

УДК 547.2 : 541.6

**РЛ-СОПРЯЖЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ
ЭЛЕМЕНТОВ V И VI ГРУПП**

Ромм И. П., Гурьянова Е. Н.

Обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований внутримолекулярных электронных взаимодействий в ароматических соединениях элементов V и VI групп. Обсуждены основные характеристики их электронного строения, геометрия и электронодонорные свойства. Проведен подробный анализ возможностей использования ряда методов (УФ-спектроскопии, ЯМР, ФЭС, термохимии) для выявления и оценки степени связывания неподеленной пары электронов гетероатома с π-системой электронов ароматического фрагмента. Приведены количественные оценки энергии *рЛ-сопряжения*.

Библиография — 240 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	225
II. Строение <i>рЛ-сопряженных</i> молекул и их комплексов	226
III. Электронодонорные свойства ароматических соединений элементов V и VI групп	233
IV. Оценка степени <i>рЛ-сопряжения</i>	237

I. ВВЕДЕНИЕ

Понятие о неподеленной паре электронов является одним из наиболее фундаментальных и широко распространенных в органической химии. Это понятие привлекается для объяснения разнообразных явлений в химии ароматических и ненасыщенных соединений, содержащих гетероатомы. Представление о взаимодействии неподеленной пары электронов (НПЭ) гетероатома с π-электронной системой соседнего ароматического или ненасыщенного фрагмента позволяет объяснить многие физические и химические свойства соответствующих соединений. Отметим, что в научной литературе применяются различные обозначения и терминология для характеристики этого типа внутримолекулярного электронного взаимодействия. В данном обзоре мы используем наиболее распространенный термин — *рЛ-сопряжение*.

В последние годы проблема *рЛ-сопряжения* интенсивно изучается с помощью разнообразных физических методов, в том числе фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронной спектроскопии и др. В сочетании с квантовохимическими расчетами полученная информация позволяет глубже понять природу этого взаимодействия и связать степень его проявления со строением и свойствами молекул. Степень связывания НПЭ гетероатома с π-системой в значительной мере определяет электронодонорные свойства соединений. Исследование электронодонорных свойств ароматических соединений, содержащих гетероатом, дает богатую информацию о строении их молекулярных орбиталей (МО) и позволяет в ряде случаев получить количественные оценки степени *рЛ-сопряжения*.

В настоящем обзоре проанализированы наиболее характерные признаки *рЛ-сопряжения* и выявлены общие черты и различия его проявления в соединениях разных элементов на примерах простых и типичных по составу и строению молекул, содержащих элементы V и VI групп. Особое внимание удалено вопросам координации и изменениям строения *рЛ-сопряженных* молекул при комплексообразовании.

Литература, в которой обсуждается применение различных методов для изучения π -сопряженных молекул из-за огромного объема материала рассмотрена выборочно. Включены только те работы, которые несут информацию, позволяющую в той или иной мере оценить степень π -сопряжения. Не обсуждается литература по реакционной способности π -сопряженных молекул (за исключением их комплексообразующей способности). Из-за обилия литературных источников иногда ссылки даются не на оригиналную статью, а на более позднюю, обобщающую, в которой есть ссылки на оригиналную работу.

II. СТРОЕНИЕ π -СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

1. Электронное строение и конформации π -сопряженных молекул

С позиций метода валентных связей (ВС) π -сопряжение рассматривают как внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие с переносом заряда [1, 2]. Донорным фрагментом является НПЭ гетероатома, акцепторным — π -система соседнего с гетероатомом ароматического радикала. Реализация этого взаимодействия в значительной мере определяется условиями перекрытия орбитали НПЭ гетероатома и p_{π} -орбитали связанного с ним атома углерода ароматического фрагмента.

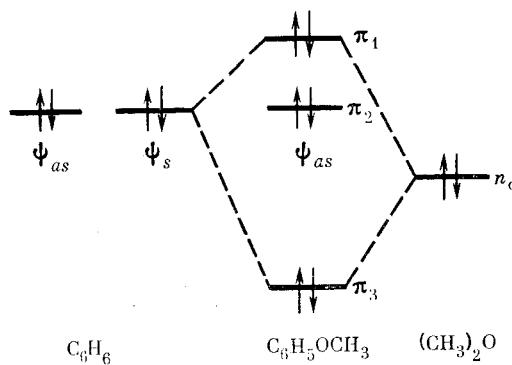


Рисунок. Схема уровней энергии в молекуле анизола [3]

В приближении метода молекулярных орбиталей степень проявления π -сопряжения ассоциируется часто с относительными вкладами атомных

орбиталей, в том числе орбитали НПЭ гетероатома, в верхние занятые орбитали молекулы. Смешивание верхней занятой π -орбитали ароматического фрагмента с подходящей по симметрии p_{π} -орбиталью НПЭ приводит к образованию двух новых орбиталей, относительное расположение которых схематически представлено на рисунке (для молекулы анизола) [3]. Из рисунка видно, что взаимодействие НПЭ гетероатома с ароматическим фрагментом приводит к повышению энергии верхней занятой МО молекулы по сравнению с ароматическим фрагментом.

Энергия образующейся π -связи определяется значением резонансного интеграла (метод МО) или обменного интеграла (метод ВС) и зависит от степени перекрывания соответствующих орбиталей фрагментов. Перекрывание орбиталей обычно оценивают с помощью интеграла перекрывания, который зависит от угла между осью симметрии p -составляющей орбитали НПЭ и осью симметрии p_{π} -орбитали соседнего атома углерода ароматического фрагмента [4]. Следовательно, как метод МО, так и метод ВС предъявляют вполне определенные требования к состоянию взаимодействующих орбиталей как в отношении их энергии, так и в отношении их взаимной ориентации.

Оба указанных выше метода (ВС и МО) используются при интерпретации экспериментальных данных, полученных различными физико-химическими методами. При изучении свойств, связанных с возбуждением молекул и одноэлектронными переходами (электронные, фотоэлектронные спектры и др.), используется обычно метод МО.

Атом Э в соединениях элементов VI группы типа AgEr имеет две НПЭ. Учитывая симметрию и энергию атомных орбиталей полагают [3], что π -взаимодействие осуществляется при участии НПЭ, находящейся на p_z -АО атома Э. Для оценки степени этого взаимодействия в

работе [5] использованы значения резонансных интегралов $\beta_{\text{Э-С}}$, которые в соединениях вида $\text{C}_6\text{H}_5\text{ЭCH}_3$ изменяются в последовательности $\text{O}>\text{S}>\text{Se}>\text{Te}$.

Гетероатом трехвалентных соединений V группы имеет одну НПЭ. Вклад p_z -орбитали в орбиталь НПЭ соединений элементов V группы можно оценить по величине θ валентного угла $\text{C}-\text{Э}-\text{C}$ [6]:

$$p, \% = \frac{3\cos\theta}{\cos\theta-1} \cdot 100$$

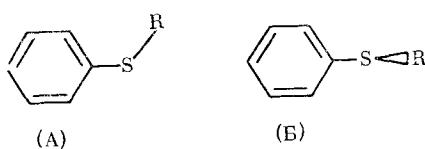
Средние значения валентных углов θ в триариловых производных элементов V группы по данным рентгеноструктурного анализа приведены ниже:

Соединение	N	P	As	Sb	Bi
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Э}$	119,6 [7]	103,0 [8]	100,1 [9]	—	94 [10]
$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Э}$	119,9 [11]	101,7 [12]	99,3 [13]	97,3 [14]	94,7 [15]

Практически плоское ($\theta \approx 120^\circ$) строение центрального фрагмента триариламинов позволяет сделать вывод о p -состоянии НПЭ атома азота в указанных соединениях. В соединениях других элементов вклад p -орбитали в орбиталь НПЭ существенно меньше, и, судя по величинам валентных углов, изменяется в последовательности $\text{N}>\text{P}>\text{As}>\text{Sb}>\text{Bi}$. Отметим, что вклады p -составляющей в орбиталь НПЭ, полученные для фосфинов на основании значений валентных углов, существенно ниже, чем те, которые найдены по данным неэмпирических расчетов [16, 17] или определены из анализа ФЭС путем расчетов по методу ППДП/2 [18].

Таким образом, орбиталь НПЭ соединений элементов V группы содержит существенный вклад p -орбитали и, следовательно, способна в той или иной степени взаимодействовать с соседней π -системой. Значения интегралов перекрывания слейтеровских орбиталей, вычисленные (аналогично [19]) с учетом величины угла $\text{C}-\text{Э}-\text{C}$ в соединениях вида $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Э}$, уменьшаются в ряду: $\text{N}-\text{C}>\text{P}-\text{C}>\text{As}-\text{C}>\text{Sb}-\text{C}>\text{Bi}-\text{C}$ (0,185; 0,119; 0,093; 0,063; 0,040 соответственно). Углы поворота арильных фрагментов вокруг связи Э—С не учитывались, поскольку они близки для всех трифенильных и три-*p*-толильных производных элементов V группы ($\gamma = 37-47^\circ$, табл. 1) [7-15].

Конформация молекул вида $\text{C}_6\text{H}_5\text{ЭR}$ в значительной мере определяется конкуренцией двух факторов: $\rho\pi$ -сопряжения (оно максимально для плоской конформации (A), $\varphi = 0^\circ$) и стерических затруднений (они минимальны для ортогональной конформации (B), $\varphi = 90^\circ$).



В зависимости от вкладов этих эффектов, определяющих барьер вращения группы ЭR относительно кольца, могут реализовываться как эффективная конформация с некоторым углом $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$, так и равновесие плоского и ортогонального конформеров. На основании данных по дипольным моментам (ДМ) и константам Керра анизола [20, 21] и тиоанизола [22] был сделан вывод о конформационной однородности этих соединений; углы φ равны 18° [20] и 23° [22] соответственно.

Вместе с тем данные, полученные из анализа температурной зависимости спектров комбинационного рассеяния анизола, свидетельствуют [23] о наличии в системе конформеров (A) и (B). Такой же вывод был сделан при исследовании ФЭС анизола [24]; разница энергий конформеров (B) и (A) оценена в 1,3 ккал/моль. Наблюданное расщепление первой полосы ФЭС ряда соединений вида $\text{C}_6\text{H}_5\text{SR}$ [25] послужило основанием для вывода об их конформационной неоднородности в газовой фазе. Оценка содержания конформеров по соотношению интенсивностей

Таблица 1

Геометрические параметры некоторых аминов, фосфинов, эфиров и сульфидов

Номер	Соединение	$R(\varTheta-C)$, Å	θ°	Другие параметры	Метод	Ссылки
(I)	CH_3NH_2	1,474	HNH 105,9; CNH 112,0	—	МВ	[32]
(II)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	1,402	HNH 113,4	$\tau=37,5^\circ$	МВ	[33]
(III)	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	1,39	HNH 137; CNH 111	—	РГ	[34]
(IV)	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{N}_{\text{ам}}-\text{C}$ 1,362	—	—	МВ	[35]
	»	$\text{N}_{\text{ам}}-\text{C}$ 1,371	120	$\varphi=16^\circ$	РГ	[36]
(V)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	1,466	CNH 108,8; CNC 112,2	—	МВ	[37]
(VI)	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3$	—	—	$\tau=18^\circ$	МВ	[38,39]
(VII)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	1,458	410,9	—	МВ	[40]
(VIII)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,43; $\text{N}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,46	416	$\tau=27^\circ$	МВ	[41,42]
(IX)	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,36; $\text{N}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,50	120	$\varphi=7,3^\circ$	РГ	[43]
(X)	4-NO_2 , $2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,41; $\text{N}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,46	120	$\varphi=60,5^\circ$	РГ	[44]
(XI)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	1,42 1,418	116 119,6	$\gamma=47^\circ$ $\gamma=44^\circ$	ЭГ РГ	[45] [7]
(XII)	$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}$	1,419	419,9	$\gamma=42^\circ$	РГ	[41]
(XIII)	CH_3PH_3	1,863	HPH 93,4; CPH 97,5	—	МВ	[46]
(XIV)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PiI}_2$	1,839	—	—	ЭГ	[47]
(XV)	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	1,843	98,9	—	МВ	[40,48]
(XVI)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	1,828	103	$\gamma=37^\circ$	РГ	[8]
(XVII)	$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	1,832	401,7	$\gamma=42^\circ$	РГ	[12]
(XVIII)	$(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	1,835	402,6	$\gamma=45^\circ$	РГ	[49]
(XIX)	$[2,6\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{P}$	1,842	109,5	$\gamma=42^\circ$	РГ	[50]
(XX)	$[2,4,6\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2]_3\text{P}$	1,837	109,7	$\gamma=44^\circ$	РГ	[51]
(XXI)*	$[4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]^{12} \cdot \text{P}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{12}$	$\text{P}-\text{C}$ 1,827; $\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,380; $\text{N}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,442	CPC 102,4; CNC 120	$\gamma^{(1)}=37^\circ$ $\gamma^{(2)}=55^\circ$ $\gamma^{(3)}=38^\circ$	РГ	[52]
(XXII)	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	1,410	111,7	—	МВ	[53]
(XXIII)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	$\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,361; $\text{O}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,423	120	$\varphi=0^\circ$ (325 K); $\varphi=40^\circ$ (523 K)	ЭГ	[54]
(XXIV)	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	$\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,37; $\text{O}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,47	120	$\varphi=6^\circ$	МВ	[55]
(XXV)	$1,2,4,5\text{-}(\text{CH}_3\text{O})_4\text{C}_6\text{H}_2$	$\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,380; $\text{O}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,424	117	$\varphi=0^\circ$	РГ	[56]
(XXVI)	$1,4\text{-}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,377; $\text{O}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,421	119,2	$\varphi=0^\circ$	РГ	[57]
(XXVII)	$1,4\text{-}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,379; $\text{O}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,470	114,7	$\varphi=87,9^\circ$	РГ	[58]
(XXVIII)	$[2,4\text{-}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^{12} \cdot \text{O}[\text{C}_6\text{H}_5(m\text{-}p\text{-}em-\text{C}_4\text{H}_9)_3]^{12}$	$\text{O}-\text{C}^{(1)}$ 1,35; $\text{O}-\text{C}^{(2)}$ 1,43	116,8	$\varphi^{(1)}=3,2^\circ$ $\varphi^{(2)}=87,5^\circ$	РГ	[59]
(XXIX)	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	1,807	99,4	—	ЭГ	[60]
(XXX)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$	$\text{S}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,749; $\text{S}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,803	105,6	$\varphi=45,3^\circ$	ЭГ	[61]
(XXXI)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	1,771	103,7	—	ЭГ	[62]
(XXXII)	$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)^{12}\text{S}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)^{12}$	1,75	109	$\varphi^{(1)}=32,5^\circ$ $\varphi^{(2)}=35,0^\circ$	РГ	[63]
(XXXIII)	$[3,4\text{-}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3]^{12} \cdot \text{S}[3,4\text{-}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3]^{12}$	$\text{S}-\text{C}_{\text{Ar}}^{(1)}$ 1,779; $\text{S}-\text{C}_{\text{Ar}}^{(2)}$ 1,764; $\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1,365; $\text{O}-\text{C}_{\text{Alk}}$ 1,422	103,4	$\varphi^{(1)}=3,6^\circ$ $\varphi^{(2)}=90,9^\circ$	РГ	[64]
(XXXIV)	$(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)^{12}\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)^{12}$	1,778 ⁽¹⁾ ; 1,779 ⁽²⁾	104	$\varphi^{(1)}=2,3^\circ$ $\varphi^{(2)}=84,3^\circ$	РГ	[64,65]

Таблица 1 (окончание)

Номер	Соединение	$R(\text{Э}-\text{C})$, Å	θ°	Другие параметры	Метод	Ссылки
(XXXV)	$[\text{4-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]^{(1)} \cdot \text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)^{(2)}$	$\text{S}-\text{C}^{(1)} 1,786$; $\text{S}-\text{C}^{(2)} 1,769$; $\text{N}-\text{C}_{\text{Аг}} 1,380$; $\text{N}-\text{C}_{\text{Аlk}} 1,449$	CSC 104,4; CNC 118,7	$\varphi^{(1)} = 84,9^\circ$; $\varphi^{(2)} = 4,5^\circ$	РГ	[66]
(XXXVI)	$[\text{4-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]^{(1)} \cdot \text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)^{(2)}$	$\text{S}-\text{C}^{(1)} 1,795$; $\text{S}-\text{C}^{(2)} 1,780$; $\text{N}-\text{C}_{\text{Аг}} 1,355$; $\text{N}-\text{C}_{\text{Аlk}} 1,432$	CSC 105; CNC 118,7	$\varphi^{(1)} = 68,9^\circ$; $\varphi^{(2)} = 1,8^\circ$	РГ	[64, 65]

Обозначения: $R(\text{Э}-\text{C})$ — длина связи Э—С; θ — валентный угол; τ — угол между осью связи $\text{N}-\text{C}_{\text{Аг}}$ и биссектрисой угла RNR ($\text{R}=\text{H, CH}_3$); φ — угол между плоскостью кольца и плоскостью угла С—Э—С; γ — угол между плоскостью кольца и плоскостью, проходящей через связь Э—САг и ось НИЭ. Методы: МВ — микроволновая спектроскопия, ЭС — электронография, РГ — рентгеноструктурный анализ. Геометрические параметры для идентичных атомов и групп, полученные методом РГ, усреднены.

* Здесь и далее верхний индекс в скобках означает номер ароматического кольца.

компонентов сложной полосы ФЭС показала, что доля плоского конформера уменьшается с ростом объема алкильного заместителя R и составляет соответственно 0,90; 0,40; 0,15; 0,05 при $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , изо- C_3H_7 , трет- C_4H_9 . Приблизительно такое же соотношение конформеров для соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{SR}$ было получено из данных УФ- и ЯМР-спектроскопии [26, 27]. В то же время авторы работы [28] считают, что анализ ФЭС указанных соединений не позволяет сделать однозначного вывода, реализуется ли по мере увеличения объема алкильной группы постепенное увеличение угла φ или смещается конформационное равновесие (A) \rightleftharpoons (B).

В публикациях последних лет сообщается о новых классах конформационно неоднородных алкилароматических и ненасыщенных соединений элементов V и VI групп. Это относится к алкилароматическим соединениям селена и теллура [3, 29, 30], алкилфениловым эфирам и сульфидам, содержащим различные заместители [3, 30, 31], к соединениям вида $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{PR}_{3-n}$ [26, 31]. Разница энергий $\Delta E_{\text{A}-\text{B}}$ конформеров (A) и (B), как правило, невелика. Так, для соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{SR}$ эта величина при $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , изо- C_3H_7 , трет- C_4H_9 составляет $-3,1$; $-1,4$; $-1,0$; $4,6$ кДж/моль [31]. Сравнительно малое различие энергии плоского и ортогонального конформеров указанных соединений является, по-видимому, одной из причин того, что они неразличимы в ряде методов. Что же касается рассматриваемых ниже (см. с. 243) методов оценки энергии $\rho\pi$ -сопряжения ароматических соединений, то они относятся к усредненным характеристикам геометрии и интерпретируются с точки зрения среднего значения угла φ .

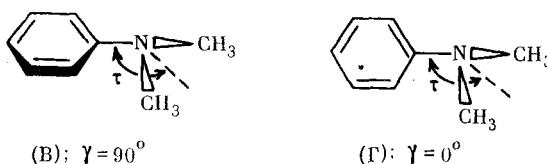
2. Геометрия молекул ароматических соединений элементов V и VI групп

Известно, что внутримолекулярные $\rho\pi$ -взаимодействия находят отражение в структурных параметрах молекул. Рассмотрим этот вопрос на примере соединений азота и фосфора (V группа), кислорода и серы (VI группа).

В табл. 1 приведены длины связей, валентные углы и некоторые другие структурные параметры ключевых фрагментов молекул, полученные методами микроволновой спектроскопии, электронографии в газовой фазе и рентгеноструктурного анализа в кристаллической фазе. Для сопоставления приведены также данные, относящиеся к некоторым соединениям алифатического ряда. В основном это наиболее достоверные из результатов, полученных в последние годы. Первичные, вторичные и третичные амины алифатического ряда (I), (V), (VII)) имеют пирами-

далнюю конфигурацию со средним значением валентного угла гетероатома (θ), равным 110 — 111° . Пирамидальный характер ароматических аминов ((II)—(IV), (VI), (VIII)—(XII)) выражен в значительно меньшей степени, а среднее значение валентного угла гетероатома больше и достигает для ряда соединений величины 120° , т. е. реализуется плоская конформация аминогруппы (sp^2 -гибридизация атома азота), наиболее благоприятная для $p\pi$ -сопряжения при соответствующей ориентации арильного фрагмента.

Из данных, приведенных для значений угла φ в табл. 1, следует, что в соединениях (IV) и (IX) реализуется почти копланарное расположение кольца и аминогруппы. В пирамидальных (в газовой фазе) молекулах анилина, N -метиланилина, N,N -диметиланилина и анилинов, содержащих заместители в кольце, реализуется благоприятная для $p\pi$ -сопряжения конформация (B) [33, 38, 39, 41, 42, 67, 68]. Отметим, что в молекуле $C_6H_5CH(CH_3)_2$ преобладает конформация (Г) [69].



Влияние $p\pi$ -сопряжения отражается не только на валентных углах и конформации молекул, но также и на длинах связей $\text{Э}-\text{C}$. Так, длина связи $N-\text{C}_{\text{Ar}}$ в $p\pi$ -сопряженных молекулах существенно меньше, чем $N-\text{C}_{\text{Alk}}$ (см. табл. 1). Известно [70], что длина связи зависит не только от степени двоесвязанности, но и от ряда других факторов, например, от характера гибридизации орбиталей и величины электроотрицательности атомов, образующих связь. Однако увеличение длины связи $N-\text{C}_{\text{Ar}}$ при стерическом ингибировании $p\pi$ -сопряжения или при протонировании ароматических аминов (см. ниже) показывает, что разница в длинах связей $N-\text{C}_{\text{Ar}}$ и $N-\text{C}_{\text{Alk}}$ в основном определяется $p\pi$ -сопряжением.

В связи с этим интересно рассмотреть строение 2,6-дихлор-4-нитро- N,N -диметиланилина (X) [44]. В этой молекуле по стерическим причинам $p\pi$ -сопряжение диметиламиногруппы в значительной мере нарушено; угол между плоскостью аминогруппы и кольцом составляет $60,5^\circ$. При этом длина связи $N_{\text{am}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ равна $1,41$ Å, т. е. значительно больше, чем в (IX) ($1,36$ Å) или в 3,5-дихлор-4-нитроанилине ($1,37$ Å) [44].

Молекула трифениламина (XI), по данным электронографии в газовой фазе [45], обладает некоторой пирамидальностью ($\theta=116^\circ$). Данные рентгеноструктурного анализа [7, 11] указывают на плоское строение аминного фрагмента ($\theta \approx 120^\circ$) аминов (XI) и (XII) в кристаллическом состоянии. Однако по стерическим причинам для триариламинов не может реализоваться наиболее благоприятная для $p\pi$ -сопряжения конформация, в которой кольца и аминогруппа копланарны. Для трифениламина угол γ составляет 47° по данным электронографии [45], 44° по данным рентгеноструктурного анализа [7], 62° по данным эффекта Керра [71].

В молекулах *ортото*- и *пара*-фенилендиамина в кристаллической фазе аминогруппа имеет пирамидальное строение [72, 73]. Авторы работы [72] связывают неплоское строение *ортото*-фенилендиамина ($\theta=112,7^\circ$) с взаимным отталкиванием двух близко расположенных НПЭ и локализацией этих НПЭ по разные стороны от плоскости кольца. Отметим, что наличие межмолекулярных Н-связей типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ в кристаллах, *ортото*- и *пара*-фенилендиамина может влиять на геометрию аминогруппы.

Степень пирамидальности ароматических фосфинов (XVI)—(XXI) меньше, чем алифатических (XIII), (XV). Валентный угол атома фосфора составляет ~ 102 — 103° для стерически неперегруженных триарилфосфинов (XVI)—(XVIII), (XXI), что соответствует примерно sp -гибридизации НПЭ атома фосфора и свидетельствует о способности НПЭ

атома фосфора к *рл*-сопряжению [19]. Углы поворота колец (γ) для триарилфосфинов (XVI)–(XXI) мало отличаются от соответствующих углов поворота для триариламинов (XI)–(XII) и составляют $\sim 40^\circ$. В растворе по данным эффекта Керра для трифенилфосфина угол γ составляет 59° [71].

В обзоре [74] проведен анализ стерических эффектов фосфорсодержащих лигандов в комплексах переходных металлов. Стерические эффекты фосфинов увеличиваются в последовательности: $(\text{CH}_3)_3\text{P} < \text{C}_6\text{H}_5\text{P} < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < (\text{изо-}\text{C}_6\text{H}_9)_3\text{P} < (\text{изо-}\text{C}_6\text{H}_7)_3\text{P} < (\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P} < (\text{трет-}\text{C}_6\text{H}_9)_3\text{P} < [2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_3\text{P}$. Наибольший стерический эффект наблюдается в случае тримезитилфосфина. Введение групп CH_2 в положения 2 и 6 каждого кольца трифенилфосфина приводит к резкому увеличению (до $109,5^\circ$) валентного угла атома фосфора как в кристаллической фазе (XIX), (XX) (см. табл. 1), так и в растворе [75]. При этом среднее значение угла γ мало меняется по сравнению с трифенилфосфином. Увеличение валентного угла гетероатома наблюдается также при введении двух групп CH_3 в *ортоположения* каждого кольца трифенилмышьяка [76], трифенилсульфина [77] и трифенилвисмута [78].

Вопрос о конформации фенилфосфинов пока неясен. По данным электронографии, в молекулах $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ реализуется конформация (Γ) с углом $\gamma=0^\circ$ [47, 69, 79], а в $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ – конформация с углом $\gamma=31^\circ$ [80]. Данные эффекта Керра не позволяют сделать определенных выводов о конформации диалкиларилфосфинов в растворе [31, 81–83]. Полученные в последние годы результаты [26, 31] свидетельствуют о том, что в растворе реализуется равновесие сопряженного (B) и несопряженного (Γ) конформеров. Как видно из данных табл. 1, связь $\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}}$ короче, чем $\text{P}-\text{C}_{\text{Alk}}$, однако эта разница значительно меньше, чем в случае аминов; этот вопрос рассмотрен ниже.

Валентный угол $\text{C}-\text{Э}-\text{C}$ в стерически неперегруженных ароматических эфирах (XXIII)–(XXVI) и сульфидах (XXX)–(XXXVI) значительно больше, чем в соответствующих алифатических соединениях (XXII), (XXIX) [69]. Для ароматических эфиров (XXIII)–(XXVI) в кристаллической фазе характерна благоприятная для *рл*-сопряжения плоская конформация (A) ($\phi=0^\circ$). В газовой фазе при температуре 325 К анизол имеет конформацию, близкую к плоской; при повышении температуры до 523 К геометрия молекулы анизола существенно изменяется – угол ϕ увеличивается до 40° [54]. Меньшая по сравнению с кислородом способность атомов серы и селена к участию в *рл*-сопряжении приводит к значительно большей величине угла ϕ в тиоанизоле (XXX) ($45,3^\circ$) и сelenоанизоле (40°) [84]. Данные эффекта Керра указывают на неплоское строение анизола [20], тиоанизола [22] и сelenоанизола [85] и на увеличение угла ϕ в указанном ряду. При введении в *пара*-положение электроноакцепторных заместителей (например, NO_2) *рл*-сопряжение атомов O, S, Se с кольцом увеличивается, и угол ϕ уменьшается [20, 22, 85].

Копланарность кольца и метоксигруппы может нарушаться по стерическим причинам. *пара*-Диметоксибензол [86] и *пара*-диэтоксибензол (XXVI) имеют плоское строение. Введение в 2,3,5,6-положения кольца четырех объемистых заместителей – CH_3 (XXVII), а также Cl и Br [87], приводит к выводу метоксигрупп из плоскости кольца ($\phi=84–88^\circ$); валентный угол атома кислорода уменьшается до $114,5^\circ$, *рл*-сопряжение нарушается [88]. Конформация соединений, содержащих две метоксигруппы в *ортоположениях* друг к другу, по-видимому, зависит от агрегатного состояния. В кристаллическом состоянии молекулы плоские (XXV), в газовой фазе одна из метоксигрупп копланарна, а вторая некопланарна с кольцом [86]. Вопрос о конформации таких молекул в растворе неясен [89, 90].

Копланарное расположение двух фенильных колец и плоскости угла СЭС дифенилового эфира и дифенилсульфата невозможно по стерическим причинам. Если одно из колец копланарно с плоскостью угла

СЭС ($\phi=0^\circ$), то второе кольцо образует с этой плоскостью угол $\varphi=70-90^\circ$ (XXVIII), (XXXIII) — (XXXVI). Введение в одно из колец дифенилсульфида электроноакцепторного заместителя (XXXIV) способствует $\pi\pi$ -сопряжению замещенного кольца, на что указывает величина угла $\varphi^{(1)}=2,3^\circ$, в то время как угол $\varphi^{(2)}$ для незамещенного кольца составляет $84,3^\circ$. Напротив, введение в одно из колец электронодонорного заместителя (XXXV) приводит к копланарности группы CSC с незамещенным кольцом. В диарилсульфиде (XXXVI) плоскость CSC копланарна с кольцом, содержащим нитрогруппу ($\varphi^{(2)}=1,8^\circ$) и составляет угол $68,9^\circ$ с кольцом, содержащим диметиламиногруппу. Если заместители одинаковы, то значения углов $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ либо могут быть близки (XXXII), либо отличаться друг от друга (XXXIII); по-видимому, это зависит от условий упаковки в кристаллах. В связи с этим следует отметить, что данные электронографии [62] не позволяют сделать вывод о наличии в газовой фазе какой-либо определенной конформации для дифенилсульфида. Это согласуется с представлением о реализации нежесткой модели в молекулах типа Ar_2S . Два эквивалентных арильных кольца могут взаимосвязанно вращаться вокруг связей $\text{S}-\text{C}_{\text{Ar}}$. Для дифенилового эфира такая модель предложена в работах [91, 92].

3. Изменения структуры молекул при комплексообразовании

Степень перестройки молекул электронодоноров при комплексообразовании зависит от типа образующегося комплекса и силы электроноакцептора. Рассмотрим комплексы с соединениями элементов III группы, так как известно, что геометрия ароматических соединений, содержащих гетероатом, при взаимодействии с такими акцепторами претерпевает перестройку, приводящую к нарушению $\pi\pi$ -сопряжения [93]. Нарушение $\pi\pi$ -сопряжения в ароматических аминах и фосфинах наблюдалось также при образовании Н-связи с сильными карбоновыми кислотами и при протонировании [19, 94, 95].

Теория Гиллеспи [96] предсказывает, что при образовании комплекса валентный угол гетероатома акцептора должен уменьшаться, а длина связей увеличиваться. Напротив, валентный угол гетероатома донора должен увеличиваться, а длина связей уменьшаться. Изменения геометрии триметилфосфина при комплексообразовании с BH_3 (табл. 2) согласуются с этим прогнозом. Различия в валентных углах и длинах связей исходных триметил- и трифенилфосфинов практически исчезают при образовании комплексов с BH_3 (табл. 2). Геометрия фрагментов R_3P триметил- и трифенилфосфина в комплексах близка к геометрии фрагментов R_3P в окисях фосфинов. Все это свидетельствует о том, что различия в геометрии триметил- и трифенилфосфина связаны с $\pi\pi$ -сопряжением в молекуле последнего. В частности, это относится к длине связи $\text{P}-\text{C}$. Как отмечено в обзоре [102], в соединениях четырехвалентного фосфора нет различий в длинах связей $\text{P}-\text{C}_{\text{Ar}}$ и $\text{P}-\text{C}_{\text{Алк}}$.

Ароматические фосфины, и особенно трифенилфосфин, широко используются в качестве лигандов в комплексах переходных металлов. Многие из таких комплексов исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Значение валентного угла $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ атома фосфора как в алифатических, так и в ароматических фосфинах в комплексах переходных металлов колеблется в широких пределах (в трифенилфосфине от 100 до 108°); важную роль здесь играют прочность координационной связи и стерические эффекты [74, 103].

Алифатические амины претерпевают при комплексообразовании небольшую перестройку, причем в отличие от алифатических фосфинов характер перестройки не согласуется с теорией Гиллеспи. Так, угол $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ в молекуле триметиламина ($110,9^\circ$) уменьшается в комплексах с соединениями элементов III группы до $108-110^\circ$, а длина связи $\text{N}-\text{C}$ увеличивается от $1,458$ до $1,47-1,49$ Å. Причины этой аномалии обсуждаются, например, в [104—106].

Таблица 2

Геометрические параметры некоторых фосфинов, фосфиноксидов и комплексов с BH_3^*

Соединение	$\theta, {}^\circ$	$R(\text{P}-\text{C}), \text{\AA}$	$R(\text{P}-\text{B})$ или $R(\text{P}-\text{O}), \text{\AA}$	Метод	Ссылки
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	98,9	1,843	—	МВ	[48]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	103,0	1,828	—	РГ	[8]
$(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$	105,0	1,819	1,901	МВ	[97]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$	106,3	1,820	1,917	РГ	[98]
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	104,1; 106,0	1,809; 1,81	1,476; 1,48	ЭГ	[99, 100]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	106,2	1,82	1,49	РГ	[101]

* Обозначения см. табл. 1.

Таблица 3

Длина связей $\text{N}-\text{C}$ протонированных (R_1) и непротонированных (R_2) ароматических аминов

Соединение	$R_1, \text{\AA}$	$R_2, \text{\AA}$
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$	1,472 [110]	1,371 [36]
$1,2\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HCl}$	1,460 [111]	1,391* [111]
$1,2\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot2\text{HBr}$	1,445 [112]	1,407 [72]
$1,4\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot2\text{HCl}$	1,463 [113]	1,408 [73]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{---}\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\text{I}^-$	$\text{N---C}_{\text{Ar}} 1,497;$ $\text{N---C}_{\text{Alk}} 1,502$ [114]	$\text{N---C}_{\text{Ar}} 1,414^*;$ $\text{N---C}_{\text{Alk}} 1,451$ [114]

* Длина связи $\text{N}-\text{C}$ нейтральной аминогруппы комплекса.

По-видимому, в литературе отсутствуют сведения о структуре комплексов ароматических аминов с соединениями элементов III группы, однако рентгеноструктурные исследования комплексов переходных металлов позволяют сделать вывод о значительной перестройке ароматических аминов при комплексообразовании. Как и в случае фосфинов, различия в геометрии алифатических и ароматических аминов исчезают при комплексообразовании. Валентные углы $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ уменьшаются от 120° в свободном ароматическом амине до тетраэдрического в комплексе, а длина связи $\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ резко увеличивается, достигая длины связи $\text{N}-\text{C}_{\text{Alk}}$. Подобные структурные изменения наблюдались для молекулы N,N -диметиланилина при комплексообразовании с соединениями меди [107], ацилина и 4-толуидина в комплексах с соединениями никеля [108], 4-толуидина в комплексе с CdI_2 [109].

В табл. 3 приведены длины связей $\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ в протонированных ароматических аминах и длины связей $\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ для соответствующих нейтральных молекул. Видно, что при протонировании или метилировании аминогруппы происходит значительное увеличение длины связи $\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ до 1,45—1,50 \AA , т. е. до величины, характерной для связей $\text{N}-\text{C}_{\text{Alk}}$. Очевидно, что наблюдаемый эффект связан с нарушением π -сопряжения при протонировании ароматических аминов.

III. ЭЛЕКТРОНДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ V И VI ГРУПП

1. π -Донорные свойства

Все доноры, имеющие гетероатом с НПЭ и систему π -связей, можно разбить на две группы. Характерной особенностью молекул одной из групп является то, что НПЭ соответствующего гетероатома непосредственно не связана с π -системой молекулы (пиридин, арилкетоны и др.). В молекулах второй группы НПЭ гетероатома включена в систему сопряжения (фуран, тиофен, анизол и др.).

Поведение доноров обеих групп по отношению к различным акцепторам различно. Первая группа доноров при взаимодействии с σ -(I_2 , ICl и др.) и π -акцепторами (BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$ и др.) проявляет свойства n -доноров — межмолекулярная связь образуется при участии свободной НПЭ гетероатома [93]. При взаимодействии с π -акцепторами доноры, относящиеся к первой группе, проявляют π -донорные свойства [93]. В соединениях, относящихся ко второй группе, НПЭ гетероатома не свободна, она участвует в $\rho\pi$ -сопряжении. Такие соединения являются более слабыми n -донорами, чем соответствующие соединения алифатического ряда (см. ниже). Показательны в этом отношении соединения фурана и тиофена, которые не проявляют n -донорных свойств и образуют π -комплексы не только с π -, но и с σ - и π -акцепторами [115, 116]. Симметрия и энергия МО изологов фурана обсуждаются в [117].

Электронные спектры комплексов ароматических и гетероароматических π -доноров с π -, а также с σ -акцепторами могут содержать две (а иногда и более) полосы переноса заряда, вследствие участия в комплексообразовании не только ВЗМО, но также и более глубоколежащих орбиталей π -донора. В соответствии с рисунком, наиболее вероятны переходы с орбиталей π_1 и π_2 молекулы донора [115, 118—122]. Взаимное расположение уровней энергии π -донора (см. рисунок) определяется рядом факторов и, прежде всего, энергиями НПЭ гетероатома и π -системы [3]. Строение МО в ароматических соединениях элементов VI группы типа $C_6H_5\dot{E}CH_3$, $XC_6H_4\dot{E}CH_3$, $XC_6H_4\dot{E}R$ и др. (по данным электронной спектроскопии комплексов с переносом заряда тетрацианэтилена и иода и квантовохимических расчетов) обсуждается в серии работ [3, 123—126; см. также цитированную в них литературу].

Комpleксы ароматических соединений элементов V группы с π -акцепторами (за исключением соединений азота) менее изучены, и имеющиеся данные довольно противоречивы. Дискуссионным остается вопрос, являются ли комплексы ароматических аминов с нитробензолами π -комплексами, n -комплексами или комплексами с Н-связью [127]. Неясно, нарушается ли $\rho\pi$ -сопряжение при образовании комплексов I_2 с ароматическими аминами, т. е. являются ли образующиеся молекулярные соединения n,σ - или π,σ -комплексами [93, 128].

Известно, что комплексообразование ароматических аминов с некоторыми π -акцепторами сопровождается химическими реакциями. Последние часто зависят от условий эксперимента. Низкие температуры и инертные растворители способствуют стабилизации π,π -комплексов [129—132]. По данным [133], триарилфосфины реагируют с тетрацианэтilenом в дихлорэтане подобно аминам, т. е. сначала образуются π,π -комплексы, а затем наблюдаются реакции. Однако аналогичное исследование [134] комплексов $(C_6H_5)_3N$, $(C_6H_5)_3P$, $(C_6H_5)_3As$ с тетрацианэтilenом в хлороформе привело к выводу, что образующиеся комплексы стабильны. Как и для комплексов тетрацианэтилена с ароматическими эфирами и сульфидами, в спектрах указанных комплексов обнаружены две полосы переноса заряда, которые отнесены к переходам с двух наиболее высоких МО донора на НВМО акцептора.

Поскольку основные характеристики полос переноса заряда в спектрах комплексов с переносом заряда определяются верхними занятymi орбиталями молекулы донора, то естественны поиски корреляций между энергией этих полос ($h\nu$) и потенциалами ионизации (ПИ) доноров. Для многих классов соединений элементов VI [3, 115, 119, 128, 131, 135, 136] и V групп [131, 133, 134] найдена линейная корреляция между $h\nu$ и ПИ. Эта зависимость широко используется для определения ПИ по данным $h\nu$ для комплексов с переносом заряда. Вопрос о границах соблюдения линейной корреляции между $h\nu$ и ПИ рассмотрен в работах [1, 93, 137].

Участие нескольких МО донора в электронных переходах авторы ряда работ [138—140] используют для объяснения различий в структуре образующихся комплексов, например, «продольной» и «поперечной» ориентации молекулы тетрацианэтилена относительно фенильного коль-

ца в комплексах с замещенными бензолами. Взаимная ориентация молекул донора и акцептора в π,π - и π,σ -комплексах, так же как и в других типах комплексов, во многом определяется принципом максимального перекрывания взаимодействующих орбиталей [1, 93]. Из двух верхних MO ароматических соединений, содержащих гетероатом, лишь одна содержит вклад НПЭ гетероатома (см. рисунок) и соответственно локализована в области связи Э—С_{Ar}. Вторая орбиталь π -симметрии локализована на углеводородном фрагменте [117, 121]. В зависимости от того, с какой из этих орбиталей перекрывается орбиталь акцептора, возможна различная ориентация молекулы последнего в комплексе. Доводом в пользу такого подхода могут служить, например, результаты рентгеноструктурного исследования КПЗ фторанила с N,N-диметиламилином [141]. В этом случае обнаружено два типа ориентации молекул фторанила: в одной из них кольцо акцептора расположено непосредственно над фенильным кольцом донора, в другой — над диметиламиногруппой, причем, судя по расстояниям между донором и акцептором, взаимодействие в последней более сильное, чем в первой.

Энергия образования π,π -комплексов, как правило, невелика (~ 1 — 3 ккал/моль) [119, 129, 132], степень переноса заряда в основном состоянии комплекса не превышает $\sim 0,05$ [119, 120]; комплексообразование в этих системах не сопровождается существенной перестройкой молекул донора и акцептора [142—144]. Эти обстоятельства позволяют использовать электронную спектроскопию КПЗ для изучения внутримолекулярных электронных взаимодействий в органических и элементоорганических соединениях [145].

2. *n*-Донорные свойства. Определение энергии $\pi\pi$ -сопряжения методом комплексообразования

При образовании π -комплексов ароматические соединения, содержащие гетероатом, не претерпевают существенной перестройки; система MO, образовавшаяся в результате $\pi\pi$ -сопряжения, сохраняется. Принципиально иная картина наблюдается при взаимодействии этих соединений с сильными акцепторами электронов (галогенидами элементов III группы, сильными карбоновыми кислотами и др.). Донорно-акцепторная связь образуется за счет НПЭ гетероатома донора и вакантной орбитали акцептора. При этом $\pi\pi$ -сопряжение нарушается, система MO исходного ароматического соединения распадается и возникает система MO, свойственная ароматическому фрагменту молекулы. Яркой иллюстрацией этому являются изменения в электронных спектрах ароматических аминов, эфиров, фосфинов и сульфидов при комплексообразовании с сильными акцепторами (см. с. 239, 240).

Некоторые физико-химические свойства и геометрические характеристики (см. выше) комплексов сильных акцепторов с ароматическими и соответствующими алифатическими *n*-донорами оказываются близкими. Это относится к тем свойствам, которые определяются прочностью донорно-акцепторной связи ($-\Delta H_{\text{дл}}$) и величиной заряда, перенесенного от донора к акцептору. Одним из таких параметров является дипольный момент донорно-акцепторной связи ($\mu_{\text{дл}}$) и (при прочих равных условиях) дипольный момент комплекса в целом (μ_c), а также полученная из величины $\mu_{\text{дл}}$ степень переноса заряда от донора к акцептору $\mu_{\text{дл}}/er_{\text{дл}}$ ($r_{\text{дл}}$ — длина донорно-акцепторной связи). Некоторые примеры приведены в табл. 4. Дипольные моменты комплексов галогенидов бора, алюминия и галлия с алифатическими и ароматическими *n*-донорами (аминами, эфирными, фосфинами, сульфидами) мало отличаются друг от друга [19, 93, 146].

Характерной особенностью донорно-акцепторных комплексов является взаимосвязь между величиной перенесенного заряда и энергией донорно-акцепторной связи [93]. Эта взаимосвязь проявляется в виде линейной зависимости между энталпией образования комплекса ($-\Delta H_k$) и степенью переноса заряда от донора к акцептору. Для комплексов сое-

Таблица 4

Дипольные моменты (μ_k , Д) и энталпии реакций образования комплексов $D \cdot AlBr_3$
($-\Delta H$, ккал/моль) [19, 146] *

D	μ_k	$-\Delta H$	$\Delta\Delta H^{**}$	D	μ_k	$-\Delta H$	$\Delta\Delta H^{**}$
Alk ₂ O	7,2 (cp)	23,3 (cp)	—	Alk ₃ N	8,6 (cp)	32,3 (cp)	—
C ₆ H ₅ OCH ₃	7,00	15,9	7,4	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	8,68	24,2	8,1
(C ₆ H ₅) ₂ O	7,29	12,0	11,3	(C ₆ H ₅) ₂ NCH ₃	8,01	17,4	14,9
Alk ₂ S	7,6 (cp)	17,5 (cp)	—	Alk ₃ P	10,2 (cp)	32,2 (cp)	—
C ₆ H ₅ SCH ₃	7,00	13,1	4,4	C ₆ H ₅ P(C ₃ H ₇) ₂	—	27,7	4,5
(C ₆ H ₅) ₂ S	7,55	10,2	7,3	(C ₆ H ₅) ₃ P	10,0	21,3	10,9

* Некоторые величины $-\Delta H$ уточнены авторами данного обзора.

** Смысл $\Delta\Delta H$ см. ниже.

динений алюминия и галлия с алифатическими *n*-донорами зависимость имеет вид [147]:

$$-\Delta H_k \text{ ккал/моль} = 69,2 \mu_{DA} / er_{DA} - 1,6 \quad (1)$$

Для комплексов с карбоновыми кислотами найдено аналогичное соотношение [148]:

$$-\Delta H_k \text{ ккал/моль} = 38,0 \mu_{DA} / er_{DA} + 3,9 \quad (2)$$

В соответствии с формулами (1) и (2) комплексы с одинаковой степенью переноса заряда должны иметь одинаковые энталпии образования. Следовательно, величины $-\Delta H_k$ для комплексов ароматических и соответствующих алифатических *n*-доноров с одним и тем же акцептором должны быть близки. Однако, как видно из табл. 4, значения $-\Delta H$ для комплексов с ароматическими соединениями значительно ниже, чем с соединениями алифатического ряда. Это установлено для широкого круга комплексов сильных акцепторов с аминами [93, 94, 146], эфираами, сульфидами [93, 146, 147, 150, 151] и фосфинами [19, 93, 147, 149]. Наблюдаемая разница ($\Delta\Delta H$) в величинах $-\Delta H$ обусловлена затратами энергии на перестройку ароматического *n*-донора при комплексообразовании, т. е. на разрыв *p*-сопряжения.

Таким образом, исследование процессов комплексообразования открывает путь к определению величины энергии *p*-сопряжения (E_c). В простейшем и наиболее грубом варианте энергию *p*-сопряжения можно оценить как разность ($\Delta\Delta H$) величин $-\Delta H$, относящихся к комплексам данного акцептора с алифатическими и с соответствующими ароматическими донорами [19, 88, 93, 94, 146, 149, 150]. Отметим, что значения $\Delta\Delta H$ для какого-либо ароматического донора, полученные методом комплексообразования с разными акцепторами, хорошо согласуются между собой, хотя используемые акцепторы существенно отличаются по силе, и по характеру взаимодействия: были исследованы галогениды металлов III группы [19, 93, 146], карбоновые кислоты [94, 149].

Недостатком указанного подхода является недооценка индуктивного и стерического эффектов. Более точные значения энергии *p*-сопряжения (E_c) можно получить, используя корреляционные уравнения, связывающие величины $-\Delta H$ с суммой индукционных ($\Sigma\sigma^*$) и стерических (ΣE_s^0) констант заместителей у гетероатома донора. В работе [147] получено такое уравнение для комплексов треххлористого галлия с рядом алифатических эфиров, содержащих заместители, которые сильно отличаются по величине индукционных и стерических констант. Используя это уравнение, можно вычислить величину $(-\Delta H)_{\text{выч}}$ для ароматического эфира в соответствии со значениями $\Sigma\sigma^*$ и ΣE_s^0 , и энергию *p*-сопряжения для эфира определить как разность $E_c = (-\Delta H)_{\text{выч}} - (-\Delta H)_{\text{оксп.}}$ Этот метод определения E_c не связан с линейной зависимостью (1) и, по существу, является вторым независимым методом определения E_c по данным теплот образование комплексов.

При определении E_c этим методом важно корректно оценить величины σ^* и E_s^0 фенильного заместителя. Индукционная константа фенильного заместителя равна +0,6 [152], сложнее выбрать стерическую константу. Вследствие значительной разницы в размерах фенила в плоскости кольца и перпендикулярно к ней для этого заместителя приводят две стерические константы ($E_s^0 = -0,3$ и $-2,77$ [147, 153]). В комплексах, где $\pi\pi$ -сопряжение нарушено, кольцо занимает наиболее благоприятное с точки зрения стерических условий положение. Например, в комплексе $C_6H_5OCH_3 \cdot AlBr_3$ плоскость кольца перпендикулярна плоскости CO_2 [150]. Небольшая величина стерической константы $E_s^0 = -0,3$, по-видимому, достаточно объективно отражает стерическое влияние фенильного заместителя в этом комплексе. Такая же величина E_s^0 фенильного заместителя использована [147] при вычислении энергии $\pi\pi$ -сопряжения ароматических фосфинов. Корректность такой оценки E_s^0 подтверждается данными Толмана [74] о стерических эффектах фосфорсодержащих лигандов. Стерические эффекты trimethylfosfina и диметилфенилфосфина практически совпадают, трифенилфосфин по стерическим свойствам близок к третичным алифатическим фосфинам, содержащим неразветвленные в α -положении алкильные группы.

Поскольку стерические константы фенильного заместителя и алкильных заместителей нормального строения близки, то стерические эффекты относительно мало влияют на величину $\Delta\Delta H$. Основной вклад в величину $\Delta\Delta H$ помимо энергии $\pi\pi$ -сопряжения вносит разница в энергии донорно-акцепторных связей, обусловленная различием в индуктивных эффектах алкильного и фенильного заместителей. Эту погрешность можно учесть, вводя в величины $\Delta\Delta H$ поправку на индуктивный эффект фенильного заместителя, составляющую в среднем 1,2 ккал/моль на одно кольцо [147]. Ниже анализируются величины E_c для ароматических эфиров, сульфидов, аминов и фосфинов, полученные с помощью корреляционных уравнений $E_c(I)$ и из величин $\Delta\Delta H$ с поправкой на индуктивный эффект арильных фрагментов $E_c(II)$ (см. далее табл. 6, 7).

Введение двух орто-заместителей приводит к возникновению значительных стерических препятствий по отношению к межмолекулярному донорно-акцепторному взаимодействию в комплексах $AlBr_3$. Поэтому теплота присоединения молекул $AlBr_3$ к диметоксидуролу (21,2 ккал/моль) [88] меньше, чем к алифатическим эфирам (23,3 ккал/моль), хотя $\pi\pi$ -сопряжение в диметоксидуроле нарушено по стерическим причинам (см. с. 231, 238). В то же время в комплексах ароматических фосфинов с трифторуксусной кислотой влияние орто-заместителей на прочность донорно-акцепторной связи незначительно вследствие малой чувствительности H-связи к стерическим эффектам. Так, теплоты образования комплексов $Alk_3P \cdot (CF_3COOH)_2$ в бензole составляют в среднем 27,5 ккал/моль [149], а соответствующего комплекса диэтилмезитилфосфина 27,3 ккал/моль. Следовательно, энергия $\pi\pi$ -сопряжения в молекуле диэтилмезитилфосфина равна нулю, что согласуется с данными электронной спектроскопии (см. ниже), свидетельствующими о стерическом ингибировании $\pi\pi$ -сопряжения в этом соединении. Теплоты образования комплексов трифторуксусной кислоты с трифенилфосфином (18,4 ккал/моль) и диэтилфенилфосфином (24,6 ккал/моль) значительно меньше вследствие затрат энергии на разрыв $\pi\pi$ -сопряжения при комплексообразовании.

IV. ОЦЕНКА СТЕПЕНИ $\pi\pi$ -СОПРЯЖЕНИЯ

В терминах сопряжения НПЭ гетероатома с π -электронной системой ароматического фрагмента могут быть интерпретированы многие физико-химические свойства ароматических соединений элементов V и VI групп. Некоторые из физико-химических методов исследования молекул на данной стадии развития дают возможность провести лишь сравнительные оценки степени $\pi\pi$ -сопряжения в близких по составу и строению соединениях (УФ-, ЯМР-, КР-спектроскопия). С помощью других

методов, таких как, например, метод ФЭС, удается количественно охарактеризовать степень π -сопряжения в некоторых соединениях. Наиболее достоверные сведения об энергии π -сопряжения дают методы, связанные с измерением тепловых эффектов — теплот сгорания и калориметрического исследования электронодонорных свойств соответствующих соединений. Рассмотрим результаты исследования π -сопряженных систем некоторыми из указанных методов.

1. Электронные спектры

Взаимодействие НПЭ гетероатома с соседней π -системой можно рассматривать как внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие [1, 2]. В электронных спектрах ароматических соединений, содержащих гетероатом, должны наблюдаться интенсивные полосы, аналогичные по своей природе полосам переноса заряда в межмолекулярных КПЗ. Необходимым условием появления полос переноса заряда является перекрывание орбиталей донора и акцептора в основном состоянии [2], или, применительно к ароматическим соединениям, перекрывание орбитали НПЭ гетероатома и π -системы ароматического фрагмента. Условия перекрывания орбиталей и, следовательно, спектральное проявление π -сопряжения в значительной мере определяются геометрией молекул.

Стерическое ингибирование π -сопряжения в ароматических аминах [95] и эфирах [156, 157] приводит к тому, что спектры соединений, в которых сопряжение отсутствует, близки к спектрам соответствующих ароматических углеводородов. Например, в случае бензохинуклицина орбиталь НПЭ атома азота ортогональна орбиталям π -системы ароматического фрагмента, и электронный спектр поглощения близок к спектру бензола [158]. Спектр димстоксидурола, в молекуле которого плоскости метоксигрупп перпендикулярны плоскости кольца ((XXVII), табл. 1), близок к спектру дурола [88]. Влияние стерического ингибирования π -сопряжения на электронные спектры ароматических сульфидов также хорошо изучено [26, 27, 157, 159, 160], однако в отличие от аминов и эфиров даже ниголее стерически перегруженные ароматические сульфиды поглощают в ближнем ультрафиолете значительно сильнее, чем соответствующие ароматические углеводороды.

В течение многих лет в литературе обсуждается вопрос о природе электронных спектров ароматических фосфинов [6, 161—164; см. также цитированную в них литературу]. Работы последних лет [26, 31, 165, 166] показали, что электронные спектры диалкиларилфосфинов претерпевают значительные изменения при увеличении объема алкила или при введении объемных орто-заместителей (табл. 5). Следовательно, как и в случае ароматических аминов, эфиров и сульфидов, характер электронных спектров ароматических фосфинов зависит от степени перекрывания орбитали НПЭ атома фосфора с орбиталями π -системы, т. е. от степени π -сопряжения.

Высокая чувствительность электронных спектров к π -сопряжению позволяет обнаружить этот эффект не только в ароматических сульфидах и фосфинах, но и в соединениях элементов более глубоких периодов [30, 167, 168], хотя условия перекрывания орбитали НПЭ с π -системой ухудшаются по мере увеличения атомного номера гетероатома. Так, например, было показано [30], что аналогично соединениям кислорода и серы интенсивность поглощения ароматических соединений селена C_6H_5SeR в ближнем ультрафиолете падает по мере увеличения объема алифатического радикала R. Изменения электронных спектров с температурой характерны не только для ароматических сульфидов и фосфинов [27, 31, 168], но и для триарильных производных мышьяка, сурьмы и висмута [168]. Этот эффект обычно связывают с наличием в растворе сопряженного и несопряженного конформеров и со сдвигом конформационного равновесия при изменении температуры.

Таблица 5

Параметры длинноволновой полосы в УФ-спектрах диалкиларилфосфинов

Фосфин	$\lambda_{\text{макс.}} \text{ нм}$	$10^{2-3} \epsilon$	$10^2 f$	Ссылки
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$	251	5,6	13,0	[165]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	255	3,3	7,5	[163]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	256	3,0	7,3	[163]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2$	257	2,4	5,9	[163]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7\text{-изо})_2$	259	2,0	5,6	[163]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-трем})_2$	260	1,7	4,7	[165]
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2$	253	3,6	—	[166]
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2$	254	4,8	—	[166]
$2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$	265	2,3	—	[166]
$2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	260	1,7	—	[161]

Обозначения: ϵ — молярный коэффициент экстинкции, f — сила осциллятора.

Таким образом, стерическое ингибирование $\pi\pi$ -сопряжения четко проявляется в электронных спектрах, что дает возможность установить в узких рядах соединений связь между спектральными характеристиками и геометрией молекул. Однако получить количественные оценки степени $\pi\pi$ -сопряжения по данным спектрофотометрии обычно не представляется возможным, особенно при сопоставлении спектров соединений с разными гетероатомами [169, 170].

Одной из основных причин таких трудностей является, по-видимому, отсутствие для достаточно широкого круга $\pi\pi$ -сопряженных молекул единой зависимости параметров полос внутримолекулярного переноса заряда от энергии $\pi\pi$ -сопряжения. Продолжая параллель между $\pi\pi$ -сопряжением и межмолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием, укажем, что связь между положением и интенсивностью полос переноса заряда и термодинамическими параметрами комплексов имеет весьма сложный характер [1, 93, 171].

При сопоставлении электронных спектров ароматических соединений элементов II и III периодов необходимо учитывать не только эффект $\pi\pi$ -сопряжения, но также возможность вклада d -орбиталей атомов серы и фосфора вМО ароматических сульфидов и фосфинов. Хотя концепция вакантных d -орбиталей подвергается критике [172, 173], она продолжает широко использоваться [145, 174] и позволяет дать простое и естественное объяснение отмеченных выше различий в спектральном поведении соединений элементов II и III периодов при стерическом ингибировании $\pi\pi$ -сопряжения.

Следует отметить также, что электронные спектры представляют собой интегральные характеристики соединений и являются результатом наложения индивидуальных полос. Информация о числе полос и их параметрах необходима для правильного отнесения полос и корректного сопоставления экспериментальных данных с квантовохимическими расчетами. Интегральную кривую поглощения можно описать набором гауссиан [154, 155, 175—177]. Однако чаще число полос оценивают по количеству четко выраженных максимумов, произвольно учитывая или игнорируя полосы, проявляющиеся в виде плеча. Проблема разделения полос становится особенно острой для систем, в которых имеет место равновесие сопряженного и несопряженного конформеров, сильно отличающихся по характеру электронных спектров.

Нарушение $\pi\pi$ -сопряжения четко отражается в характере изменения спектра при переходе от ароматического соединения, содержащего гетероатом, к комплексу с сильным акцептором электронов. Спектры комплексов ароматических аминов и эфиров с галогенидами металлов III группы и сильными карбоновыми кислотами близки к спектрам соответствующих ароматических углеводородов [93, 94, 146, 178, 179]. Аналогичные изменения электронных спектров происходят при протонировании ароматических аминов [95]. Поскольку группы $\text{OCH}_3 \cdot \text{MX}_3$ и

$N(CH_3)_2 \cdot MX_3$ обладают большим индуктивным ($-I$) эффектом [150], можно сделать вывод, что индуктивный эффект заместителя не влияет на параметры длинноволновой полосы ароматического фрагмента.

Спектры ароматических сульфидов также существенно изменяются при образовании комплексов с галогенидами металлов III группы, однако в отличие от комплексов аминов и эфиров комплексы ароматических сульфидов поглощают значительно сильнее, чем соответствующие углеводороды. Так, спектр комплекса $(C_6H_5)_2S \cdot GaCl_3$ близок к спектру дифенилсульфоксида, а не к спектру бензола [179]. Аналогичная картина наблюдается при образовании комплексов ароматических фосфинов с сильными акцепторами электронов [19] или при протонировании [166]. Спектры таких систем существенно отличаются от спектров соответствующих углеводородов. Спектр раствора трифенилфосфина в трифторуксусной кислоте близок к спектру трифенилфосфиноксида [19]. Эти факты согласуются с представлением об участии $3d$ -орбиталей атомов фосфора и серы в формировании МО ароматических сульфидов и фосфинов.

Аналогичные изменения, происходящие в электронных спектрах ароматических соединений, содержащих гетероатом, при образовании НПЭ гетероатома межмолекулярной донорно-акцепторной связи с одной стороны и при введении объемистых заместителей с другой, не оставляют сомнений в том, что интенсивное поглощение в длинноволновой части электронных спектров этих соединений связано с взаимодействием НПЭ гетероатома с соседней π -системой, т. е. с $\pi\pi$ -сопряжением. Спектральное проявление нарушения $\pi\pi$ -сопряжения в ароматических соединениях, содержащих гетероатом, при комплексообразовании послужило основой для разработки метода оценки энергии $\pi\pi$ -сопряжения [93, 146].

2. Спектроскопия ЯМР

Параметры спектров ЯМР — химические сдвиги (δ), константы спин-спинового взаимодействия (J) — сложным образом зависят от структурных особенностей молекул и отражают влияние различных факторов (индуктивных, резонансных, стерических) на состояние отдельных фрагментов молекул. Тем не менее, несмотря на многофакторную зависимость параметров спектров ЯМР, они широко используются для изучения эффектов $\pi\pi$ -сопряжения. Систематические исследования $\pi\pi$ -сопряжения методом ЯМР в ароматических и ненасыщенных соединениях элементов VI группы проведены авторами работ [26, 31, 180—189; см. также цитированную в них литературу].

Всесторонние исследования алкилфениловых эфиров [181, 185, 187] и сульфидов [181, 186] показали, что наиболее информативными для оценки эффектов $\pi\pi$ -сопряжения методом ЯМР являются параметры, относящиеся к атому фенильного кольца в положении 4. Это положение в молекуле менее других подвержено влиянию индуктивных и стерических эффектов группы ЭR. Значения δ ($^{13}C_n$) для соединений вида C_6H_5ER составляют (м. д.)

R	O [187]	S [186]	Se [182]	CH ₂ [181]
CH ₃	120,92	125,06	125,55	125,67
C ₂ H ₅	120,57	125,74	126,24	125,67
C ₃ H ₇	120,25	125,68	126,16	125,58
изо-C ₃ H ₇	120,55	128,72	126,84	125,62
трем-C ₄ H ₉	123,27	128,57	128,10	125,63

Поскольку значение δ (^{13}C) непосредственно связано с электронной плотностью на атоме углерода, то в соответствии с индукционными константами групп ЭCH₃ можно было ожидать уменьшения экранирования атома C_n в исследуемых соединениях по сравнению с бензолом (δ (^{13}C) = 128,70 м. д.) или этилбензолом (δ ($^{13}C_n$) = 125,67 м. д.). Повышение степени экранирования атомов C_n исследуемых соединений является следствием $\pi\pi$ -сопряжения НПЭ гетероатомов с π -системой. Сравнение величин δ ($^{13}C_n$) при R=CH₃ приводит к выводу, что степень $\pi\pi$ -со-

пряжения уменьшается в ряду $C_6H_5OCH_3 > C_6H_5SCH_3 > C_6H_5SeCH_3$. Характер изменений $\delta(^{13}C_n)$ с увеличением размера R отражает влияние стерических эффектов на *p*т-сопряжение. Химические сдвиги $\delta(^{13}C_n)$ алкилбензолов для всех соединений практически одинаковы. Для соединений кислорода наблюдается резкое уменьшение экранирования лишь при $R=C(CH_3)_3$. Для фенилалкиловых сульфидов и селенидов экранирование постепенно уменьшается в ряду $C_3H_7 > изо-C_3H_7 > трет-C_4H_9$.

Основной причиной наблюдаемых закономерностей является стерическое ингибирование *p*т-сопряжения. На это обстоятельство указывает хорошая корреляция значений $\delta(^{13}C_n)$ со стерическими константами $E_s^0(C_6H_5R)$ заместителей для фенилалкилсульфидов [181] и фенилалкилселенидов [182]. Доказательством стерической природы наблюдаемых изменений $\delta(^{13}C_n)$ может служить то обстоятельство, что в отличие от фенильных производных в соединениях мезитильного ряда, например, в мезитилалкилсульфидах [184] величина $\delta(^{13}C_n)$ сохраняется постоянной для любых R (CH_3 , C_2H_5 , *изо*- C_3H_7 , *трет*- C_4H_9), поскольку *p*т-сопряжение в этих соединениях по стерическим причинам нарушено.

Таким образом, по данным ЯМР интенсивность *p*т-сопряжения в соединениях алкилфенилового ряда элементов VI группы в значительной мере определяется конформацией молекул, зависящей от объема алкильного радикала. Этот вывод подтверждается исследованием химических сдвигов сигнала протона в положении 4 и изменениями $J(^1H—^1H)$ и $J(^{13}C—^1H)$ для фенилалкиловых эфиров и сульфидов [185—187]. Аналогичный вывод о стерическом ингибировании сопряжения сделан на основе данных спектров ЯМР ^{13}C и ЯМР 1H β -атомов винильной группы алкилвиниловых эфиров и сульфидов [180, 183, 190].

Весьма чувствительным к эффектам *p*т-сопряжения в ароматических и ненасыщенных кислородсодержащих соединениях, является величина химического сдвига сигнала ^{17}O . Результаты исследования спектров ЯМР ^{17}O таких соединений [189] подтвердили выводы, полученные на основе данных ЯМР ^{13}C и 1H . Было показано, что *p*т-взаимодействие между НПЭ атома кислорода и ароматическим (ненасыщенным) фрагментом остается приблизительно одинаковым при $R=CH_3$, C_2H_5 , *изо*- C_3H_7 и резко изменяется при переходе к *трет*- C_4H_9 .

Для ароматических соединений элементов V группы исследования *p*т-сопряжения методом ЯМР менее систематичны, и их результаты менее однозначны. В работе [191] отмечается сложность интерпретации спектральных данных, поскольку на спектры ЯМР этих соединений может влиять много различных факторов. На основании анализа зависимости между $\delta(^{13}C(R^{13}CH_3))$ и $\delta(^{31}P(R^{31}PPh_2))$ сделан вывод о незначительной степени перекрывания орбитали НПЭ атома фосфора с π -системой арилфосфинов [192]. В [193] показано, что триарилфосфины укладываются в общую с алкилфосфинами корреляцию между $\delta(^{31}P)$ и θ (где θ — валентный угол атома фосфора). Предполагая, что индуктивное влияние заместителей на величину $\delta(^{13}C)$ в *пара*- и *мета*-положениях монозамещенных бензола приблизительно одинаково, авторы ряда работ [192, 194] за меру резонансных эффектов принимают величину $\Delta\delta=\delta(^{13}C_n)-\delta(^{13}C_m)$. Анализ значений $\Delta\delta$ для арилфосфинов [192, 194—196] привел к выводу о незначительном *p*т-связывании. По данным [192], значение $\Delta\delta$ составляет 0,5 м. д. для арилфосфинов и 12,5 м. д. для диметиланилина. На резкое различие способности атомов N и P к *p*т-сопряжению по данным ЯМР ^{13}C указано в работе [197].

Вместе с тем результаты, исследования анизотропии химического сдвига сигнала ЯМР ^{31}P для триметил- и трифенилфосфина в жидкокристаллической фазе в работе [198] интерпретированы с точки зрения делокализации НПЭ атома фосфора в трифенилфосфине. Такой же вывод сделан на основе изучения $J(^{31}P—^1H)$ фенилфосфинов [199]. Анализ температурной зависимости разности $\delta(^{31}C_n)-\delta(^{31}C_m)$ для ароматических фосфинов $C_6H_5PR_2$ и сульфидов C_6H_5SR при $R=CH_3$, C_2H_5 , *изо*- C_3H_7 , *трет*- C_4H_9 свидетельствует [26, 31] о наличии в растворе равнове-

сия сопряженного и несопряженного конформеров; содержание несопряженного конформера увеличивается в указанном ряду R. В случае плоской конформации максимальный вклад НПЭ атома фосфора в *рт*-сопряжение с кольцом составляет $\sim 50\%$ от вклада НПЭ атома азота в диметиланилине.

3. Фотоэлектронная спектроскопия

Весьма перспективным для изучения внутримолекулярных взаимодействий является метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [200]. В сочетании с квантовохимическими расчетами этот метод дает возможность количественно охарактеризовать энергию MO молекул и сделать отнесение полос в ФЭС. Применительно к органическим и элементоорганическим соединениям эта проблема рассматривается в общих обзорах [200, 201], а также в специальных обзорах по ФЭС соединений фосфора [202, 203], ФЭС соединений кислорода и серы [204], по исследованию конформации молекул методом ФЭС [205].

Параметризация квантовохимических расчетов по данным ФЭС широко используется при изучении закономерностей формирования MO. В частности, для ароматических соединений элементов VI группы типа $C_6H_5\overset{\circ}{P}CH_3$ определен вклад НПЭ гетероатома в ВЗМО и показано, что вычисленная в рамках простого метода MO энергия ВЗМО хорошо согласуется с экспериментально найденной [30, 124]. Выявлены закономерности влияния размера алифатического радикала R в рядах соединений вида $C_6H_5\overset{\circ}{P}R$ на конформацию молекул [3, 30]. Показано, что в дизамещенных бензолах с двумя электронодонорными заместителями больший вклад в ВЗМО вносит заместитель с меньшими ПИ [206]. Выявлены условия стерического ингибирования *рт*-сопряжения в замещенных бензола [207, 208]. На примере соединений элементов VI группы показано, что ФЭС в сочетании с квантовохимическими расчетами позволяет делать выводы о пространственном строении молекул [209].

В ряде работ [202, 210—216] исследуется проблема геометрии и *рт*-сопряжения соединений фосфора и других элементов V группы. Установлена линейная зависимость ПИ, от валентного угла гетероатома в ряду фосфинов [18], а также и для более широких рядов соединений элементов V группы [210]. Что касается оценок степени *рт*-сопряжения в ароматических фосфинах, то интерпретация ФЭС первоначально приводила к выводу о том, что *рт*-сопряжение практически отсутствует или пренебрежимо мало [211—213]. Позднее были проведены более тщательные исследования ФЭС и квантовохимические расчеты, которые привели к выводу о существенном вкладе НПЭ атома фосфора в ВЗМО фенилфосфина и других ароматических фосфинов [164, 214, 216].

Имеются различные подходы к оценке степени связывания НПЭ гетероатома с π -системой с помощью метода ФЭС. Относительную характеристику степени *рт*-взаимодействия в определенных рядах соединений можно получить из сопоставления величин резонансных интегралов $\beta_{\pi-c}$, рассчитанных по данным ФЭС [217]. Этот параметр был использован для оценки степени связывания НПЭ в соединениях вида C_6H_5OR и в изологах анизола [3, 5, 218], при сопоставлении эффектов *рт*-сопряжения в незамещенных и перфторированных тиофенолах, тиоанизолах, дифенилсульфидах [219].

В соответствии со схемой, приведенной на рисунке, в качестве параметра, характеризующего относительную эффективность *рт*-взаимодействия, используют [219—221] разность энергий ВЗМО (π_1) и уровней π_2 или π_3 : $\Delta_{1,2} = \pi_1 - \pi_2$ или $\Delta_{1,3} = \pi_1 - \pi_3$; обе величины могут быть оценены из ФЭС. Параметр $\Delta_{1,3}$ можно также получить из рентгеновских флюоресцентных спектров [221]. Численные значения $\Delta_{1,2}$ и $\Delta_{1,3}$ использовались для оценки степени *рт*-взаимодействия и конформаций молекул дифенилсульфида и других соединений серы [220], арилалкил- и диарилсульфидов и их перфторированных аналогов [219, 220], некоторых фосфинов [202].

Однако, как известно, на ФЭС большое влияние оказывают не только $\pi\pi$ -сопряжение, но также и другие факторы — индуктивное и стерическое влияние заместителей, сверхсопряжение, $p\pi-d\pi$ -сопряжение и др. Поэтому описанный выше подход полезен для сопоставления эффектов $\pi\pi$ -сопряжения в рядах близких по составу и строению соединений.

Весьма перспективным для анализа $\pi\pi$ -сопряжения представляется применение, наряду с ФЭС, метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). В работе [222] за меру связывания НПЭ исследуемого соединения предложено использовать величину $\Delta = \text{ПИ} - \text{ПИ}_{\text{станд}} = 0,8(E_{\text{в}} - E_{\text{в(станд)}})$, где ПИ и $\text{ПИ}_{\text{станд}}$ — потенциалы ионизации (определяются с помощью ФЭС), $E_{\text{в}}$ и $E_{\text{в(станд)}}$ — энергии связи внутренних электронов гетероатома (определяются с помощью РЭС) исследуемого и принятого за стандарт соединений соответственно. Положительное значение Δ соответствует связывающему характеру НПЭ, отрицательное — антисвязывающему. Совместный анализ потенциалов ионизации внешних и внутренних электронов исследуемой $\pi\pi$ -сопряженной молекулы и молекулы стандартного соединения, в которой НПЭ гетероатома не связана, позволяет исключить влияние различий в зарядах атомов и других электронных эффектов.

Определены значения Δ для ряда $\pi\pi$ -сопряженных молекул. Показано, что в алифатических аминах НПЭ атома азота имеет антисвязывающий характер (для триметиламина $\Delta = -0,9$ эВ), что объясено отталкиванием НПЭ от электронов С—Н-связей. Напротив, для молекулы анилина $\Delta = 1,3$ эВ, что указывает на значительное связывание НПЭ атома азота с π -системой. Аналогично этому, НПЭ атома кислорода диметилового эфира ($\Delta = -1,8$ эВ) является антисвязывающей, в то время как в молекуле фенола ($\Delta = 0,7$ эВ) она связана с π -системой кольца.

Таким образом, совместное использование методов ФЭС и РЭС позволяет количественно оценить эффекты $\pi\pi$ -сопряжения.

4. Энергия $\pi\pi$ -сопряжения по данным термохимических методов

Количественной характеристикой $\pi\pi$ -сопряжения, как и любого взаимодействия, является его энергия. В настоящее время для определения энергии $\pi\pi$ -сопряжения используют два термохимических метода: метод, основанный на измерении теплот горения и разработанный в последние годы метод комплексообразования. Первый из них давно известен, однако данные, получаемые этим методом, весьма противоречивы [93, 146, 173]; систематических исследований ароматических соединений, содержащих гетероатом, не проводилось. Исключением является работа [223], где измерены теплоты горения ряда алкил- и арилвиниловых эфиров $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOR}$ и определены (с поправкой на индуктивный эффект) значения энергии $\pi\pi$ -сопряжения E_c (ккал/моль) следующих соединений:

R	C_2H_5	C_3H_7	$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$	C_4H_9	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$	C_6H_5	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$
E_c	6,8	6,8	6,5	7,3	7,3	6,6	10,1

В работах [223, 224] методом МЧПДП/2 получены оценки для E_c , согласующиеся с экспериментальными данными. Метод определения E_c из теплот горения имеет много общего с методом комплексообразования, основы которого изложены выше (см. с. 236); полученные величины E_c приведены в табл. 6 и 7. Оба метода основаны на сопоставлении термохимических свойств ароматических и соответствующих алифатических соединений и на учете (в работах последних лет) различий в индуктивных эффектах соответствующих радикалов при гетероатоме.

Значения E_c (I) и E_c (II) (табл. 6 и 7), полученные на основе измерения тепловых эффектов реакций комплексообразования двумя независимыми методами (см. гл. III), близки между собой. Величины E_c исследуемых соединений колеблются в широких пределах (0—20 ккал/моль) в зависимости от природы гетероатома, заместителей, стерических условий и др. В ряду аналогичных соединений (табл. 6) гетероатомы по способности к $\pi\pi$ -сопряжению можно расположить в ряд:

Таблица 6

Значения энергии $\rho\pi$ -сопряжения (ккал/моль)*

Соединение	E_c (I)	E_c (II)
$C_6H_5OCH_3$	6,2	6,2
$C_6H_5OC_2H_5$	4,8	5,5
$(C_6H_5)_2O$	8,8	8,6
$C_6H_5SCH_3$	—	3,7
$C_6H_5SC_2H_5$	—	2,7
$(C_6H_5)_2S$	—	5,5
$C_6H_5N(CH_3)_2$	—	8,4
$(C_6H_5)_2NCH_3$	—	14,6
$C_6H_5P(C_2H_5)_2$	5,2	3,0
$(C_6H_5)_2PC_2H_5$	—	4,9
$(C_6H_5)_3P$	7,1	6,9
$(4-CH_3C_6H_4)_3P$	—	4,9
$2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2P(C_2H_5)_2$	—	~0

* Значения E_c (I) получены с помощью корреляционных уравнений, акцептор — $GaCl_3$ [147]; значения E_c (II) получены из величин $\Delta\Delta H$ [19, 94, 146, 149, 150] с поправкой на индуктивный эффект арильного кольца, акцепторы — галогениды металлов, карбоновые кислоты; усредненные величины.

Таблица 7

Значения энергии $\rho\pi$ -сопряжения ароматических эфиров (ккал/моль)*

Соединение	E_c (I)	E_c (II)	Соединение	E_c (I)	E_c (II)
$C_6H_5OCH_3$	6,2	6,2	$1,4-(CH_3O)_2C_6(CH_3)_4$	—	0
$3-CH_3C_6H_4OCH_3$	5,8	5,5	$C_6H_5OC_2H_5$	4,8	5,3
$4-CH_3C_6H_4OCH_3$	5,4	5,3	$(C_6H_5)_2O$	8,8	8,9
$3,5-(CH_3)_2C_6H_3OCH_3$	—	5,3	$3-CH_3C_6H_4OC_6H_5$	—	8,9
$2,6-(CH_3)_2C_6H_3OCH_3$	—	0,6	$4-CH_3C_6H_4OC_6H_5$	—	8,9
$3-BrC_6H_4OCH_3$	6,8	6,9	$(4-CH_3C_6H_4)_2O$	—	8,3
$4-BrC_6H_4OCH_3$	6,4	6,5	$(4-BrC_6H_4)_2OC_6H_5$	—	9,4
$1,2-(CH_3O)_2C_6H_4$	—	9,1	$(4-BrC_6H_4)_2O$	—	10,5
$1,3-(CH_3O)_2C_6H_4$	—	15,9	$4-CH_3OC_6H_4OC_6H_5$	—	19,5
$1,4-(CH_3O)_2C_6H_4$	—	12,8	$4-CH_3OC_6H_4OC_6H_4Br-4$	—	19,6

* Значения E_c (I) получены методом комплексообразования с помощью корреляционных уравнений, акцептор — $GaCl_3$ [147]; значения E_c (II) получены из величин $\Delta\Delta H$ [88, 90, 150, 151] с поправкой на индуктивный эффект арильного кольца, акцептор — $AlBr_3$, $GaCl_3$.

$N > O > S \simeq P$. Энергия $\rho\pi$ -сопряжения для ароматических аминов приблизительно в 3 раза больше, чем для соответствующих фосфинов.

Эффекты стерического ингибирования $\rho\pi$ -сопряжения ароматических эфиров, проявляющиеся в УФ-, ЯМР- и ФЭ-спектрах, получают количественную характеристику в данных табл. 7. Энергия $\rho\pi$ -сопряжения для анизола достаточно велика (6,2 ккал/моль). Введение двух CH_3 -групп в 2,6-положения фенильного кольца выводит метоксигруппу из сопряжения; E_c для 2,6-диметиланизола составляет всего 0,6 ккал/моль. Эффект стерического ингибирования $\rho\pi$ -сопряжения проявляется при сопоставлении значений E_c для 1,4-диметоксибензола (12,8 ккал/моль) и диметоксидурола (~0). Аналогичная картина наблюдается для ароматических фосфинов (табл. 6). В диэтилмезитилфосфине $\rho\pi$ -сопряжение нарушено по стерическим причинам, в соответствии с этим $E_c \simeq 0$, в то время как E_c для диэтилфенилфосфина составляет 3–5 ккал/моль, а для трифенилфосфина ~7 ккал/моль.

Введение электронодонорной CH_3 -группы в 2-, 3- или 4-положения или двух CH_3 -групп в 3,5-положения фенильного кольца анизола приводит к уменьшению энергии $\rho\pi$ -сопряжения НПЭ атома кислорода с кольцом. Напротив, электроноакцепторные заместители (атом Br) приводят к увеличению E_c (табл. 7) [88, 150, 151].

Интересно отметить, что введение CH_3 -группы в 3- или 4-положение одного из колец дифенилового эфира не сопровождается (в отличие от анизола) уменьшением энергии π -сопряжения (табл. 7). В этих соединениях реализуется конформация, обеспечивающая π -сопряжение НПЭ атома кислорода с π -системой незамещенного кольца (см. с. 232). Электроноакцепторные заместители (например, Br) способствуют лучшему перекрыванию НПЭ атома кислорода с π -системой замещенного кольца и меньшему перекрыванию с незамещенным кольцом. Соответственно этому значение E_c для 4-BrC₆H₄OC₆H₅ больше, чем для дифенилового эфира. Вопрос об энергии π -сопряжения и конформации дифениловых эфиров с различными заместителями (CH₃, Br, OC₃, OC₆H₅) рассмотрен в [151].

Приведенные в табл. 7 величины E_c орто-, мета- и пара-диметоксибензола представляют собой суммарную величину энергии сопряжения двух метоксигрупп. Энергия π -сопряжения *пара*-диметоксибензола несколько меньше, чем *мета*-диметоксибензола вследствие эффекта «насыщения» [88, 152]. Еще меньше энергия сопряжения *орто*-диметоксибензола [90], по-видимому, вследствие некопланарности одной из метоксигрупп с кольцом (см. с. 231).

Продолжая параллель между π -сопряжением и межмолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием, следует отметить, что определяемая термохимическими методами величина E_c по своему смыслу соответствует энталпии образования комплекса ($-\Delta H_k$), которая помимо энергии донорно-акцепторной связи ($-\Delta H_{da}$) содержит вклад энергии перестройки молекул донора и акцептора при комплексообразовании. Аналогичным образом энергия π -сопряжения (E_c) помимо энергии π -связи между гетероатомом и π -системой содержит вклад, связанный с различиями в геометрии ароматической и алифатической молекулы, например, вклад, связанный с разницей стерических взаимодействий [225]. При комплексообразовании с сильными акцепторами электронов эти различия в геометрии, наиболее выраженные в случае аминов, нивелируются. При определении методом комплексообразования энергии π -сопряжения напряженных молекул следует иметь в виду, что комплексообразование может изменить энергию напряжения, и это найдет отражение в величинах $\Delta\Delta H$. Такая ситуация описана в работе [90] для комплексов циклических алкилароматических диэфиров. Энергия π -сопряжения бензо-1,4-диоксана оказалась сильно завышенной, поскольку величина $\Delta\Delta H$ содержит вклад изменения энергии напряжения и конформационной перестройки гетероцикла.

* * *

Совокупность приведенных данных позволяет с достаточной уверенностью говорить о реализации внутримолекулярного π -взаимодействия не только в ароматических соединениях азота, кислорода и серы, но и в соединениях более тяжелых элементов V, VI групп и прежде всего в соединениях фосфора. Для соединений фосфора проблема π -сопряжения широко обсуждалась в литературе [6, 19, 31, 161–166, 226, 227]. По-видимому, применение прецизионных и чувствительных методов даст возможность найти новые элементоорганические соединения, в которых может осуществляться π -взаимодействие с ароматической системой.

За время подготовки рукописи к печати появились новые обзоры [228, 229] и оригинальные статьи, посвященные вопросам геометрии π -сопряженных молекул [230–233] и исследованию π -сопряжения методами электронной спектроскопии, ЯМР, ФЭС, квантовой химии и др. [234–240].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mulliken R. S., Person W. B. *Molecular Complexes*. New York: John Wiley, 1969, p. 37, 27, 292.
2. Murrel J. N. *Quart. Rev.*, 1961, v. 15, p. 191.
3. Чмутова Г. А. В сб.: *Строение и реакционная способность органических соединений*. Под ред. Арбузова Б. А. М.: Наука, 1978, с. 227.
4. Страйтвайзер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965, с. с. 28, 33, 100.
5. Tschmidtova G., Bock H. Z. *Naturforsch.*, 1976, B, 31b, S. 1611.
6. Цветков Е. Н., Кабачник М. И. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 177.
7. Sobolev A. N., Belsky V. K., Romm I. P., Chernikova N. Y., Curyanova E. N. *Acta Cryst.*, 1985, v. 41C, p. 967.
8. Daly J. J. *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3799.
9. Sobolev A. N., Belsky V. K., Chernikova N. Y., Akhmadulina F. Y. *J. Organomet. Chem.*, 1983, v. 244, p. 129.
10. Hawley D. M., Ferguson G. J. *Chem. Soc., A*, 1968, p. 2059.
11. Reynolds S. L., Scaringe R. P. *Cryst. Struct. Commun.*, 1982, v. 11, p. 1129.
12. Соболев А. Н., Бельский В. К., Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. *Ж. структ. химии*, 1983, т. 24, № 3, с. 123.
13. Sobolev A. N., Belsky V. K. *J. Organomet. Chem.*, 1981, v. 214, p. 41.
14. Sobolev A. N., Romm I. P., Belsky V. K., Guryanova E. N. *Ibid.*, 1979, v. 179, p. 153.
15. Соболев А. Н., Бельский В. К., Ромм И. П. *Координат. химия*, 1983, т. 9, с. 262.
16. Lehn J. M., Munsch B. *Chem. Commun.*, 1969, p. 1327.
17. Hillier I. H., Saunders V. R. *Trans. Faraday Soc.*, 1970, v. 66, p. 2401.
18. Зверев В. В., Бельский В. Е. *Докл. АН СССР*, 1978, т. 241, с. 1367.
19. Ромм И. П., Садыкова Э. М., Гурьянова Е. Н., Колли И. Д. *Ж. общ. химии*, 1973, т. 43, с. 728.
20. Aroney M. J., Le Fevre R. J. W., Pierens R. K. *The M. G. N. J. Chem. Soc., B*, 1969, p. 666.
21. Lumbroso H., Cure J., Andrieu C. G. *J. Molec. Struct.*, 1978, v. 43, p. 87.
22. Aroney M. J., Le Fevre R. J. W., Pierens R. K. *The M. G. N. J. Chem. Soc., B*, 1971, p. 1132.
23. Konschin H., Tylli H., Grundfeld-Forsius C. *J. Molec. Struct.*, 1981, v. 77, p. 51.
24. Friege H., Klessinger M. *Chem. Ber.*, 1979, B, 112, S. 1614.
25. Dewar P. S., Ernstbrunner E., Gilmore J. R., Godfrey M., Mellor J. M. *Tetrahedron*, 1974, v. 30, p. 2455.
26. Ратовский Г. В., Панов А. М., Глухих В. И., Калабин Г. А., Дмитриев В. И., Алиев И. А. *Ж. общ. химии*, 1981, т. 51, с. 1504.
27. Панов А. М., Ратовский Г. В., Чувашев Д. Д., Шиверновская О. А. *Там же*, 1983, т. 53, с. 517.
28. Mohraz M., Wang Jian-qi, Heilbronner E., Solladie-Cavallo A., Matloubi-Moghadam F. *Helv. Chim. Acta*, 1981, v. 64, p. 97.
29. Baker A. D., Horozoglu G., Yang Guang-di. *J. Org. Chem.*, 1981, v. 46, p. 4127.
30. Чмутова Г. А. *Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук*, Казань: КГУ, 1979.
31. Панов А. М. *Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук*. Иркутск: ИГУ, 1983.
32. Lide D. R. *J. Chem. Phys.*, 1957, v. 27, p. 343.
33. Lister D. G., Tyler J. K., Hog J. H., Larsen N. W. *J. Molec. Struct.*, 1974, v. 23, p. 253.
34. Trotter J., Whitlow S. H., Zobel T. *J. Chem. Soc., A*, 1966, p. 353.
35. Садова Н. И., Пенионжкевич Н. П., Вилков Л. В. *Ж. структ. химии*, 1976, т. 17, с. 1122.
36. Trueblood K. N., Goldish E., Donohue J. *Acta Cryst.*, 1961, v. 14, p. 1009.
37. Wolrab J. E., Laurie V. W. *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 48, p. 5058.
38. Cervellati R., Dal Borgo A., Scappini F. *J. Molec. Struct.*, 1979, v. 56, p. 69.
39. Cervellati R., Dal Borgo A., Lister D. G., Scappini F. *Ibid.*, 1981, v. 77, p. 75.
40. Beagley B., Medwid A. R. *Ibid.*, 1977, v. 38, p. 229.
41. Вилков Л. В., Тимашева Т. П. *Докл. АН СССР*, 1965, т. 161, с. 351.
42. Cervellati R., Dal Borgo A., Lister D. G. *J. Molec. Struct.*, 1982, v. 78, p. 161.
43. Mak T. C. W., Trotter J. *Acta Cryst.*, 1965, v. 18, p. 68.
44. Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1960, с. 1369.
45. Sasaki Y., Kimura K., Kubo M. *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 31, p. 477.
46. Kojima T., Breig E. L., Lin C. C. *Ibid.*, 1961, v. 35, p. 2139.
47. Наумов В. А., Катаева О. Н. *Ж. структ. химии*, 1983, т. 24, № 2, с. 160.
48. Bryan P. S., Kuszczkowski R. L. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 3049.
49. Cameron T. S., Dahlen B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1975, p. 1737.
50. Соболев А. Н., Четкина Л. А., Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. *Ж. структ. химии*, 1976, т. 17, с. 103.
51. Blount J. F., Maryanoff C. A., Mislow K. *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 913.
52. Dreissig W., Plieth K. Z. *Krystallogr.*, 1972, B, 135, S. 294.
53. Blukis U., Kasai P. H., Myers R. J. *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 38, p. 2753.
54. Seip H. M., Seip R. *Acta Chem. Scand.*, 1973, v. 27, p. 4024.
55. Lister D. G., Owen N. L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1973, v. 69, p. 1304.
56. Von Deuten K., Klar G. *Cryst. Struct. Commun.*, 1979, v. 8, p. 1017.
57. Haisa M., Kashino S. *Acta Cryst.*, 1977, v. 33B, p. 485.

58. Wieczorek M. W., Bokiy N. G., Struchkov Y. T. Roczn. Chem., 1975, v. 49, p. 1735.
59. Griffith E. A. N., Chandler W. D., Robertson B. E. Canad. J. Chem. 1972, v. 50, p. p. 2963, 2972.
60. Iijima T., Tsuchiya S., Kimura M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 2564.
61. Зарипов Н. М. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 741.
62. Rozsondai B., Moore J. H., Gregory D. C., Hargittai I. Acta Chim. (Budapest), 1977, v. 94, p. 321.
63. Blackmore W. R., Abrahams S. C. Acta Cryst., 1955, v. 8, p. 329.
64. Von Deuten K., Klar G. Cryst. Struct. Commun., 1981, v. 10, p. 231.
65. Krajewski A., Di Sanseverino L. R., Dondoni A., Mangini A. J. Cryst. Molec. Struct., 1975, v. 5, p. 345.
66. Bandoli G., Clemente D. A., Tondello E., Dondoni A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 157.
67. Cervellati R., Corbelli G., Dal Borgo A., Lister D. G. J. Molec. Struct., 1981, v. 73, p. 31.
68. Cazzoli G., Damiani D., Lister D. G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, v. 69, p. 119.
69. Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978, с. с. 151, 176, 179.
70. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. New York: Cornell University Press, 1960, p. 221.
71. Aroney M. J., Le Feuvre R. J. W., Saxby J. D. J. Chem. Soc., 1963, p. 1739.
72. Stalhandske C. Cryst. Struct. Commun., 1981, v. 10, p. 1081.
73. Поветьева З. П., Звонкова З. В. Кристаллография, 1975, т. 20, с. 69.
74. Tolman C. A. Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 313.
75. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н., Кочешков К. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 112.
76. Sobolev A. N., Romm I. P., Chernikova N. Y., Belsky V. K., Guryanova E. N. J. Organomet. Chem., 1981, v. 219, p. 35.
77. Sobolev A. N., Romm I. P., Belsky V. K., Syutkina O. P., Guryanova E. N. Ibid., 1981, v. 209, p. 49.
78. Соболев А. Н., Ромм И. П., Бельский В. К., Гурьянова Е. Н. Координац. химия, 1980, т. 6, с. 945.
79. Наумов В. А., Зарипов Н. М., Гуллева Н. А. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, с. 917.
80. Burt A. W., Rankin D. W. H., Stelzer O. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 1752.
81. Раевский О. А., Верещагин А. Н., Донская Ю. А., Халитов Ф. Г., Малахова И. Г., Цветков Е. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 453.
82. Раевский О. А., Верещагин А. Н., Донская Ю. А., Малахова И. Г., Сухоруков Ю. И., Цветков Е. Н., Кабачик М. И. Там же, 1976, с. 2243.
83. Раевский О. А., Умарова И. О., Цветков Е. Н. Теор. эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 700.
84. Зарипов Н. М., Голубинский А. В., Чмутова Г. А., Вилков Л. В. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 894.
85. Верещагин А. Н., Чмутова Г. А., Чероканова Г. Я., Катаев Е. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1244.
86. Anderson G. M., Kollman P. A., Domelsmith L. N., Houk K. N. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2344.
87. Wieczorek M. W. Cryst. Struct. Commun., 1982, v. 11, p. 1169.
88. Копылов В. В., Ромм И. П., Гурьянова Е. Н., Праведников А. Н. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1980.
89. Makriyannis A., Fesik S. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 6462.
90. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н., Гинейтите В. Л., Ганюшин Л. А., Уоренайтэ Э. Б. Ж. общ. химии, 1983, т. 53, с. 2323.
91. Garrigou-Lagrange C., Horak M., Khanna R. K., Lippincott E. R. Coll. Czech. Chem. Commun., 1970, v. 35, p. 3230.
92. Higasi K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, v. 35, p. 692.
93. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. с. 103, 109, 162, 212, 217, 340, 357, 387.
94. Гольдштейн И. П., Серебрянская А. И., Перепелкова Т. И., Гурьянова Е. Н., Шагенштейн А. И. Теор. эксперим. химия, 1972, т. 8, с. 695.
95. Jaffe H. H., Orchin M. Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. New York: John Wiley, 1962, p. p. 257, 407.
96. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975, с. 52.
97. Bryan P. S., Kuczkowski R. L. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 553.
98. Huffman J. C., Skupinski W. A., Caulton K. G. Cryst. Struct. Commun., 1982, v. 11, p. 1435.
99. Wilkins C. J., Hagen K., Hedberg L., Quang Shen, Hedberg K. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6352.
100. Wang H. K. Acta Chem. Scand., 1965, v. 19, p. 879.
101. Гусев А. И., Бокий Н. Г., Афонина Н. Н., Тимофеева Т. В., Калинин А. Е., Стручков Ю. Т. Ж. структ. химии, 1973, т. 14, с. 116.
102. Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Калинин А. Е., Андрианов В. Г., Сальников Т. Н. В кн.: Кристаллохимия, т. 12 (Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР). М., 1977, с. 56.

103. *Otsuka S., Yoshida T., Matsumoto M., Nakatsu K.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5850.
104. *Hargittai M., Hargittai I.* J. Molec. Struct., 1977, v. 39, p. 79.
105. *Kuznesof P. M., Kuczkowski R. L.* Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2308.
106. *Golubinskaya L. M., Golubinskii A. V., Mastryukov V. S., Vilkov L. V., Bregadze V. I.* J. Organomet. Chem., 1976, v. 117, p. C4.
107. *Ten Hoedt R. W. M., Noltes J. G., Van Koten G., Spek A. L.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 1800.
108. *Кунцевич Т. С., Тархова Т. Н., Хорошун И. В.* Ж. структ. химии, 1982, т. 23, с. 111.
109. *Акатова К. Н., Тархова Т. Н., Белов Н. В.* Кристаллография, 1982, т. 27, с. 1187.
110. *Ploug-Sorensen G., Andersen E. K.* Acta Cryst., 1982, v. 38B, p. 671.
111. *Stalhandske C.* Ibid., 1976, v. 32B, p. 2806.
112. *Stalhandske C.* Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 3029.
113. *Domenicano A., Serantoni E. F., Di Sanseverino L. R.* Acta Cryst., 1977, v. 33B, p. 1664.
114. *Zanotti G., Del Pra A., Cano F. H., Gareia-Blanco S.* Ibid., 1977, v. 33B, p. 3006.
115. *Aloisi G. G., Pignataro S.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1973, v. 69, p. 534.
116. *Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Кочешков К. А.* Докл. АН СССР, 1962, т. 144, с. 569.
117. *Distefano G., Pignataro S., Innorta G., Fringuelli F., Marino G., Taticchi A.* Chem. Phys. Letters., 1973, v. 22, p. 132.
118. *Solaro R., Chellini E.* Chem. Commun., 1980, p. 580.
119. *Федотов А. Н., Гольдштейн И. П., Ильина И. Г., Гурьянова Е. Н.* Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2306.
120. *Гольдштейн И. П., Федотов А. Н., Старостина Т. А., Рыбакова Л. Ф., Гурьянова Е. Н.* Ж. общ. химии, 1984, т. 54, с. 1363.
121. *Aloisi G. G., Santini S., Savelli G.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1975, v. 71, p. 2045.
122. *Carper W. R., Hedges R. M.* J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 3046.
123. *Чмутова Г. А., Втюрина Н. Н., Газизов И. Г.* Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2546.
124. *Чмутова Г. А., Втюрина Н. Н.* Бюл. Г. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 1138.
125. *Газизов И. Г., Чмутова Г. А.* Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2063.
126. *Газизов И. Г., Мударисова Р. Х., Чмутова Г. А.* Там же, 1981, т. 51, с. 910.
127. *Pushkin M.* J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 372.
128. *Альберт Ф. М., Джурджинка М., Мегя А., Иван Г.* Ж. прикл. спектр., 1981, т. 35, с. 85.
129. *Armitage D. A., Beaumont T. G., Davis K. M. C., Hall D. J., Morcom K. W.* Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 2548.
130. *Dwivedi P. C., Rao C. N. R.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 238.
131. *Пыхтина Е. В., Чередниченко Л. В., Кардаш И. Е., Евлашева Т. И., Сорокин В. В., Потапов В. К., Праведников А. Н.* Химия высок. энергий, 1974, т. 8, с. 307.
132. *Barlatier A., Meyer R., Vincent E.* Compt. rend., 1971, v. C273, p. 789.
133. *Douglas J. E.* Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 654.
134. *Preer J. R., Tsay F., Gray H. B.* J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1875.
135. *Травень В. Ф., Герман М. И., Эйсмонт М. Ю., Костюченко Е. Э., Степанов Б. И.* Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2232.
136. *Bock H., Wagner G., Kroner J.* Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 3850.
137. *Кампар В. Э.* Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Рига: Рижский политехнический ин-т, 1982.
138. *Mobley M. J., Rieckhoff K. E., Voigt E.* J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 809.
139. *Zweig A.* Tetrahedron Letters. 1964, p. 89.
140. *Mobley M. J., Rieckhoff K. E., Voigt E.* M. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 2005.
141. *Dahl T.* Acta Chem. Scand., 1981, v. 35A, p. 701.
142. *Dahl T.* Acta Cryst., 1981, v. 37B, p. 98.
143. *Tsuchiya H., Marumo F., Saito Y.* Ibid., 1973, v. 29B, p. 659.
144. *Звонкова З. В., Булгаровская И. В.* В кн.: Кристаллохимия, т. 13 (Итоги науки и техники. ВИНИТИ АН СССР). М., 1979, с. 144.
145. *Сенников П. Г., Егорочкин А. Н.* Успехи химии, 1982, т. 51, с. 561.
146. *Romm I. P., Guryanova E. N., Kocheshkov K. A.* Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 2455.
147. *Ромм И. П., Гурьянова Е. Н., Романов Г. В., Щербакова Э. С., Степанова Т. Я., Пудовик А. Н.* Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2093.
148. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Перепелкова Т. И.* Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1568.
149. *Ракова Л. В., Ромм И. П., Романов Г. В., Перепелкова Т. И., Лапин А. А., Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Пудовик А. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1371.
150. *Ромм И. П., Копылов В. В., Гурьянова Е. Н.* Ж. структ. химии, 1970, т. 11, с. 671.
151. *Ромм И. П., Копылов В. В., Гурьянова Е. Н., Праведников А. Н., Кочешков К. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 828.
152. *Жданов Ю. А., Минкин В. И.* Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского университета, 1966, с. 167, 307.
153. *Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, с. 127, 319.
154. *Свердлова О. В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1973, с. 88.

155. Гурьянова Е. Н., Соболев А. И., Ромм И. П., Бельский В. К. В сб.: Химическая связь и строение молекул/Под ред. Нефедова В. И. М.: Наука, 1984, с. 104.
156. Baddeley G., Smith N. H. P., Vickars M. A. J. Chem. Soc., 1956, p. 2455.
157. Degani J., Mangini A., Trombetti A., Zauli C. Spectrochim. Acta, 1967, v. 23A, p. 1351.
158. Webster B. M. Rec. trav. chim., 1952, v. 71, p. 1159.
159. Jones I. W., Tebby J. C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1125.
160. Birmingham G. E., Smith N. H. P. Spectrochim. Acta, 1972, v. 28A, p. 1415.
161. Степанова Б. И., Боканов А. И., Свергун В. И. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 533.
162. Якутина О. А., Ратовский Г. В., Фролов Ю. Л., Сергиенко Л. М., Розинов В. Г. Теор. эксперим. химия, 1971, т. 7, с. 514.
163. Якутина О. А., Ратовский Г. В., Тимохин Б. В., Фролов Ю. Л. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 1733.
164. Фролов Ю. Л., Имешкенова Н. Н., Воронков М. Г. Теор. эксперим. химия, 1975, т. 11, с. 470.
165. Ратовский Г. В., Панов А. М., Якутина О. А., Сухоруков Ю. И., Цветков Е. Н. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1520.
166. Jones I. W., Tebby J. C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 501.
167. Чмутова Г. А., Карелов А. А., Вторина Н. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2275.
168. Рогожин К. Л., Родионов А. Н., Смирнов С. Г., Шигорин Д. Н., Панов Е. М., Кочешков К. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1035.
169. Эпштейн Л. М., Жданова А. Н., Казицяна Л. А. Там же, 1977, с. 1981.
170. Чмутова Г. А., Яркова Э. Г., Черюканова Г. Я. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 2062.
171. Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Кучерук Л. В., Кремер Е. Д. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2568.
172. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1316.
173. Mangini A. Atti Accad. naz. Lincei Mem. Cl. Sci. fis., mat. e natur., 1977, v. 14, p. 31.
174. Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1687.
175. Salzer R. Z. Chem., 1980, B, 20, S. 117.
176. Klabuhn B., Spindler D., Goetz H. Spectrochim. Acta, 1973, v. 29A, p. 1283.
177. Товбин Ю. К., Ромм И. П., Островский Г. М., Гурьянова Е. Н. Ж. прикл. спектр., 1975, т. 22, с. 477.
178. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. Докл. АН СССР, 1966, т. 171, с. 877.
179. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. Теор. эксперим. химия, 1968, т. 4, с. 691.
180. Калабин Г. А., Трофимов Б. А., Бжезовский В. М., Кушнарев Д. Ф., Амосова С. В., Гусарова Н. К., Альперт М. Л. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, с. 576.
181. Бжезовский В. М., Калабин Г. А., Алиев И. А., Трофимов Б. А., Шахгельдиев М. А., Кулиев А. М. Там же, 1976, с. 1999.
182. Бжезовский В. М., Калабин Г. А., Чмутова Г. А., Трофимов Б. А. Там же, 1977, с. 586.
183. Бжезовский В. М., Калабин Г. А., Трофимов Б. А., Ефремова Г. Г., Гусарова Н. К. Там же, 1980, с. 1007.
184. Бжезовский В. М., Калабин Г. А., Алиев И. А., Донских В. И., Трофимов Б. А. Там же, 1981, с. 1525.
185. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А., Трофимов Б. А. Там же, 1982, с. 275.
186. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А., Трофимов Б. А. Там же, 1982, с. 565.
187. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А., Трофимов Б. А. Там же, 1982, с. 570.
188. Кривдин Л. Б., Донских В. И., Калабин Г. А., Трофимов Б. А. Там же, 1983, с. 1053.
189. Kalabin G. A., Kushnarev D. F., Valeev R. B., Trofimov B. A., Fedotov M. A. Org. Magn. Res., 1982, v. 18, p. 1.
190. Hadata K., Nagata K., Yuki H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 3195.
191. Allman T., Goel R. G. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 716.
192. Mann B. E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 30.
193. Бельский В. Е., Романов Г. В., Пожидаев В. М., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1222.
194. Bodner G. M., Todd L. J. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 360.
195. Bodner G. M., Gaul M. J. Organomet. Chem., 1975, v. 101, p. 63.
196. Wuyts L. F., Van de Vondel D. F., Ven der Kelen G. P. Ibid., 1977, v. 129, p. 163.
197. Modro T. A. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 3681.
198. Robert J. B., Wiesenfeld L. J. Magn. Res., 1980, v. 38, p. 357.
199. Harrison P. G., Ulrich S. E., Zuckerman J. J. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2307.
200. Вовна В. И., Вилесов Ф. И. В сб.: Успехи фотоники, т. 5, Л. Изд. ЛГУ, 1975, с. 3.
201. Rao C. N. R., Bazzi P. K., Hegde M. S. Appl. Spectrosc. Rev., 1979, v. 15, p. 1.
202. Зверев В. В., Китаев Ю. П. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1515.
203. Bock H. Pure Appl. Chem., 1975, v. 44, p. 343.
204. Хельмер Б. Ю., Мазалов Л. Н., Шуваев О. Е., Шелепин О. Е. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 2, с. 135.
205. Klessinger M., Rademacher P. Angew. Chem., 1979, B, 91, S. 885.
206. Чмутова Г. А., Вторина Н. Н., Комина Т. В., Газизов И. Г., Бок Г. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 192.
207. Maier J. P., Turner D. W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, v. 69, p. 521.
208. Kobayashi T., Nagakura S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2563.
209. Родин О. Г., Травень В. Ф., Редченко В. В., Эйсмонт М. Ю., Степанов Б. И. Ж. общ. химии, 1983, т. 53, с. 2537.

210. Халитов Ф. Г. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 934.
211. Schafer W., Schweig A. Angew. Chem., 1972, B. 84, S. 898.
212. Weiner M. A., Lattman M., Grim S. O. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1292.
213. Schmidt H., Schweig A., Mathey F., Muller G. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 1287.
214. Goetz H., Frenking G., Marschner F. Phosphorus and Sulfur, 1978, v. 4, p. 308.
215. Cabelly D. E., Cowley A. H., Dewar M. J. S. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3286.
216. Puddephat R. J., Bancroft G. M., Chan T. Inorg. Chim. Acta, 1983, v. 73, p. 83.
217. Bock H., Wittel K. Chem. Commun., 1972, v. 602.
218. Княжевская В. Б., Травень В. Ф., Степанов Б. И. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 606.
219. Зыков Б. Г., Круподер С. А., Доленко Г. Н., Фурин Г. Г., Хвостенко В. И., Якобсон Г. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1271.
220. Colonna F. P., Distefano G., Galasso V., Pappalardo G. C., Scarlata G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1977, v. 73, p. 822.
221. Доленко Г. Н., Войтюк А. А., Доленко Т. Н., Мазалов Л. Н. Ж. структ. химии, 1982, т. 23, № 2, с. 34.
222. Jolly W. L. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 3792.
223. Трофимов Б. А., Недоля Н. А., Лебедева Н. Д., Рядченко В. Л., Масалитинова Т. Н., Добычин С. Л., Зачеславская Р. Х., Петров Г. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 751.
224. Зачеславская Р. Х., Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н., Трофимов Б. А. Там же, 1980, с. 1271.
225. Grindley T. B., Katritzky A. R., Topsom R. D. J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1974, p. 289.
226. Цветков Е. Н. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 480.
227. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. Там же, 1976, т. 46, с. 445.
228. Аришнова Р. П. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 595.
229. Травень В. Ф., Степанов Б. И. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 897.
230. Наумов В. А., Заатдинова Р. Н. Ж. структ. химии, 1984, т. 25, № 1, с. 88.
231. Nanat A., Bouchy A., Roussy G. J. Molec. Struct., 1984, v. 116, p. 227.
232. Наумов В. А., Катаева О. Н. Ж. структ. химии, 1984, т. 25, № 4, с. 140.
233. Новиков В. П., Коломеец В. И., Сыщиков Ю. Н., Вилков Л. В., Ярков А. В., Цветков Е. Н., Раевский О. А. Там же, 1984, т. 25, № 5, с. 27.
234. Ратовский Г. В., Чувашев Д. Д., Панов А. М. Ж. общ. химии, 1985, т. 55, с. 571.
235. Панов А. М., Ратовский Г. В., Калабин Г. А. Там же, 1983, т. 53, с. 1669.
236. Панов А. М., Ратовский Г. В., Дмитриев В. И. Там же, 1983, т. 53, с. 1670.
237. Панов А. М., Ратовский Г. В., Цветков Е. Н., Малахова И. Г. Там же, 1984, т. 54, с. 557.
238. Воронков М. Г., Доленко Г. Н., Дерягина Э. Н., Круподер С. А., Фурин Г. Г. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, с. 1406.
239. Кривдин Л. Б., Донских В. И., Калабин Г. А., Трофимов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1053.
240. Кривдин Л. Б., Калабин Г. А. Ж. орг. химии, 1985, т. 21, с. 521.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва