. 212, p. C1.

196. West R. Abstr. of Papers VI Int. Symp. on Organosilicon Chemistry Budapest, 1981, p. 122.
197. Masamune S., Hanzawa Y., Muzakami Sh., Bally T., Blount J. F. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1150.
198. Berger H. O., Kroner J., Nötz H. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 2266.
199. Holliday A. K., Reade W., Johnstone R. A. W., Neville A. F. Chem. Commun., 1971, p. 51.
200. Ramsey B. G., O'Neil Sh. J. J. Organomet. Chem., 1977, v. 141, p. 257.
201. Реготов О. А., Белецкая И. П., Соколов В. И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972.
202. Larock R. C. J. Organomet. Chem. Libr., 1976, v. 1, p. 257.
203. Eland J. H. D. Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 1970, v. 4, p. 37.
204. Bancroft G. M., Creber D. C., Bach H. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 4891.
205. Bancroft G. M., Creber D. C., Ratner M. A., Moskowitz J. M., Topiol S. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 50, p. 233.
206. Bancroft G. M., Coatsworth L. L., Creber D. C., Tse J. Phys. Ser., 1977, v. 16, p. 217.
207. Coatsworth L. L., Bancroft G. M., Creber D. C., Lazier R. J. D., Jacobs P. W. M. J. Electron Spectr., 1978, v. 13, p. 395.
208. Creber D. K., Bancroft G. M. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 643.
209. Несмеянов А. Н., Луценко И. Ф. Докл. АН СССР, 1948, т. 59, с. 707.
210. Hanstein W., Berwin H. J., Traylor T. G. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 829.
211. Schmidt H., Schweig A., Manuel G. J. Organomet. Chem. 1973, v. 55, p. C1.
212. Schmidt H., Schweig A., Manuel G. Chem. Commun., 1975, p. 667.
213. Байдин В. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ им. Ломоносова, 1982.
214. Байдин В. Н., Чижов Ю. В., Тимошенко М. М., Соколикова О. К., Гришин Ю. К., Устинюк Ю. А. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 164.
215. Несмеянов А. Н., Байдин В. Н., Тимошенко М. М., Чижов Ю. В., Некрасов Ю. С., Крицкая И. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 1172.
216. Burroughs P., Evans S., Hammett A., Orchard A. F., Richardson N. V. Chem. Commun., 1974, p. 921.
217. Colonna F. P., Distefano G., Guerra M., Jones D., Modelli A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, p. 2037.
218. Байдин В. Н., Чижов Ю. В., Тимошенко М. М., Устинюк Ю. А., Крицкая И. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2831.
219. Furlani C., Piancastelli M. N., Cauletti C., Faticanti F., Ortaggi G. J. Electron Spectr., 1981, v. 22, p. 309.
220. Pitzer K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 2140.
221. Mulliken R. S. Ibid., 1950, v. 72, p. 4493.
222. Mulliken R. S. Ibid., 1955, v. 77, p. 884.

Московский химико-технологический институт
имени Д. И. Менделеева