

УДК 541.67

## АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И ЕЕ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

*Вульфсон С. Г.*

Обобщены и систематизированы экспериментальные результаты по анизотропии магнитных восприимчивостей молекул и комплексов. Развита тензорная аддитивная схема магнитных восприимчивостей химических связей и групп атомов в диамагнитных соединениях. Рассмотрено приложение аддитивной схемы к анализу эффектов взаимного влияния атомов, проблемы ароматичности, конформационного строения, сольватации и комплексообразования.

Библиография — 177 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1622
II. Методы определения магнитных восприимчивостей . . . . .	1622
III. Связь магнитной восприимчивости с электрической поляризуемостью . . . . .	1625
IV. Тензорная аддитивная схема . . . . .	1626
V. Эффекты взаимного влияния атомов и тензор магнитной восприимчивости . . . . .	1632
VI. Магнитная анизотропия и вопросы стереохимии . . . . .	1635

## I. ВВЕДЕНИЕ

Длительное время молекулярная магнетохимия, изучающая связь магнитных свойств и строения молекул, развивалась, главным образом, на основе группы методов определения средних магнитных восприимчивостей (МВ). В подавляющем большинстве работ, за исключением посвященных определению главных компонентов молекулярных тензоров МВ в кристаллах, анизотропии МВ не анализировались. Интенсивное изучение магнитных анизотропий стало возможным благодаря использованию в последние годы молекулярного эффекта Зеемана в газовой фазе [1], эффектов линейного магнитного двулучепреломления в жидких средах и газе [2—4] и спектроскопии ЯМР в сильных полях [5]. Освещение данных методов в литературе либо отсутствовало, либо носило ограниченный характер в силу смещения акцентов в сторону физики явлений, а не приложения их к химическим проблемам.

В отличие от средней МВ анизотропия обладает высокой чувствительностью к эффектам внутри- и межмолекулярных электронных взаимодействий, а также взаимной ориентации функциональных групп. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал позволяет обобщить данные по определению анизотропных МВ молекул и приложению этого фундаментального электронного свойства к решению структурных химических задач.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ

Магнитные свойства анизотропной молекулы полностью описываются девятью величинами ( $k_{xx}$ ,  $k_{xy}$ ,  $k_{xz}$ ... $k_{ij}$ ), набор которых называется тензором МВ, причем вследствие симметричности  $k_{ij}=k_{ji}$ . Тензор МВ может быть представлен в матричном виде:

$$\begin{vmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} \end{vmatrix} \quad (1)$$

После приведения к главным осям тензор становится «диагональным»:

$$\begin{vmatrix} k_{11} & 0 & 0 \\ 0 & k_{22} & 0 \\ 0 & 0 & k_{33} \end{vmatrix} \quad (2)$$

Инвариантами тензора являются его след и анизотропия. Под следом понимается сумма диагональных элементов, часто характеризующаяся полной ( $\Sigma k_{ii}$ ) или средней ( $\Sigma k_{ii}/3$ ) МВ; их разность есть анизотропия ( $\gamma$ ) [6—9]. В обзорной и монографической литературе неоднократно давалось детальное описание методов нахождения средних МВ [7, 8, 10—19]. Сводка последних примерно для 800 соединений дана в [20].

В гораздо меньшей степени анализировались данные по магнитным анизотропиям.

### 1. Эффекты микроволновой спектроскопии

Вращательный эффект Зеемана [1, 21] в газе состоит в расщеплении спектральных линий под действием сильного магнитного поля на несколько компонентов. В настоящее время стало возможным измерять и интерпретировать квадратичный эффект Зеемана, связанный с анизотропией МВ. Измерение эффекта Зеемана является практически единственным экспериментальным методом, позволяющим разделять общую МВ на диамагнитную и поляризационную парамагнитную составляющие [1, 22]. Поскольку анизотропии МВ определяют при помощи эффекта Зеемана в газовой фазе, они могут считаться эталонными. К сожалению, на объекты, доступные изучению с помощью этого метода, накладываются ряд ограничений, что сужает круг исследуемых веществ. К таким ограничениям относятся термическая устойчивость образцов, число неводородных атомов в молекуле (не более 10) и наличие у нее постоянного электрического момента. Последнее ограничение удается снять путем изучения слабых ван-дер-ваальсовых комплексов, образуемых полярными галогенводородами с исследуемыми центросимметричными молекулами, например ацетиленом [23] и циклопропаном [24]. Другой путь — частичное дейтерирование, применявшееся, например, для определения анизотропии МВ этана ( $\text{CH}_3\text{—CD}_3$ ) [25, 26].

Анизотропии МВ простейших молекул можно также определять методом двойного электрического резонанса в молекулярных пучках [27, 28].

### 2. Молекулярные МВ монокристаллов

Для нахождения главных МВ кристаллических веществ достаточно поместить монокристалл в магнитное поле так, чтобы его силовые линии совпали с одной из главных осей МВ. Другой подход основан на стремлении подвешенного в однородном магнитном поле низкосимметричного кристалла ориентироваться всегда таким образом, чтобы ось, которой соответствует наибольшая по абсолютной величине МВ, лежала в направлении силовых линий магнитного поля [7, 8]. Нахождение полного тензора МВ монокристалла возможно при исследовании его в неоднородном магнитном поле [8, 12]. Существует и ряд других методов определения главных МВ монокристаллов [8].

К настоящему времени вследствие существенных экспериментальных трудностей на основании данных по МВ кристаллов определены тензоры лишь ограниченного числа молекул. Подавляющее большинство соответствующих величин для диамагнетиков сведено в таблицы [7, 29, 30], получены также значения для ряда бензойных кислот [31—36], замещенных нитробензолов [37, 38], стероидов [39], обобщены данные по парамагнетикам [40]; данные для  $\alpha,\beta$ -дикетонатов лантаноидов приведены в [41].

Считается, что кристаллическая упаковка не оказывает воздействия на молекулярный тензор МВ, так как средние МВ молекул в жидкой и твердых фазах близки [7]. Однако данный аргумент не вполне коррек-

тен. В принципе всегда можно предположить перестройку магнитных осей при сохранении их средней величины. Строгим было бы сравнение тензоров МВ одних и тех же молекул в различных агрегатных состояниях. Специальные исследования в этом направлении не проводились, имеются лишь данные о близости таких тензоров для нескольких соединений, например бензола и полиядерных углеводородов [5]. Указано на соответствие данных кристаллических измерений и измерений эффекта Коттона—Мутона в растворах для ряда ароматических соединений [42, 43]. В отношении соединений, содержащих высокополярные заместители, этот вопрос остается открытым. Так, в случае *n*-нитроанилина наблюдается удовлетворительное согласие результатов измерения эффекта Коттона—Мутона и кристаллических измерений, в то время как для *m*- и *p*-динитробензолов оно отсутствует [44].

### 3. Эффекты магнитного двулучепреломления

Из данных по магнитному двулучепреломлению в поперечном магнитном поле можно определить анизотропии МВ в газе, чистых жидкостях и растворах. Выделяют три вида магнитного двулучепреломления — на коллоидах [45] (эффект Майораны [46], открытый в 1901 г.), на диамагнитных молекулах (эффект Коттона—Мутона, 1904 г.) [2, 3] и на парамагнетиках, который наблюдался недавно в растворах солей и комплексов лантаноидов [4, 47].

Как ни странно, до настоящего времени попытки обнаружения парамагнитного эффекта оказывались или безрезультатными [48], или носили декларативный характер [49]; в ряде случаев результаты противоречили друг другу [49—51], имело место также наложение других магнитооптических эффектов [50—57]. Так, автор [54] наблюдал, по видимому, на  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  эффект Фойгта — двулучепреломление в полосах собственного поглощения вещества или в их непосредственной близости. Принимая во внимание склонность солей  $\text{Ce}^{3+}$  к гидролизу [58], можно полагать, что при исследовании их водных растворов [52, 53] имел место эффект Майораны на коллоидных гидроксоаквакомплексах. Аномально высокий эффект магнитного двулучепреломления зарегистрирован на жидком кислороде [55—57]. Однако в связи с тем, что такой кислород, очевидно, является жидким кристаллом [59] (а для подобного состояния вещества характерны гигантские электро- и магнитооптические эффекты [60]), причиной его высокого двулучепреломления является не парамагнитный характер, а жидkokристаллическая структура.

Мольные постоянные диамагнитного ( ${}_mC$ ) и парамагнитного ( ${}_mP$ ) эффектов описываются соотношениями, включающими компоненты тензоров оптической поляризуемости ( $b_{ij}$ ), диамагнитной восприимчивости ( $k_{ij}$ ) и *g*-тензора [47]:

$${}_mC = (2\pi N/45kT) [\sum (b_{ii} - b_{jj}) (k_{ii} - k_{jj}) + 6\sum b_{ij}k_{ij}], \quad (3)$$

$${}_mP = [(2\pi N/45kT (T - \delta)) (\mu^2/\sum g_{ii}^2) [(b_{ii} - b_{jj}) (g_{ii}^2 - g_{jj}^2) + 6\sum b_{ij}g_{ij}^2], \quad (4)$$

где  $N$  — число Авогадро,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\delta$  — температурная поправка Вейса к закону Кюри в абсолютных градусах,  $\mu$  — магнитный момент в магнетонах Бора. Уравнение (4) наглядно показывает, почему парамагнитный эффект не удалось наблюдать в растворах  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$  и парах  $\text{K}$  и  $\text{Na}$  [48]: в чисто спиновых системах он должен отсутствовать. Для систем с сильным спин-орбитальным взаимодействием парамагнитный эффект на 2—4 порядка превышает эффект Коттона—Мутона [4, 47]. Последний может в принципе наблюдаться для любых систем как в газе, так и в жидкостях и разбавленных растворах [61—63]. В отличие от констант электрического аналога (эффекта Керра), постоянные Коттона—Мутона не зависят от диэлектрической проницаемости среды. В пользу этого свидетельствуют данные по  ${}_mC$  ароматических соединений; достоверное определение  ${}_mC$  возможно не только для индивидуальных жидкостей

( ${}_mC_{\text{ж}}$ ), но и для растворов ( ${}_mC_{\text{р}}$ ) [63, 64]. Другим подтверждением является совпадение анизотропий МВ  $C_6H_6$ , алкилгалогенидов и  $CH_3CN$ , найденных путем измерения эффекта Зеемана в газовой фазе и полученных из совокупности «растворных» (эффект Керра) и «жидкостных» (эффект Коттона—Мутона) данных [64]. Исключительное положение среди других соединений занимает нитробензол, у которого  ${}_mC_{\text{ж}}$  больше  ${}_mC_{\text{р}}$  примерно в два раза. Подробнее этот вопрос обсуждается в гл. VI.

#### 4. Спектроскопия ЯМР

Под влиянием сильных магнитных полей ( $>90$  кЭ) в спектрах ЯМР высокого разрешения происходит расщепление сигналов, пропорционально величине анизотропии МВ молекул и квадрату напряженности приложенного поля. Данный эффект обусловлен упорядочением магнитоанізотропных молекул в жидкостях (растворах) [5] или газах [65], которое происходит в результате взаимодействия квадрупольного момента ядер с внешним полем (эффект дипольного взаимодействия слишком мал и не проявляется в этих условиях). Наиболее удобным объектом для изучения ЯМР частично ориентированных молекул является дейтерий ( $^2H$ ), так как его квадрупольный момент достаточно велик для регистрации расщепления в реальных магнитных полях и вместе с тем не настолько значителен, чтобы вызванное им уширение линий исключило возможность наблюдения расщеплений [66]. В очень сильных полях ( $\sim 140$  кЭ) эффект исследовали и на ядрах  $^1H$  [67, 68].

Число работ, в которых использован данный подход, невелико, хотя его перспективность несомненна. В настоящее время данный метод является единственным жидкофазным методом, который позволяет вычислить все три компонента молекулярного тензора МВ. За исключением галогенметанов [69] и диатомического водорода [70], таким способом были найдены анизотропии МВ лишь ароматических молекул [5, 68, 71—73] и анионов [73, 74]. Его применяли также и к парамагнитным молекулам [67].

Альтернативный подход к нахождению парамагнитной анизотропии комплексов заключается в решении обратной задачи, связанной с анализом величин псевдоконтактных (дипольных) вкладов в изотропные химические сдвиги  $^1H$  и (или)  $^{13}C$ , обусловленные присутствием парамагнитных ионов  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Ln$  [75]. К сожалению, ряд причин [75, 76] ограничивает применение и точность данного метода. Тем не менее его с успехом привлекали для определения анизотропий некоторых комплексов, в частности бис-аддуктов динивалонилметанатов лантаноидов с пиридином [77]. Найденные таким образом компоненты совпадают с величинами, полученными ранее прямыми магнетохимическими измерениями в монокристаллах [41].

### III. СВЯЗЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ С ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬЮ

Электрическая поляризуемость и МВ, описывающие деформационные способности электронного облака частиц в магнитном и электрическом полях, тесно связаны между собой. Достаточно наглядно это следует из выражений

$$k = -(e^2/6mc^2) \Sigma \bar{r}^2, \quad b = (4/9na_0) |\Sigma \bar{r}^2|^2,$$

комбинация которых устанавливает связь между МВ ( $k$ ) и электрической поляризуемостью ( $b$ ) [78]

$$k = -(e^2 a_0^{1/2} / 4mc^2) (nb)^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $m$  — его масса,  $n$  — общее количество электронов в системе,  $\Sigma \bar{r}^2$  — сумма среднеквадратичных радиусов электронных орбиталей,  $a_0$  — боровский радиус. Выражение (5) получено Кирквудом и справедливо для сферических атомов и одноатомных ионов.

Основное критическое замечание в адрес этого уравнения сводится к тому, что величину поляризуемости определяют в основном электроны валентного, а не внутренних слоев, тогда как в отношении прецессии в магнитном поле все электроны равноправны [78]. Тем не менее в случае одноатомных систем достигается хорошее совпадение результатов эксперимента и расчета [78, с. 48]. Модель Кирквуда развита также для эллиптических молекул и связей. Магнитная восприимчивость  $k_i$ , ориентированная вдоль оси  $i$ , есть функция поляризуемости в двух ортогональных направлениях —  $b_j$  и  $b_k$  [79, с. 106]:

$$k_i = [-e^2 (na_0)^{1/2} / 8mc^2] [b_j^{1/2} + b_k^{1/2} - (b_j^{1/2} - b_k^{1/2})^2 / (b_j^{1/2} + b_k^{1/2})]. \quad (6)$$

Для аксиально симметричных систем анизотропия МВ описывается выражением [80]:

$$\gamma = (-e^2 / 4mc^2) (na_0)^{1/2} [b_{\perp} (b_{\perp}^{1/2} - b_{\parallel}^{1/2}) / (b_{\parallel}^{1/2} + b_{\perp}^{1/2})], \quad (7)$$

где  $b_{\parallel}$  — поляризуемость вдоль оси цилиндрической симметрии,  $b_{\perp}$  — перпендикулярная компонента. Впоследствии уравнение (5) было перенесено на многоатомные молекулы, а разница между вычисленными и опытными МВ отнесена *a priori* к парамагнитной ван-Флековской составляющей [78]. Уравнение (6) использовали в сочетании с данными ПМР-спектроскопии для оценки эллипсоидов поляризуемости и МВ связей С—С и С—Н [81]. Однако проверка практической применимости уравнений (5) — (7), проведенная на примере алкилгалогенидов, показывает, что на уровне обоих инвариантов и отдельных компонентов тензора, в том числе и того, для которого парамагнитный вклад должен быть мал или совсем отсутствовать, совпадение с экспериментом не достигается [80].

Анализ эмпирических зависимостей  $\Sigma k_i = f(\Sigma b_i)$  показывает, что они в основном линейны, хотя и не одинаковы для различных классов соединений [82]. Так, для ряда фосфорорганических соединений, содержащих насыщенные радикалы и связи Р—О, Р—S, Р—Cl, Р—Н, Р—С, Р=О, Р=S корреляция имеет вид [64]

$$k_i = -0,180 \cdot 10^{-29} - 1,046 (\pm 0,037) \Sigma b_i \cdot 10^{-5}.$$

Вероятно, коррелировать между собой должны не только средние характеристики связей, но и их анизотропии. Об этом свидетельствует наличие антибатных зависимостей в ряду хлор- и бромзамещенных углеводов [80].

#### IV. ТЕНЗОРНАЯ АДДИТИВНАЯ СХЕМА

Эффективность магнетохимических исследований строения молекул во многом зависит от того, в какой мере принцип аддитивности молекулярных свойств по свойствам отдельных атомов, связей и фрагментов приложим к анизотропным МВ.

В отношении средних МВ данный принцип соблюдается строго. Впервые на это указал Паскаль, отметивший, что разность МВ двух соседних членов гомологического ряда  $n$ -алканов является величиной постоянной. Проанализировав данные для большого числа соединений, он пришел к выводу, что усредненная по всем направлениям молярная МВ, приведенная к одной молекуле —  $\chi_M = N \Sigma k_{ii} / 3$  может быть описана соотношением  $\chi_M = \Sigma n_A \chi_A + \lambda$ , где  $n_A$  — число атомов с МВ  $\chi_A$  в молекуле,  $\lambda$  — конститутивная поправка, зависящая от природы связей между атомами [7, 10, 12, 78]. По аналогии с оптическими поляризуемостями (рефракциями) подобное соотношение может быть выражено и через характеристики связей [78, с. 37]. Впоследствии аддитивная схема скалярных МВ неоднократно подвергалась совершенствованию [13, 83—88]. Одним из наиболее детализированных ее вариантов является система, описанная в [13]. Значения диамагнитных составляющих различных ионов представлены в виде таблиц в [7, 11, 12]. В [89] дано теоретическое обоснование эмпирической схемы Паскаля.

В отличие от скалярных характеристик аддитивность тензора МВ молекул, за исключением ароматических углеводородов [84, 86, 90], не столь очевидна. Показано, что диамагнитный компонент тензора сохраняет аддитивность, а на поляризационную парамагнитную составляющую, меняющуюся с изменением симметрии орбиталей при переходе от одной молекулярной системы к другой, накладываются определенные ограничения [1]. Мы полагаем, что в системах, в которых доминируют делокализованные взаимодействия (эффекты сопряжения и гиперконъюгации), в результате чего симметрия молекулярной орбитали может быть отождествлена с симметрией молекулярного каркаса, парамагнитная часть тензора может быть непереносимой. Наоборот, в молекулах, где взаимодействия носят локализованный характер (эффекты индукции), т. е. симметрия молекулы не связана с орбитальной симметрией, тензор МВ должен оставаться аддитивным, так как в данном случае молекулярное свойство представляет собой сумму свойств отдельных связей. Это должно быть справедливо в отношении любых электронных характеристик, в том числе и в отношении парамагнетизма, не зависящего от температуры. Действительно, тензор МВ 1,2-дибромэтана может быть достаточно хорошо рассчитан из МВ бромистого этила (для обоих соединений характерны лишь индуктивные взаимодействия), несмотря на то, что эти молекулы имеют различную симметрию и различное расположение центра масс [80]. В отличие от этого тензоры молекул бензилбромида и 1,4-ксилилендибромида не описываются единым набором МВ. В обоих соединениях существует сильное взаимодействие делокализованной  $\pi$ -орбитали ароматического кольца и разрыхляющей орбитали связи С—Вг:  $\pi_{ар}-\sigma^*(C-Br)$ . В случае бензилбромида взаимодействие  $\pi_{ар}-\sigma^*(C-Br)$  благодаря наличию несимметрично ориентированной по отношению к циклу связи С—Вг приводит к нарушению симметрии  $\pi$ -орбитали в целом, что вызывает появление сверхаддитивного вклада парамагнитного компонента в перпендикулярном к кольцу направлении. В 1,4-ксилилендибромиде находящиеся в пара-положениях группы  $CH_2Br$  повышают симметрию делокализованной по вакантным орбиталям С—Вг  $\pi$ -орбитали ароматического ядра, что «снимает» сверхаддитивный вклад ванфлековской составляющей [91].

Принципы аддитивности тензоров МВ связей и решения обратной задачи удобно рассмотреть на ряде простых систем.

В случае линейной многоатомной молекулы направления главных МВ молекул и связей совпадают. Для нелинейных молекул необходим учет валентных углов. В случае трехатомных фрагментов  $AB_2$  с углом между связями  $2\theta$  в системе собственных осей имеют место соотношения:

$$\begin{aligned} k_1 &= 2k_L \cos^2\theta + 2k_T \sin^2\theta, \\ k_2 &= 2k_L \sin^2\theta + 2k_T \cos^2\theta, \quad k_3 = 2k_V. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь и далее  $k_1$ —МВ, направленная вдоль оси симметрии системы,  $k_2$  и  $k_3$ —МВ в двух других ортогональных направлениях;  $k_L$ ,  $k_T$  и  $k_V$ —продольная, поперечная и вертикальная МВ связей соответственно. Решение уравнений (8) в системе главных полуосей эллипсоида МВ связей имеет вид:

$$k_V = k_3/2; \quad \gamma = k_L - k_T = (k_1 - k_2)/(4 \cos^2\theta - 2). \quad (9)$$

Аналогично для молекул, представляющих собой тригональную пирамиду  $AB_3$  ( $\theta$  — угол между А—В и осью  $C_{3v}$ ),

$$k_1 = 3(k_L \cos^2\theta + k_T \sin^2\theta), \quad (10)$$

$$k_2 = k_3 = 1,5(k_L \sin^2\theta + k_T \cos^2\theta + k_V).$$

В предположении о цилиндрической симметрии связи ( $k_T = k_V$ ) решение системы уравнений (10) принимает вид:

$$\gamma = k_L - k_T = (k_1 - k_2)/1,5(3 \cos^2\theta - 1). \quad (11)$$

В основе тензорной аддитивной схемы всегда находится параметр, величину которого необходимо либо ввести произвольно, либо определить независимым путем. Это связано с невозможностью разделения анизотропных молекулярных характеристик на составляющие, даже если молекулы включают связи только двух типов. Так, например, для этана (и прочих алканов) неделимая комбинация анизотропий связей C—C и C—H имеет вид:

$$\Gamma(\text{C}_2\text{H}_6) = \gamma(\text{C—C}) - 2\gamma(\text{C—H}). \quad (12)$$

Для монозамещенных метанов справедливо соотношение

$$\Gamma(\text{CH}_3\text{X}) = \gamma(\text{C—X}) - \gamma(\text{C—H}) = \gamma(\text{R—X}). \quad (13)$$

Для замещенных бензолов, не имеющих аксиальной симметрии, но обладающих аксиальной симметрией заместителя, выражение, аналогичное (13), превращается в систему уравнений, включающих анизотропию бензола вдоль оси симметрии  $\Gamma(\text{C}_6\text{H}_6)$ :

$$\Gamma_1(\text{C}_6\text{H}_5\text{X}) = \Gamma(\text{C}_6\text{H}_6) - 1/2[\gamma(\text{C—X}) - \gamma(\text{C—H})], \quad (14)$$

$$\Gamma_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{X}) = -\Gamma(\text{C}_6\text{H}_6)/2 + \gamma(\text{C—X}) - \gamma(\text{C—H}),$$

где  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  — анизотропия  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  по нормали и вдоль связи C—X соответственно. В более сложном случае замещенных этиленов связь C=C характеризуется тремя различными компонентами МВ, а анизотропная часть молекулярного тензора также включает в себя комбинации постоянной разности  $\gamma(\text{C—X}) - \gamma(\text{C—H})$  [92]. Данный параметр при вычислении молекулярного тензора сокращается, если валентные углы модельных и изучаемых систем близки между собой. Для наглядности проиллюстрируем это на примере *трет*-бутильного производного, молекулярная анизотропия которого описывается выражением

$$\Gamma(\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{X}) = \gamma(\text{C—H}) - \gamma(\text{C—C}) + \gamma(\text{C—X}). \quad (15)$$

При подстановке выражений (12) и (13) в (15) и последующем суммировании  $\gamma(\text{C—H})$  уничтожается:

$$\Gamma(\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{X}) = \Gamma(\text{CH}_3\text{X}) - \Gamma(\text{CH}_3\text{X}).$$

В отличие от методов, связанных с использованием эффекта Зеемана и ЯМР в сильных полях, метод, основанный на измерении эффекта Коттона—Мутона, позволяет определять компоненты МВ лишь в аксиально симметричном приближении ( $k_{\parallel}$  и  $k_{\perp}$ ). Однако совместное рассмотрение  $^m\text{C}$  нескольких родственных соединений, например гомологов или молекул, содержащих различное число одинаковых функциональных групп дает возможность оценить главные компоненты МВ и менее симметричных заместителей. Так, при определении трех компонентов тензора МВ нитрогруппы предполагали, что  $\gamma(\text{C—H}) = 0$  и рассматривали систему уравнений, три константы Коттона—Мутона для нитробензола, *м*- и *п*-динитробензолов. После подстановки известных численных значений фундаментальных констант, тензоров электрической поляризуемости и анизотропии МВ бензольного ядра с учетом геометрии молекул, были получены выражения для  $^m\text{C}$  как функции анизотропий  $\gamma_1 = k_1 - k_2$  и  $\gamma_2 = k_1 - k_3$  ( $k_1$  направлена вдоль оси симметрии C—NO<sub>2</sub>,  $k_3$  нормальна к плоскости группы):

$$^m\text{C}(\text{НБ}) = (-2,57\gamma_1 + 12,40\gamma_2 + 131,2 \cdot 10^{-29})/48,08 \cdot 10^{14}, \quad (16)$$

$$^m\text{C}(\text{м-ДНБ}) = (-15,75\gamma_1 + 37,8\gamma_2 + 199 \cdot 10^{-29})/48,08 \cdot 10^{14}.$$

Используя известные экспериментальные значения  $^m\text{C}$  для НБ, *м*-ДНБ и *п*-ДНБ (соответственно  $3,83 \cdot 10^{-15}$  э. м. е.,  $6,00 \cdot 10^{-15}$  э. м. е. и  $4,70 \cdot 10^{-15}$  э. м. е.), нетрудно вычислить, что  $\gamma_1 = 0,8 \cdot 10^{-29}$  см<sup>3</sup>,  $\gamma_2 = 2,7 \cdot 10^{-29}$  см<sup>3</sup> [93]. Приведенные в [94] значения  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , а также  $k_i$  нитрогруппы неверны из-за допущенной ошибки при записи системы уравнений (16).

Аналогично для вычисления трехосного тензора МВ карбонильной группы использовали величины  ${}_mC$  ацетона и циклогексанона [95], тензоров связи  $C=C$  — соответствующие величины для *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов [92], а связей  $C_{sp}-O$  — константы различных замещенных азидов [96]. Тензорные характеристики связей ряда насыщенных и ненасыщенных молекул найдены из данных по эффекту Зеемана путем усреднения методом наименьших квадратов МВ этих связей [1]. Использование допущений о независимости анизотропии МВ связи  $C-H$  от гибридизации атома  $C$  и о равенстве  $k_T$  и  $k_V$ , а также различий в валентных углах при  $C_{sp^3}$ ,  $C_{sp^2}$  и  $C_{sp}$  атомах позволило выделить  $\gamma(C-H)$ . Эта величина оказалась отрицательной, что подтверждается данными [92], хотя и не согласуется с [97].

Подход, основанный на изотропности связей  $C-H$ , широко применяется при анализе тензорных электрических поляризуемостей [79], он значительно облегчает расчеты анизотропных молекулярных характеристик, так как при этом отпадает необходимость в знании пространственного положения связей  $C-H$  в молекулярных структурах и конформациях. Базирующиеся на представлении об изотропности связей  $C-H$  относительные значения тензорных аддитивных МВ связей приведены в табл. 1. Они вычислены нами из опубликованных данных по молекулярным эллипсоидам или анизотропиям МВ, полученных перечисленными выше методами. В таблицу не включены данные [98] как ошибочные [43].

Абсолютные значения связевых и групповых анизотропий необходимы при анализе внутримолекулярных магнитных параметров типа химических сдвигов или конусов магнитного экранирования в спектроскопии ЯМР.

Метод ЯМР позволяет из величин химических сдвигов (обычно  $^1H$  и  $^{13}C$ ) оценить абсолютные анизотропии отдельных связей и групп атомов. Такая оценка основана на зависимости констант экранирования протонов от ряда электронных свойств, в том числе от анизотропии МВ соседствующих с протоном фрагментов. В существующих моделях анизотропный фрагмент представляется в виде точки [111], одномерного диполя [97] или, что наиболее корректно, в виде некоторого замкнутого контура конечных размеров с циркулирующими по нему электронами [112, 113]. Конкретные вычисления при известной геометрии молекул удобно проводить на основе карты магнитного изоэкранирования, опубликованной в [113]. При этом следует учитывать вклад и электростатической составляющей [20]. Для исключения эффектов, передающихся по цепи атомов, обычно рассматривают разности химических сдвигов геминальных протонов или протонов в конфигурационных (конформационных) изомерах. Необходимо подчеркнуть, что описываемый подход является весьма приближенным и включает ряд допущений, таких как локализация центра магнитного диполя или максимальной электронной плотности заместителя; кроме того возникают вопросы применимости принятых моделей дипольного и недипольного приближения и учета внутримолекулярных электронных взаимодействий (индукции, сопряжения, гиперконъюгации, эффекта поля). Тем не менее спектроскопия ЯМР является, по-видимому, единственным методом, позволяющим, особенно в сочетании с данными магнитооптики, разделять комбинации анизотропий МВ связей. Именно таким путем была определена, например, анизотропия МВ неподеленной электронной пары атома фосфора [110]. Найденные в рамках перечисленных моделей тензорные аддитивные характеристики некоторых химических связей и групп сведены в табл. 2. Подчеркнем, что к данным этой таблицы необходимо относиться как к оценочным, поскольку они получены разными авторами в различных приближениях. Очевидно также, что сопоставление величин анизотропий МВ из табл. 1 и 2 без соответствующего пересчета недопустимо.

Парамагнитная восприимчивость комплексов и ионов определяется числом неспаренных электронов, симметрией и силой поля лигандов [9,



Таблица 1

Тензорные аддитивные магнитные восприимчивости различных связей и групп,  
вычисленные на основе представлений об изотропности связей  
 $C-H (k_i(\gamma) \cdot 10^{29}, \text{см}^3)$

Связь, группа	Модельное соединение	$-k_L$ или $-k_1, (\gamma)$	$-k_T (-k_V)$ или $-k_2 (-k_3)$	Метод	Ссылки
C—C	n-алканы	0,76	0,54	МК	[99]
C—C	алифатические кислоты с длинной цепью	0,83	0,50	КМ (ж)	[100]
C—C	этан	0,88	0,48	КМ (г)	[61]
C—C	изобутан	0,91	0,46	3	[101]
C—C	—	0,92*	0,45*	3 *	[1]
C—C	циклогексан	0,93	0,45	КМ (ж)	[102]
C—C	этан	1,21	0,31	3	[25]
C—C	этан	1,26	0,29	КМ (г)	[103]
C—C	этан	1,28	0,28	3	[26]
C=C	триметил-, 1,2-дихлорэти- лены	0,57	1,23 (3,09)	КМ (ж)	[92]
C=C	—	0,35*	0,44 (2,50)*	3 *	[1]
C≡C	—	2,83*	2,13*	3 *	[1]
C≡C	ацетилен + HCl	2,82	2,14	3	[23]
C <sub>3</sub>	циклопропан + HCl	2,2	2,2 (3,7)	3	[24]
C <sub>3</sub>	циклопропан	2,07	2,07 (4,0)	КМ (г)	[104]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензол	5,6	5,6 (14,5)	КМ (г)	[105]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензол	5,56	5,56 (14,6)	КМ (ж)	[43]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензол	5,47	5,47 (14,8)	ЯМР (ж)	[5]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензол	5,37	5,37 (15,0)	КМ (р)	[62]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензол	5,27	5,27 (15,2)	МК	[106]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензол	5,1	5,1 (15,5)	КМ (р)	[43]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензол	5,07	5,07 (15,6)	3	[1]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензол	5,07	5,07 (15,6)	КМ (р)	[102]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	бензол	4,87	4,87 (16,0)	ЯМР (р)	[5]
C <sub>ар</sub> —CH <sub>3</sub>	дуриол	2,31	1,89 (2,12)	МК	[43]
C <sub>ар</sub> —CH <sub>3</sub>	толуол	1,54	2,32	КМ (р)	[43]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C	толуол	5,6	5,2 (16,0)	КМ (р)	[43]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C	бензилгалогениды	4,9	7,9 (13,9)	КМ (р)	[91]
C <sub>sp</sub> —CH <sub>3</sub>	метилацетилен, ацетилен	2,80	2,20	3	[106]
C <sub>sp</sub> —CH <sub>3</sub>	ацетонитрил, цианистый водород	2,2	1,7	3	[106]
C—F	метилфторид	1,77	0,41	3	[106, 107]
C—F	метилфторид	0,94	0,60 (0,62)	3	[106]
C—F	фтороформ	(0,2)	—	3	[107]
C <sub>ар</sub> —F	фторбензол	1,65	0,93	КМ (р)	[96]
C <sub>ар</sub> —F	фторбензол	1,73	1,13 (0,64)	3	[1]
C <sub>ар</sub> —F	фторбензол	1,78	1,16 (0,40)	3	[108]
C <sub>ар</sub> —F	фторбензол	1,43	1,33 (0,7)	ЯМР (р)	[71]
C <sub>ар</sub> —F	фторбензол	0,33	1,04 (1,31)	ЯМР (ж)	[71]
C <sub>sp</sub> —F	фторацетилен	1,52	1,36	3	[106]
C <sub>sp</sub> —F	фторциан	1,62	1,62	3	[107]
C—Cl	метилхлорид	4,06	2,74	3	[107]
C—Cl	1,2-дихлорэтан	4,16	3,06	КМ (ж)	[80]
C—Cl	изопропилхлорид	4,39	2,95	КМ (ж)	[80]
C—Cl	трет-бутилхлорид	4,55	2,88	КМ (ж)	[80]
C—Cl	метилхлорид	4,59	2,55	КМ (ж)	[80]
C—Cl	метилхлорид	4,20	2,76 (2,65)	ЯМР (р)	[69]
C—Cl	хлороформ	4,75	2,21	ЯМР (р)	[69]
C—Cl	хлороформ	4,43	2,38	КМ (ж)	[80]
C <sub>sp<sup>2</sup></sub> —Cl	1-хлорциклогексен	3,89	2,96	КМ (ж)	[92]
C <sub>sp<sup>2</sup></sub> —Cl	1,2-дихлорэтилен	4,16	2,82	КМ (ж)	[92]
C <sub>ар</sub> —Cl	хлорбензол	3,63	3,13 (2,4)	ЯМР (р)	[71]
C <sub>ар</sub> —Cl	хлорбензол	2,35	2,53 (4,15)	ЯМР (ж)	[71]
C <sub>ар</sub> —Cl	хлорбензол	3,97	2,06	КМ (р)	[43]
C <sub>ар</sub> —Cl	п-дихлорбензол	3,88	2,156 (2,10)	МК	[43]
C <sub>sp</sub> —Cl	хлорциан	3,55	2,95	3	[109]
C <sub>sp</sub> —Cl	хлорацетилен	4,04	3,20	3	[106]
C—Br	метилбромид	5,60	4,20	3	[107]
C—Br	этилбромид	5,60	4,20	КМ (р)	[80]

Таблица 1 (продолжение)

Связь, группа	Модельное соединение	$-k_L$ или $-k_1$ (°)	$-k_T$ ( $-k_V$ ) или $-k_2$ ( $-k_3$ )	Метод	Ссылки
C—Br	изопропилбромид	5,73	4,14	КМ (р)	[80]
C—Br	<i>трет</i> -бутилбромид	5,83	4,09	КМ (р)	[80]
C—Br	метиленбромид	6,46	3,77	КМ (р)	[80]
C—Br	метиленбромид	6,08	4,15 (4,0)	ЯМР (р)	[69]
C—Br	бромформ	6,9	3,1	ЯМР (р)	[69]
C—Br	бромформ	6,41	3,80	КМ (р)	[80]
C <sub>ар</sub> —Br	бромбензол	5,4	4,8 (3,9)	ЯМР (р)	[71]
C <sub>ар</sub> —Br	бромбензол	4,1	4,4 (5,7)	ЯМР (ж)	[71]
C <sub>ар</sub> —Br	бромбензол	5,64	3,72	КМ (р)	[43]
C <sub>ар</sub> —Br	<i>п</i> -дибромбензол	5,45	3,24 (3,47)	МК	[43]
C <sub>сп</sub> —Br	бромацетилен	5,47	4,50	3	[106]
C <sub>сп</sub> —Br	бромциан	5,30	4,47	3	[106]
C—I	метилюидид	8,55	6,72	3	[107]
C—I	метилюидид	8,40	6,79	КМ (р)	[43]
C—I	этилюидид	8,42	6,78	КМ (р)	[43]
C—I	изопропилюидид	8,50	6,75	КМ (р)	[43]
C—I	<i>трет</i> -бутилюидид	8,67	6,66	КМ (р)	[43]
C—I	метиленюидид	9,1	6,1 (5,9)	ЯМР (р)	[69]
C—I	иодформ	10,73	4,05	ЯМР (р)	[69]
C <sub>сп</sub> —I	иодциан	8,13	6,63	3	[106]
C—CN	ацетонитрил	3,65	1,98	КМ (ж)	[93]
C—CN	ацетонитрил	3,70	1,96	3	[1]
C <sub>ар</sub> —CN	бензонитрил	2,44	2,17	КМ (р)	[93]
C <sub>ар</sub> —CN	бензонитрил, <i>м</i> -дицианбензол	1,34	5,05 (0,4)	КМ (р)	[93]
C—N	1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин	1,15	0,57	КМ (ж)	[44]
C <sub>ар</sub> —N	анилин	1,3	0,8 (—0,5)	ЯМР (р)	[71]
C <sub>ар</sub> —N	анилины	1,63	1,63 (—1,66)	КМ (р)	[44]
C <sub>ар</sub> —N	<i>N,N</i> -диметиланилины	1,93	—0,27 (—0,06)	КМ (р)	[44]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —N	анилины	6,7	6,7 (13,9)	КМ (р)	[44]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —N	<i>N,N</i> -диметиланилины	7,0	4,8 (15,5)	КМ (р)	[44]
C <sub>ар</sub> —NO <sub>2</sub>	нитробензол, <i>м</i> -динитро-, <i>п</i> -динитробензолы	0,53	1,33 (3,23)	КМ (р)	[93]
C <sub>ар</sub> —NO <sub>2</sub>	нитробензол	—0,1	0,9 (4,3)	ЯМР (р)	[72]
C <sub>ар</sub> —NO <sub>2</sub>	<i>м</i> -динитробензол	0,9	—0,1 (4,3)	ЯМР (р)	[72]
C≡N	цианистый водород	2,97	1,77	3	[1]
C≡N	дейтероциан	2,70	1,90	ЯМР (р)	[70]
C—O	диметилловый эфир	0,63	0,8 (0,3)	3	[1]
C—O	диоксан	0,96	0,40	КМ (р)	[96]
C <sub>ар</sub> —O	анизол, <i>п</i> -диметиланизол	1,07	—0,28 (1,72)	КМ (р)	[96]
C <sub>ар</sub> —O	<i>о,о</i> -диметиланизол, <i>п</i> -хлор- <i>о,о</i> -диметиланизол	2,18	0,14 (0,18)	КМ (р)	[96]
C=O	формальдегид	—0,94	0,16 (1,12)	3	[106]
C=O	—	0,25*	0,09 (2,0)*	3*	[1]
C=O	ацетон, циклогексанон	—0,25	—0,46 (1,22)	КМ (р)	[96]
C <sub>2</sub> C=O	ацетон, циклогексанон	0,92	1,13 (1,22)	КМ (р)	[96]
C <sub>2</sub> O	оксиран	1,25	0,30 (2,35)	3	[1]
C—S	диметилсульфид	1,83	1,13 (1,63)	3	[1]
C=S	—	—0,84*	1,36 (5,06)*	3*	[1]
C≡P	—	5,37*	3,97*	3*	[1]
P—O	1,3,2-диоксафосфоринаны	(—2,55)	—	КМ (ж)	[64]
P—F	трихлористый фосфор	(0,47)	—	3	[64]
P—Cl	трихлористый фосфор	5,25	1,51	КМ (ж)	[64]
P=O	фторокись фосфора	(—0,05)	—	3	[64]
P=O	хлорокись фосфора	1,71	2,15	КМ (ж)	[64]
P=O	2-окса-1,3,2-диоксофосфоринаны	(1,0)	—	КМ (ж)	[110]
P=S	тиохлорокись фосфора	6,36	4,22	КМ (ж)	[110]
P=S	2-тио-1,3,2-диоксафосфоринаны	(—2,34)	—	КМ (ж)	[110]

\* Вычислено из усредненных данных [1].

Примечание: МК — метод, основанный на измерениях МВ монокристаллов; КМ — метод, основанный на использовании эффекта Коттона — Мутона; 3 — метод, основанный на использовании эффекта Зеемана; ЯМР — ЯМР частично ориентированных молекул; в скобках указано агрегатное состояние вещества: г — газ, ж — жидкость, р — раствор.

Магнитная анизотропия связей и групп по данным ЯМР ( $\gamma \cdot 10^{29}$ , см<sup>3</sup>)

Связь, группа	$\gamma_1$ ( $\gamma_2$ )	Ссылки	Связь, группа	$\gamma_1$ ( $\gamma_2$ )	Ссылки
C—H	0	[81]	C—O	0,5	[125]
C—H	0	[114]	C—O	0,8 (1,0)	[126]
C—H	0—0,25	[115]	C—O	1,28 (—0,17)	[126]
C—H	0—0,25	[116]	C=O	—0,83 (—1,0)	[126]
C—H	0,5	[99]	C—O	—0,4 (1,06)	[126]
C—H	0,754	[117]	C=O	2,48 (3,68)	[117]
C—H	1,351	[117]	C=O	2,79 (3,97)	[117]
C—H	—0,7	[92]	C≡N	—5,64	[127]
C—C	0,17	[81]	C—F	—1,0	[128]
C—C	0,25—0,5	[116]	C—Cl	0,5	[125]
C—C	0,32—0,62	[115]	C—Cl	—1,3	[128]
C—C	0,55	[118]	C≡CH	—5,65	[127]
C—C	0,65	[119]	C≡CCl	—6,15	[127]
C—C	0,67	[99]	C≡CBr	—6,13	[127]
C—C	0,73	[114]	C≡Cl	—5,81	[127]
C—C	0,83	[120]	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—3,5	[129]
C—C	1,17	[121]	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—2,5	[130]
C—C	1,126	[117]	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—1,83	[131]
C—C	2,314	[117]	C—NO <sub>2</sub>	—7,5 (0,5)	[132]
C≡C	—1,2 (—1,21)	[117]	S—O	1,0	[133]
C≡C	—1,37	[122]	S—O	2,24	[134]
C≡C	—1,8 (2,5)	[92]	Cr(CO)	—4,08	[135]
C≡C	—1,97	[123]	Mo(CO)	—4,69	[135]
C≡C	—2,74	[124]	W(CO)	—5,32	[135]
C—O	0,65	[119]	НЭП *	0,27	[110]

\* НЭП — неподеленная электронная пара атома фосфора.

136]. В связи с тем, что ориентационный парамагнетизм присущ конкретному иону, понятие аддитивности тензора парамагнитной восприимчивости для мооядерных систем теряет смысл и на первый план выходит проблема его переносимости с одного типа молекул на другой. Переносимость средних характеристик тензора в ряду 4f-элементов лантаноидной группы хорошо известна (их магнитные моменты практически не зависят от окружения [12]), но для комплексов переходных металлов она существенно ограничена. Более чувствительны к окружению иона отдельные компоненты тензора и анизотропия, хотя, судя по данным парамагнитного двулучепреломления, в ряду некоторых лантаноидных внутрикомплексных соединений различной степени координации возможна удовлетворительная переносимость и тензорных парамагнитных характеристик [47, 137, 138]. Зависимость компонентов тензора парамагнитной восприимчивости от симметрии кристаллического поля наглядно показана в [139]. В основе количественных вычислений лежит фундаментальная теория Ван-Флека [9]. Примеры вычисления анизотропий редкоземельных элементов имеются в [76, 136]. Одна из соответствующих программ расчета описана в [140].

## У. ЭФФЕКТЫ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ И ТЕНЗОР МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

### 1. Магнитные свойства и природа химической связи

Зависимость анизотропии МВ химической связи от ее природы (симметрии, кратности, гибридизации образующих ее атомов) и воздействия соседних заместителей систематически не изучалась. Однако накопленного к настоящему времени экспериментального материала (см. табл. 1) достаточно, чтобы сделать ряд простых обобщений.

1) Большинство связей цилиндрической симметрии, независимо от того, простые они (C—C, C—F, C—Cl, C—Br, C—I, C—N, C—O, C—S,

P—Cl, P—O, N—H) или кратные ( $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ ,  $C\equiv P$ ,  $P=S$ ), обладают максимальным диамагнетизмом в продольном направлении, т. е. отрицательной анизотропией.

2) Для заместителей, лишенных аксиальной симметрии, наблюдается снижение диамагнетизма в плоскости фрагмента и возрастание вертикальной составляющей по осям  $p$ -электронов ( $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=C$ ,  $C-NO_2$ ), как и в ароматических системах.

3) Абсолютная величина анизотропий МВ связей между атомами, которые аналогичны друг другу по своему электроному строению ( $C-O$  и  $C-S$ ;  $C=O$  и  $C=S$ ;  $C=N$  и  $C=P$ ;  $C-F$ ,  $C-Cl$ ,  $C-Br$  и  $C-I$ ), растет с увеличением порядкового номера элемента.

Влияние природы атомов одного периода системы элементов не подчиняется явной закономерности.

4) Магнитная анизотропия связи не является константой, она зависит от природы окружающих заместителей. Так, она увеличивается по абсолютной величине с ростом электроотрицательности (метил-, метилгалогениды и галоформы) и размеров соседних групп атомов (галогензамещенные производные).

Влияние эффектов ближайшего окружения и, в первую очередь, изменения двоевектности отчетливо прослеживается в ряду связей  $C-O$  при переходе от алифатических к ароматическим эфирам и карбонильным производным. В диоксане, как и в 2,6-диметиланизоле, где благодаря ортогональности метоксигруппы сопряжение фенильного радикала с  $p$ -парой электронов атома  $O$  отсутствует, тензор МВ связи  $C_{ap}-O$  сохраняет осевую симметрию, его компоненты диамагнитны, а  $k_L < k_T$ . В анизоле, где вследствие  $\pi_{ap}-p_O$ -сопряжения связь  $C_{ap}-O$  приобретает некоторую кратность, наблюдается сохранение диамагнетизма по  $k_L$ , его уменьшение по  $k_T$  и рост по  $k_V$ . В силу этой тенденции наличие парамагнетизма в плоскости двойной связи  $C=C$  представляется закономерным.

## 2. Магнитная восприимчивость как критерий ароматичности

Проблема ароматичности рассматривалась в подавляющем числе работ по магнетохимии, посвященных изучению эффектов взаимного влияния атомов. Среди разнообразных использовавшихся индексов ароматичности, критерий, основанный на МВ, является очевидно наиболее физически обоснованным, так как тензор МВ непосредственно определяется степенью делокализации  $\pi$ -электронов в циклических системах. Магнетохимические исследования ароматичности базировались на положении, что всякое взаимодействие может быть количественно описано мерой отклонения от аддитивности тех свойств, в которых это взаимодействие проявляется. Если в случае электрической поляризуемости отклонения от аддитивности имеют место не только для ароматических, но и для прочих сопряженных молекул, то в случае МВ сверхаддитивные вклады как средних значений ( $\bar{A} = \bar{\chi}_{\text{эксп}} - \bar{\chi}_{\text{ад}}$ ) [141—143], так и анизотропий [144], а также вертикальных компонентов тензора [145], характерны преимущественно для ароматических соединений.

Резкое возрастание диамагнитных свойств в ароматических системах по сравнению со всеми остальными соединениями получило наглядное объяснение в рамках модели кольцевого тока [7, 78]. Из соотношений площадей циркуляции  $\pi$ -электронов ( $S$ ), выраженных через анизотропию МВ,

$$\sum_p S = -\gamma(4\pi mc^2)/e^2$$

и через геометрические размеры кольца  $\Sigma S = \pi \Sigma \bar{r}_K^2$ , можно определить эффективный радиус циркуляции ( $\bar{r}^2$ ) (при заданном числе циркулирующих  $\pi$ -электронов  $p$ ) или эффективное число электронов, участвующих в циркуляции [146]. Таким способом была выполнена оценка парамет-

Таблица 3

Анизотропные магнитные восприимчивости молекул, как критерий ароматичности [145]

Соединение	$k_{\parallel} \cdot 10^{29}, \text{см}^3$		$k_{\perp} \cdot 10^{29}, \text{см}^3$	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Бензол	5,80	5,55	15,71	9,87
Фульвен	5,08	5,55	11,23	9,87
Цикlopentadiен	5,53	5,61	11,21	8,39
Фуран	5,30	5,20	11,73	7,80
Тиофен	6,76	6,69	15,08	9,43
Пиролл	5,71	5,73	12,76	7,04
Дурол	13,26	13,36	23,90	16,74
Резорцин	8,17	8,39	17,14	11,81
Бензохинон	4,15	4,78	10,80	11,05
Фталимид	9,97	9,93	20,63	13,02
Дифенил	10,75	10,35	30,53	18,77
Трифенил	15,37	15,15	45,07	27,84
Дибензил	15,08	14,12	33,60	22,43
Стильбен	11,63	12,16	34,82	22,47
Толан	12,41	12,86	32,94	20,68
Дифенилацетилен	15,35	14,49	34,34	21,76
Нафталин	8,92	8,52	28,82	15,56
Антрацен	11,50	11,50	41,79	22,11
Антрахинон	11,68	10,73	36,15	22,44
Флуорен	11,30	11,48	31,40	19,77
Аценафтен	11,84	11,53	30,81	19,40
Пирен	13,39	12,33	50,33	23,69

ров  $\bar{S}$  и  $\bar{r}$  для ряда ароматических углеводородов и простейших гетероциклов [147]. При изучении магнитооптических свойств ряда ароматических углеводородов и соответствующих хиноидных производных было замечено, что ароматические углеводороды обладают большей анизотропией МВ, чем их хиноны, т. е. возникновение хиноидной структуры способствует снижению подвижности  $\pi$ -электронов:  $\Gamma(\text{бензол})/\Gamma(1,4\text{-бензохинон}) = 1,37$ ;  $\Gamma(\text{нафталин})/\Gamma(1,4\text{-нафтохинон}) = 1,16$ ;  $\Gamma(\text{антрацен})/\Gamma(9,10\text{-антрахинон}) = 1,19$ ;  $\Gamma(\text{фенантрен})/\Gamma(9,10\text{-фенантрахинон}) = 1,23$  [148]. Для простой оценки ароматичности использовали эффект Коттона—Мутона. Так, совпадение экспериментальной и аддитивно вычисленной  ${}_mC$  1,4-дитиина указывает на отсутствие в нем делокализации электронов [149].

Модель кольцевых токов подвергалась серьезной критике. Существует крайняя точка зрения, что ввиду аддитивности МВ ароматических углеводородов совпадение выводов, вытекающих из данной модели, с реальными свойствами молекул носит случайный характер [90, 150, 151]. Такое заключение, однако, не может быть полностью принято, поскольку не доказано, что «кольцевые токи» не должны подчиняться правилу аддитивности, тем более вторичной аддитивности. Автор [150] вынужден был при вычислении молекулярных МВ ввести различные тензорные характеристики атомов С, участвующих в образовании связей С—Н, с одной стороны, и связей С—С, общих для двух конденсированных циклов, с другой. Не исключено, что подобное дифференцирование магнитных анизотропий в неявном виде включает различия в изменении числа  $\pi$ -электронов и площадей их циркуляции при переходе от моно- к полиядерным системам. Более корректен подход, при котором МВ ароматического фрагмента представляют в виде двух слагаемых — локализованной ( $k_{\text{л}}$ ), обусловленной наведенными токами в отдельных атомах и связях и вычисляемой по аддитивной схеме, и делокализованной ( $k_{\text{д}}$ ). Последняя состоит из двух противоположных по знаку компонентов — диамагнитного, создаваемого кольцевыми токами единой ароматической  $\pi$ -орбитали, и парамагнитного, возникающего за счет ослабления делокализации [22]. Например, как следует из [145] (табл. 3), в бензоле локализованный компонент полностью описывает МВ в плоскости коль-

ца и более чем на 60% в перпендикулярном направлении. Аналогичная картина наблюдается в гетероциклических и полиядерных системах [152—154]. Следовательно, количественной мерой ароматичности ( $A$ ) какого-либо вещества относительно бензола должны являться отношения перпендикулярных компонентов, соответствующих анизотропий делокализованных МВ или экзальтаций средних МВ бензола и исследуемой молекулы ( $M$ ):

$$A = [k_{\perp d}(\text{C}_6\text{H}_6)/k_{\perp d}(M)] \approx [\gamma_d(\text{C}_6\text{H}_6)/\gamma_d(M)] \approx [\bar{\Lambda}(\text{C}_6\text{H}_6)/\bar{\Lambda}(M)],$$

где  $k_{\perp d} = k_{\perp \text{эксп}} - k_{\perp \text{адд}}$ ,  $\gamma_d = \gamma_{\text{эксп}} - \gamma_{\text{адд}}$ ,  $\bar{\Lambda} = \bar{\Lambda}_{\text{эксп}} - \bar{\Lambda}_{\text{адд}}$ .

Замещение группы СН в бензоле на N вызывает существенное понижение делокализации электронов, а следовательно, и ароматичности в ряду бензол > пиридин  $\approx$  пиридазин  $\approx$  пиразин > пиримидин > S-триазин [153]. Степени делокализации пиррола, пиразола и имидазола, а также их N-метильных производных близки между собой [154]. Эти выводы находятся в качественном согласии с результатами, полученными при изучении эффекта Зеемана в изоксазоле и оксазоле [152], их тиааналогах [155] и фуране [145]: степень делокализации электронов в фуране значительно меньше, чем в бензоле; в оксазоле и изоксазоле наблюдается дальнейшее понижение делокализации, а уровень ароматичности тиафена примерно такой же как пиррола. Интересно отметить, что в циклопентадиене также обнаруживается избыточная делокализация, хотя и меньшая, чем в фуране, которая возникает за счет гиперконъюгации метиленовой группы с  $\pi$ -электронами двойных связей; в фульвене делокализация электронного облака еще меньше [145] (табл. 3).

При исследовании методом ЯМР  $^2\text{H}$  в сильном поле влияния диссоциации на магнитную анизотропию ароматических молекул установлено, что  $\Gamma$  флуорениланиона больше  $\Gamma$  флуорена [73], в то время как  $\Gamma$  антрацена [5] и его карбкатиона равны [74].

При помощи магнитного двулучепреломления изучено влияние природы атомов азота в анилине, N,N-диметиланилине и в соответствующих производных — анилинах N,N,N-триметиланилиний — на анизотропию МВ фенильного радикала [44, 156]. Анизотропия МВ ароматического цикла в анилинах испытывает депрессию по сравнению с МВ бензола, в то время как в N,N-диметиланилине аддитивность сохраняется, что является отражением различной силы сопряжения неподеленной электронной пары азота с фенильным кольцом [44]. Протонирование анилина «восстанавливает» магнитную анизотропию до величины, характерной для бензола. Следовательно, положительный заряд  $\text{NH}_3^+$ -группы не оказывает воздействия на магнитооптические свойства цикла. Что касается N,N,N-триметиланилиниевых катионов, то его анизотропия под влиянием избыточного заряда резко уменьшается [156]. Причиной такого различия являются в основном не внутри-, а межмолекулярные эффекты [157]: в заместителе  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  заряд расположен преимущественно на атоме N и экранирован от гидратной оболочки растворителя метильными радикалами. В  $\text{NH}_3^+$ -группе избыточный заряд делокализован по всем связям N—H, что позволяет окружающим молекулам воды в значительной мере компенсировать его.

## VI. МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ВОПРОСЫ СТЕРЕОХИМИИ

Систематическое магнетохимическое изучение пространственного строения молекул началось сравнительно недавно. Оно базируется, в основном, на магнитооптических и резонансных методах. Особую группу составляют работы, основанные на анализе взаимосвязи магнитных анизотропий и химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Высокая информативность последнего метода, особенно в отношении парамагнитных систем, относительная простота его экспериментального исполнения и возможность теоретической интерпретации результатов не только на качественном, но и на количественном уровне, вызвали появление с начала 70-х гг.

огромного числа публикаций и привели к формированию самостоятельного направления — ЯМР с использованием парамагнитных сдвигающих реагентов. Метод детально изложен в многочисленных монографиях и учебниках, а также обзорах (см. например, [75, 76, 158—161]) и поэтому в настоящей работе не рассматривается.

## 1. Пространственная структура молекул и комплексов

В отличие от своего электрического аналога — эффекта Керра — эффект Коттона—Мутона получил лишь ограниченное применение в конформационном анализе, хотя по своей природе он должен нести информацию о пространственной структуре молекул [162]. Молярные константы Коттона—Мутона, а также константы парамагнитного двулучепреломления макроскопически аддитивны. Кроме того, анизотропные составляющие  ${}_mC$  и  ${}_mP$  аддитивны и на внутримолекулярном уровне. Магнитная проницаемость слабомагнитных веществ практически равна единице, и поэтому на молекулы растворенного вещества действует магнитное поле практически той же напряженности, что и внешнее [163]. В результате оказывается возможным использовать магнитное двулучепреломление для исследования структуры молекул, находящихся в жидком конденсированном состоянии. Достаточная степень точности результатов, получаемых с использованием эффекта Коттона—Мутона в приложении к конформационным исследованиям позволяет достичь такого положения, что различие между вычисленными магнитооптическими константами отдельных конформеров по крайней мере на порядок превышает ошибку их определения из экспериментальных данных [162].

Впервые возможность использования эффекта Коттона—Мутона в конформационном анализе была показана на примере бифенила ( $0^\circ$ ) и его структурных аналогов: 2,2-бипиридила ( $25^\circ$ ), 9,9-диантраила ( $62^\circ$ ), 9-фенилантрацена ( $70^\circ$ ), 1-фенилнафталина ( $66^\circ$ ) и 1,3,5-трифенилбензола ( $35^\circ$ ) [164]. В скобках указаны найденные величины двугранных углов  $\varphi$ , характеризующих отклонения от планарности. В 1,3,5-трифенилбензоле и *сим*-трифенилтриазине углы  $\varphi$  составляют  $30 \pm 10^\circ$  и  $15 \pm 15^\circ$  соответственно, а для три(2-пиридинил)-*S*-триазина в  $CCl_4$  установлено сосуществование двух конформеров с равными двугранными углами  $\varphi = 15 \pm 5^\circ$  [165]. Измерение магнитного двулучепреломления в бензофеноне, его *n*-хлор-, -бром-, -метил- и -метоксипроизводных, растворенных в  $CCl_4$ , позволило оценить углы  $\varphi$  ароматических колец [95]. Угол акомплалярности нитрогруппы, находящейся в орто-положении относительно метильной группы в тринитротолуоле составляет  $50^\circ$  [93], а в 4-нитродифениле  $23^\circ$  [166]. В результате исследования индивидуальных жидких галогеналкилов подтверждена предпочтительность *транс*-ориентации связей  $C-Br$  в метилзамещенных 1,2-дибромэтанах и циклогексанах и *гош*-ориентации связей  $C-C$  и  $C-Hal$  в 1,3-дигалогенпропанах [162]. В рядах галогенпропанов и их метилзамещенных общей формулы  $C(R^1R^2R^3)C(R^4R^5)Hal$ , где  $Hal=Cl, Br, I$ , а  $R=H$  и (или)  $CH_3$ , установлено преобладание в чистых жидкостях асимметричных *гош*-структур; конформационные энергии этих структур не аддитивны и определяются гиперконъюгационными взаимодействиями  $\pi[(CH_3)_2]$  или  $\sigma^*(C-Hal)$  [167].

При исследовании соединений, содержащих функциональные группы с несколькими осями внутреннего вращения, недостаточно простого применения одного физического метода (за исключением дифракционных методов). Для решения многопараметрической структурной задачи обычно используют или сочетание нескольких методов, или (и) данные, полученные одним методом, но охватывающие группу изоконформационных соединений [168]. Именно на этих принципах основывалось изучение пространственного строения и конформационного состава галогензамещенных арилэтанов [169—172]. В рамках комплексного графического анализа структуры молекул [168] предложены новые методики определения конформаций с использованием эффекта Коттона—Мутона.

Для этого строят графики типа «свойство—свойство»:  ${}_mC(C_6H_5) \text{---} {}_nC(n\text{-}X\text{---}C_6H_5)$  для группы изоконформационных соединений [169] и  ${}_mC \text{---} {}_mK$  ( ${}_mK$  — константа Керра) для одного и того же соединения [170]. Из совокупности данных по дипольным моментам и спектроскопии ПМР следует, что 2-галогенэтилбензолы в  $CCl_4$  представляют собой равновесную смесь *транс*- и *гош*-ротамеров примерно равноразселенных по этановой связи C—C. В *гош*-форме, согласно данным, полученным с помощью эффекта Керра, ароматическое кольцо заслоняет связь C—H. Угол поворота арила в *транс*-конформере найден путем анализа зависимости  ${}_mC(C_6H_5CH_2CH_2Cl) \text{---} {}_mC(n\text{-}Cl\text{---}C_6H_5CH_2CH_2Cl)$  [169]. Аналогичным способом исследованы структуры 1,2-дигалогенэтилбензолов [171], 1,1-дифенил-1,2-дигалогенэтанов [172] и 1,2,2-трибром-1-фенилэтана [170].

Взаимная ориентация хелатных колец в молекулярных комплексах лантаноидов на основе  $\alpha,\beta$ -дикетонов была изучена методом парамагнитного двулучепреломления [137, 138]. В случае комплексов Pr и Dy с *трис*-3-трифторацетилкамфаров, мономерных в  $HCCl_3$ ,  $[Ln(Facam)_3]$  и димерных в  $CCl_4$ ,  $[Ln_2(Facam)_6]$ , найдены структуры октаэдрического типа [137]. Близкая к октаэдрической форма установлена для аддуктов  $Dy_2(Facam)_6 \cdot 3DMFA$  и  $Dy(Facam)_3 \cdot 2DMFA$ . Эффект парамагнитного двулучепреломления позволяет получать также информацию об ориентации молекулярных или ионных фрагментов комплексов относительно направления парамагнитной анизотропии центрального иона [47, 173]. В моноаддуктах дипивалоилметанатов Er и Tb с пиридином  $[Ln(ДПМ)_3Py]$  в  $CCl_4$  плоскость ароматического гетероцикла ориентирована перпендикулярно одной из главных осей тензора парамагнитной восприимчивости [47].

## 2. Ориентационные эффекты сольватации и комплексообразования

Магнитное двулучепреломление и спектроскопия ЯМР весьма чувствительны к эффектам жидкофазного структурирования. Так, в ПМР наблюдается явление индуцированного ароматическими растворителями химического сдвига, ответственным за которое является магнитоанізотропный континуум, создаваемый предпочтительно ориентированными ароматическими молекулами растворителя, расположенными вокруг полярной молекулы растворенного вещества [174—176]. Новые возможности для изучения внутримолекулярных взаимодействий, влияющих на выстраивание молекул в жидкостях, открывает спектроскопия ЯМР высокого разрешения в сильных магнитных полях [5]. При исследовании влияния концентрации вещества и природы растворителя на величины анизотропий МВ нитробензола и *м*-динитробензола обнаружено резкое понижение анизотропии нитробензола при переходе от чистой жидкости ( $\Gamma_{\text{ж}} = -34 \cdot 10^{-29} \text{ см}^3$ ) к растворам при экстраполяции к бесконечному разбавлению ( ${}_{\infty}\Gamma = -15 \cdot 10^{-29} \text{ см}^3$ ) [72]. В случае бензола имеет место несколько иная картина: в  $(CD_3)_2CO$   ${}_{\infty}\Gamma = -11,1 \cdot 10^{-29} \text{ см}^3$ , а с повышением концентрации  $|\Gamma|$  начинает повышаться, достигая постоянной величины  $-9,3 \cdot 10^{-29} \text{ см}^3$  в 60%-ном растворе бензола в дейтероацетоне. Для нафталина концентрационная зависимость  $\Gamma$  не наблюдается [72]. Полученные данные согласуются с результатами магнитооптических исследований [43, 62]: отношения  $C_{\text{ж}}/{}_{\infty}({}_mC)$  для бензола и нитробензола имеют тот же порядок, что и отношения  $\Gamma_{\text{ж}}/{}_{\infty}\Gamma$ .

Предложен количественный подход к оценке эффектов жидкофазного упорядочивания, описываемых по методу Коттона—Мутона [177]. В рамках континуальной модели и аксиально симметричного приближения постоянная Коттона—Мутона сольватируемой молекулы имеет вид

$${}_mC = (2\pi N/45kT) \{ 2(b_{\parallel} - b_{\perp})(k_{\parallel} - k_{\perp}) + [(b'_{\parallel} - b'_{\perp})(k'_{\parallel} - k'_{\perp}) + (b'_{\perp} - b'_{\parallel})(k_{\parallel} - k_{\perp})] \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle \},$$

где  $\langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle$  — фактор угловых корреляций,  $b_i$ ,  $k_i$  и  $b'_i$ ,  $k'_i$  — элек-



трические и магнитные параметры молекул растворенного вещества и растворителя соответственно. Для индивидуальной жидкости выражение упрощается:

$${}_mC_{ж} = (4\pi N/45kT) [(b_{\parallel} - b_{\perp}) (k_{\parallel} - k_{\perp})] \{1 + (1/2) \langle \Sigma (3 \cos^2 \theta_j - 1) \rangle\}.$$

Очевидно, соответствующий сольватационный вклад имеет вид:

$$\Delta {}_mC = (2\pi N/45kT) (b_{\parallel} - b_{\perp}) (k_{\parallel} - k_{\perp}) \langle \Sigma (3 \cos^2 \theta_j - 1) \rangle.$$

Экспериментально  $\Delta {}_mC$  определяют как разность мольных констант индивидуальной жидкости и ее разбавленных растворов в инертном растворителе с последующей экстраполяцией на бесконечное разведение:  $-\Delta {}_mC = {}_mC_{ж} - {}_\infty({}_mC_p)$ . Тогда параметры угловых корреляций могут быть найдены из соотношения

$$\Delta {}_mC_{ж}/\infty({}_mC_p) = (1/2) \langle \Sigma (3 \cos^2 \theta_j - 1) \rangle.$$

Численные величины отношений  $\Delta {}_mC_{ж}/\infty({}_mC_p)$  невелики, их знаки могут быть различны — отрицательные указывают на существование преимущественно тройных взаимоперпендикулярных корреляций, положительные — на наличие параллельных корреляций. Они вычислены для большой группы ароматических соединений [63, 64]. Наиболее ярко ориентационные эффекты сольватации проявляются в магнитооптической анизотропии нитробензола. Получены данные постоянных Коттона—Мутона для нитробензола в 19 растворителях различной природы и полярности [63]. Величины  ${}_mC$  для этого соединения меняются в очень широком интервале от  $3,3$ — $3,4 \cdot 10^{-15}$  э. м. е. в диоксане,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $HCCl_3$  до  $7,5 \cdot 10^{-15}$  э. м. е. в бензонитриле; для индивидуального жидкого нитробензола  ${}_mC = 6,4 \cdot 10^{-15}$  э. м. е. В данном случае постоянная Коттона—Мутона описывается зависимостью

$${}_mC = {}_mC_0 + A\mu\Delta k_{\mu} + B\mu\Delta b_{\mu},$$

где  $\Delta k_{\mu}$  и  $\Delta b_{\mu}$  — анизотропии МВ и поляризуемости в направлении молекулярного электрического дипольного момента  $\mu$ . Проведенный теоретический анализ позволил сделать вывод, что решающую роль в возникновении ориентаций вокруг молекул растворенного вещества играют взаимодействия типа «диполь растворенного вещества—диполь растворителя» и «диполь растворенного вещества—квадруполь растворителя». К аналогичному заключению пришли авторы [174—176].

При изучении явлений комплексообразования и сольватации в растворах парамагнитных соединений важную информацию можно извлечь из рассмотрения эффекта парамагнитного двулучепреломления. Этот эффект весьма значителен в случае комплексов, состоящих из молекул или ионов двух сортов, одни из которых характеризуются высокой анизотропией МВ и малой анизотропией электрической поляризуемости, а другие обладают противоположными свойствами. При простом смещении данных частиц, т. е. при отсутствии комплексообразования, эффект парамагнитного двулучепреломления мал, и лишь образование ассоциатов, сопровождающееся предпочтительной взаимной ориентацией центрального иона и лигандов, резко увеличивает его [173]. Методом магнитооптического титрования в  $CCl_4$  установлено образование аддукта ДМФА с *трис*-3-трифторметилацетилкамфаратом диспрозия состава 3:2. Константа магнитного двулучепреломления этого комплекса ( $-1300 \cdot 10^{-15}$  э. м. е.) примерно на четыре порядка больше соответствующей константы ДМФА ( $0,17 \cdot 10^{-15}$  э. м. е.). В избытке ДМФА образуется комплекс состава 1:2 [138]. Аналогичным способом подтверждено образование моноаддуктов  $Ln(DPM)_3$  с пиридином в  $CCl_4$  [47].

\* \*  
\*

В молекулярной магнетохимии на основе изучения вращательного эффекта Зеемана, эффекта Коттона—Мутона, линейного двулучепре-

ломления в растворах парамагнитных веществ и ЯМР высокого разрешения частично ориентированных молекул в сильных магнитных полях сформировалось несколько новых направлений исследования. Рассмотрение анизотропных свойств молекул позволяет получить информацию качественно более высокого уровня, чем рассмотрение их средних свойств. Это способствует включению в круг интересов магнетохимии ряда фундаментальных проблем стереохимии органических и комплексных соединений, внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Среди наиболее перспективных областей использования данных о магнитной анизотропии в первую очередь следует назвать теорию взаимного влияния атомов и, в особенности, проблему ароматичности. Второй такой областью является изучение ориентационных эффектов ассоциирования и комплексообразования в жидких средах, эффектов структурирования, проявляющихся в чистых жидкостях, структурных аспектов сольватации, в том числе в растворах электролитов. Наконец, третья область — это конформационный анализ молекул в конденсированных жидких средах и полярных растворителях, а также сложных ионизированных частиц и биологически важных соединений. Очевидно, что успехи молекулярной магнетохимии в данных направлениях непосредственно зависят от дальнейшего развития и совершенствования тензорной аддитивной схемы магнитных восприимчивостей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Flygare W. W. // Chem. Rev. 1974. V. 74. P. 653.
2. Вукс М. Ф. // Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. 334 с.
3. Oesterle U., Pferrer S., Hüttner W. // J. Molec. Struct. 1983. V. 97. P. 165.
4. Вульфсон С. Г., Николаев В. Ф., Утяганов Н. В., Верецагин А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2274.
5. Van Zijl P. C. M., Russink B. H., Bulthuis J., MacLean C. // Acc. Chem. Res. 1984. V. 17. P. 172.
6. Вонсовский С. В. // Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
7. Селвуд П. // Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 458 с.
8. Дорфман Я. Г. // Магнитные свойства и строение вещества. М.: ГИТТЛ, 1955. 376 с.
9. Van Vleck J. H. // Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford: Oxford Univ. Press, 1932. 384 p.
10. Earnshaw A. // Introduction to Magnetochemistry. L.—N. Y.: Acad. Press, 1968. 115 p.
11. Ергин Ю. В. // Магнитные свойства и структура растворов электролитов. М.: Наука, 1983. 183 с.
12. Калинин В. Т., Ракитин Ю. В. // Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
13. Haberditzl W. // Magnetochemie. Berlin: Akad. Verlag, 1968. 196S.
14. Hatada K., Terawaki Y., Okuda H. // Bull. Soc. Chem. Japan, 1972. V. 45. P. 3720.
15. Kovessdi I. // J. Magn. Reson. 1981. V. 43. P. 1.
16. Gregson A. K. // Electron Struct. and Magn. Inorg. Compounds. 1976. V. 4. P. 88.
17. Mulay L. N., Mulay L. L. // Anal. Chem. 1976. V. 48. P. 314.
18. O'Connor C. // Progr. Inorg. Chem. 1982. V. 29. P. 203.
19. Sirrenberg C. // Prax. Naturwiss. Chem. 1985. B. 34. S. 16.
20. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. // Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1968. Т. 1. 630 с.
21. Флайгер У. // Строение и динамика молекул. М.: Мир, 1982. Т. 1. 456 с.
22. Schmalz T. G., Gierke T. D., Beak P., Flygare W. H. // Tetrahedron Lett. 1974. P. 2885.
23. Kukolich S., Read W., Shea J., Campbell E. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6423.
24. Aldrich P. D., Kukolich S., Campbell E., Read W. // Ibid. 1983. V. 105. P. 5569.
25. Ozier I., Meerts W. L. // Can. J. Phys. 1984. V. 62. P. 1844.
26. Hüttner W., Hausaler H., Mayer W. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 109. P. 359.
27. Meerts W., Ozier I., Dymanus A. // Can. J. Phys. 1979. V. 57. P. 1163.
28. Reinartz J., Meerts W. L., Dymanus A. // Chem. Phys. 1978. V. 31. P. 19.
29. Bothner-By A. A., Pople J. A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1965. V. 16. P. 43.
30. Lasheen M. A. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1964. V. A256. P. 357.
31. Ahmed N., El-Kordy M., El-Khody E. // Pramana J. Phys. 1978. V. 11. P. 77.
32. Abdel-Kader M. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. P. 297.
33. Abdel-Kader M. // Acta phys. Polon. 1983. V. A63. P. 593.
34. Abdel-Kader M. // Mol. Phys. 1983. V. 48. P. 1195.

35. Abdel-Kader M., Kandeel S. E.//Indian J. Chem. 1983. V. A22. P. 1045.
36. Abdel-Kader M., Salem S.//Acta phys. Polon. 1983. V. A64. P. 595.
37. Lasheen M. A.//Acta Cryst. 1968. V. A24. P. 289.
38. Abdel-Kader M., Salem S.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 254.
39. Van der Bossche P. G., Sorby R.//Acta Cryst. 1975. V. A31. P. 318.
40. Horrocks W. W.//Coord. Chem. Rev. 1971. V. 6. P. 147.
41. Horrocks W. W., Sipe J. J. P.//Science. 1972. V. 177. P. 994.
42. Le Fevre R. J. W., Murthy D. S. N.//Austral. J. Chem. 1969. V. 22. P. 1445.
43. Вульфсон С. Г., Николаев В. Ф., Верецагин А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2296.
44. Тимошева А. П., Вульфсон С. Г., Кушиковский И. А., Верецагин А. Н. Там же. 1987. С. 558.
45. Molecular Electro-optics: Electro-optic Properties of Macromolecules and Colloids in Solution/Ed. Krause S. N. Y.—L.: Plenum Press, 1981. 520 p.
46. Keilich S.//Bull. Soc. Amis. Sci. Lett. 1968/69. V. B21. P. 35.
47. Вульфсон С. Г., Утяганов Н. В., Верецагин А. Н., Арбузов Б. А.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. С. 360.
48. Билс Д. В.//Успехи физ. наук. 1933. Т. 13. С. 209.
49. Raman C. V., Chinchalkar S.//Nature. 1931. V. 128. P. 758.
50. Chinchalkar S.//Indian J. Phys. 1931. V. 6. P. 681.
51. Haenny M. C.//Comp. rend. 1931. V. 193. P. 931.
52. Haenny M. C.//Ibid. 1935. V. 200. P. 56.
53. Haenny M. C.//Ann. Phys. 1937. V. 7. P. 230.
54. Elias G. J.//Vern. deutsch. phys. Ges. 1910. B. 12. S. 955.
55. Zernike F.//Comm. Lab. Leiden. 1921. B. 244. S. 28.
56. Laine M. P.//Compt. rend. 1933. V. 196. P. 1218.
57. Kling H., Dreier E., Hüttner W.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 4309.
58. Biedermann G., Neumann L.//Arch. Kemi. 1964. V. 22. P. 303.
59. Бродянский А. П., Фрейман Ю. А., Якуб Л. Н.//VII Всесоюз. симп. по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул. Пушкино, 1986. С. 25.
60. Adamczuk A.//Pr. Inst. fiz. Pwarsz. 1985. S. 205; РЖХим. 1986. 14Б2435.
61. Buckingham A. D., Prichard W. H., Whiffen D. H.//Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 1057.
62. Le Fevre R. J. W., Williams P. H., Eckert J. M.//Austral. J. Chem. 1965. V. 18. P. 1133.
63. Николаев В. Ф., Вульфсон С. Г., Верецагин А. Н.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1489.
64. Вульфсон С. Г., Сарварова Н. Н., Верецагин А. Н., Арбузов Б. А.//Там же. 1987. Т. 57. С. 1467.
65. Van Zijl P. C. M., MacLean C., Scoglund C., Bothner-By A. A.//J. Magn. Reson. 1985. V. 65. P. 316.
66. Lohman J. A. B., MacLean C.//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 58. P. 483.
67. Bothner-By A. A., Domaille P., Gayathri C.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5602.
68. Gayathri C., Bothner-By A. A., Van Zijl P. M. C., MacLean C.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. P. 192.
69. Van Zijl P. C. M., Jenneskens L. W., Bastiaan E. W. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1415.
70. Luyten P. R., Bulthuis J., MacLean C.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 89. P. 287.
71. Van Zijl P. C. M., MacLean C., Bothner-By A. A.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 4978.
72. Platenga T. M., Bultink H., MacLean C.//Chem. Phys. 1981. V. 61. P. 271.
73. Van Zijl P. C. M., Velthorst N. H., MacLean C.//Mol. Phys. 1983. V. 48. P. 315.
74. Van Zijl P. C. M., Kostarmans G. B., MacLean C.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 2641.
75. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. Т. 2. 456 с.
76. Золин В. Ф., Коренева Л. Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука. 1980. 349 с.
77. Gramer R., Maynard R.//J. Magn. Reson. 1978. V. 31. P. 295.
78. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М.: ГИФМЛ, 1961. 231 с.
79. Верецагин А. Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука. 1980. 177 с.
80. Вульфсон С. Г., Дианова О. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2289.
81. Zurcher R. F.//J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 2421.
82. Сарварова Н. Н.//Республиканская научнопрактическая конференция молодых ученых «Физико-химические методы исследования в области химии, физики, биологии, медицины и народном хозяйстве». Казань, 1987. С. 43.
83. Yang Y.//J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 865.
84. Pascal P., Pacault A., Hoarau J.//Compt. rend. 1951. V. 233. P. 1078.
85. Baudet J.//J. Chim. phys., phys. chim. biol. 1961. V. 58. P. 228.
86. Blustin P. H.//Mol. Phys. 1978. V. 36. P. 1441.
87. Gupta R. R., Searoop R., Kumar M., Kishan//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4378.
88. Gupta R. R.//Ind. J. Pure Appl. Phys. 1970. V. 8. P. 179.
89. Lazzeretti P., Zanasi R.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 114. P. 79.
90. Musher J. I.//J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1219.

91. Вульфсон С. Г., Дианова О. М., Верецагин А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1552.
92. Николаев В. Ф. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1985.
93. Вульфсон С. Г., Николаев В. Ф., Тимошева А. П., Верецагин А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2495.
94. Вульфсон С. Г., Николаев В. Ф., Верецагин А. Н.//Там же. 1985. С. 809.
95. Вульфсон С. Г., Николаев В. Ф., Верецагин А. Н.//Там же. 1985. С. 509.
96. Вульфсон С. Г., Николаев В. Ф., Бредихин А. А., Верецагин А. Н.//Там же. 1985. С. 338.
97. ApSimon J. W., Craig W., Demarco P. V. et al.//Tetrahedron. 1967. V. 23. P. 2357.
98. Le Fevre R. J. W., Murthy D. S. N.//Austral. J. Chem. 1966. V. 19. P. 179.
99. Davies D. W.//Mol. Phys. 1963. V. 6. P. 489.
100. Meeten G. H.//J. Chim. phys. 1972. V. 69. P. 1175.
101. Geschka H., Pjerrer S., Haussler H., Huttner W.//Ber. Bunseges. Physik. Chem. 1982. B. 82. S. 790.
102. Battaglia M. R., Ritchie G. L. D.//J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1977. V. 79.
103. Kling H., Geschka H., Huttner W.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 96. P. 631.
104. Lukins P. B., Laver D. R., Buchingham A. D., Ritchie G. L. D.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1309.
105. Bogaard M. P., Buckingham A. D., Corfield M. G. et al.//Chem. Phys. Lett. 1972. V. 12. P. 558.
106. Appleman B. R., Dailey B. P.//Adv. Magn. Reson. N. Y.—L., 1974. V. 7. P. 231.
107. Flygare W. H., Benson R. C.//Mol. Phys. 1971. V. 20. P. 225.
108. Stolze W., Stolze M., Hübner D., Sutter D.//Z. Naturforsch. 1982. B. A37. S. 1165.
109. Reinartz J., Meerts W. L., Dymanus A.//Chem. Phys. 1980. V. 45. P. 387.
110. Вульфсон С. Г., Сараарова Н. Н., Верецагин А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 1326.
111. Ионин Б. И., Еришов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия. 1983. 272 с.
112. Самитов Ю. Ю. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Казань: КГУ им. В. И. Ульянова-Ленина, 1967.
113. Самитов Ю. Ю. Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров. Казань: Изд-во Казанск. ун-та. 1978. Т. 1. 205 с.
114. Homer J., Callaghan D.//J. Chem. Soc. A. 1968. V. 17. P. 439.
115. Zürcher R. F.//Helv. Chim. acta. 1961. V. 44. P. 1755.
116. Narasimhan P., Rogers M. T.//J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1302.
117. ApSimon J. W., Demarco P. V., Mathieson D. W. et al.//Tetrahedron. 1970. V. 26. P. 119.
118. Botlner-By A. A., Naar-Colin C.//Ann. N. Y. Acad. Sci. 1958. V. 70. P. 833.
119. Hall L. D.//Tetrahedron Lett. 1964. P. 1457.
120. Musher J. I.//J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1159.
121. Moritz A. G., Sheppard N.//Mol. Phys. 1962. V. 5. P. 361.
122. Yamaguchi S., Okuda S., Nakagawa N.//Chem. Pharm. Bull. 1963. V. 11. P. 1465.
123. Castelano S., Lorenc J.//J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3552.
124. Reddy D., Goldstein J. H.//J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2644.
125. Schaefer T., Yonemoto T.//Can. J. Chem. 1964. V. 42. P. 2318.
126. Narasimhan P., Rogers M. T.//Ibid. 1959. V. 63. P. 1388.
127. Van Zijl W., Buchert H.//Z. Physik. Chem. (Frankfurt). 1963. B. 38. S. 47.
128. Homer J., Callaghan D.//J. Chem. Soc. A. 1968. V. 63. P. 1388.
129. Tori K., Kitahonoki K.//J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 87. P. 386.
130. Forsen S., Nariu T.//Tetrahedron Lett. 1964. V. 39. P. 2848.
131. Hahn R. C., Howard P. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 84. P. 3143.
132. Yamaguchi I.//Mol. Phys. 1963. V. 6. P. 106.
133. Pritchard J., Lauteburg P.//J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 2105.
134. Arbuzov B. A., Samitov Yu.//Tetrahedron Lett. 1963. P. 473.
135. McGlinched M. J., Burns R. C., Hojer R. et al.//Organometall. 1986. V. 5. P. 104.
136. Horrocks W. de W., Sipe III J. P., Sudnick D.//NMR shift reagents. N. Y.: Acad. Press, 1973. P. 53.
137. Абдуллин И. Р., Вульфсон С. Г., Казакова Э. Х. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 345.
138. Абдуллин И. Р., Вульфсон С. Г., Казакова Э. Х., Верецагин А. Н.//Там же. 1987. С. 1755.
139. Styles P. J.//Mol. Phys. 1968. V. 15. P. 405.
140. Ракитин Ю. В., Карапетян Ф. С. Магнитные свойства редкоземельных элементов. Деп. в ВИНТИ. 1985. № 2789-85.
141. Hup J., Wilson J., Laitly J.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1991.
142. Gayoso J., Ouameralli O.//Rev. roum. chim. 1981. V. 26. P. 1035.
143. Maouche B., Gayoso J., Ouameralli O.//Ibid. 1984. V. 29. P. 613.
144. Benson R., Norris C., Flygare W. H., Beak P.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 5591.
145. Schmalz T. G., Norris C., Flygare W. H.//Ibid. 1973. V. 95. P. 7961.
146. Lonsdale K.//Proc. Roy. Soc. 1937. V. A159. P. 149.
147. Le Fevre R. J. W., Murthy D. S. N.//Austral. J. Chem. 1966. V. 19. P. 1321.
148. Le Fevre R. J. W., Murthy D. S. N.//Ibid. 1972. V. 25. P. 1301.
149. Mirarchi D., Phillips L., Ritchie G. L. D.//Ibid. 1982. V. 35. P. 2335.

150. *Musher J. I.*//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 4081.
151. *Lazzeretti P., Zanassi R.*//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 100. P. 67.
152. *Davidson J. R., Burnham A. K., Siegal B. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 7394.
153. *Battaglia M. R., Ritchie G. L. D.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1977. P. 897.
154. *Calderbank K. E., Calvert R., Lukius P., Ritchie G. L. D.*//Austral. J. Chem. 1981. V. 34. P. 1835.
155. *Wiese J., Sutter D.*//Z. Naturforsch. 1980. B. A35. S. 712.
156. *Тимошева А. П., Вульфсон С. Г., Кушиниковский И. А., Верещагин А. Н.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2217.
157. *Fralnkel G., Kim J. P.*//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 88. P. 4203.
158. *Hofer O.*//Topics in stereochemistry. 1976. V. 9. P. 111.
159. *Слоним И. Я., Булай А. Х.*//Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 11.
160. *Воронов В. К.*//Там же. 1974. Т. 43. С. 3.
161. *Буткус Э. П., Каузяускас П. П.*//Журн. структ. химии. 1985. Т. 26. С. 145.
162. *Вульфсон С. Г., Дианова О. М., Верещагин А. Н.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 609.
163. *Battaglia M. R.*//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 54. P. 124.
164. *Cheng C. L., Murthy D. S. N., Ritchie G. L. D.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1972. V. 18. P. 1679.
165. *Ritchie G. L. D., Wrbanich J.*//J. Mol. Struct. 1982. V. 78. P. 279.
166. *Вульфсон С. Г., Тимошева А. П., Николаев В. Ф., Верещагин А. Н.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 938.
167. *Вульфсон С. Г., Дианова О. М., Верещагин А. Н.*//Там же. 1985. С. 1054.
168. *Верещагин А. Н., Вульфсон С. Г.*//Конформационный анализ элементоорганических соединений. М.: Наука, 1983. С. 6.
169. *Катаев В. Е., Вульфсон С. Г., Дианова О. М., Верещагин А. Н.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2014.
170. *Вульфсон С. Г., Дианова О. М., Катаев В. Е., Верещагин А. Н.*//Там же. 1987. С. 1312.
171. *Вульфсон С. Г., Дианова О. М., Катаев В. Е., Верещагин А. Н.*//Там же. 1987. С. 100.
172. *Вульфсон С. Г., Дианова О. М., Катаев В. Е., Верещагин А. Н.*//Там же. 1987. С. 2212.
173. *Утяганов Н. В.*//Республиканская научнопрактическая конференция молодых ученых «Физико-химические методы исследования в области химии, физики, биологии, медицины и народном хозяйстве». Казань, 1987. С. 6.
174. *Nikki K., Nakagawa N., Takeuchi Y.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. V. 48. P. 2902.
175. *Nikki K., Nakagawa N.*//Ibid. 1978. V. 51. P. 3267.
176. *Nikki K., Nakagawa N.*//Magn. Reson. 1985. V. 23. P. 432.
177. *Le Fevre R. J. W., Murthy D. S. N., Ritchie G. L. D.*//Austral. J. Chem. 1971. V. 24. P. 1177.

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР