

УДК 530.145 : 547.354.9

© 1991 г.

## СОПРЯЖЕНИЕ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Шорыгин П. П., Бурштейн К. Я.

Познание закономерностей и механизма взаимодействия активных центров сложных молекул имеет первостепенное значение для развития теоретической и прикладной органической химии, способствует более продуктивному использованию огромного экспериментального материала, облегчает прогнозы и поиски новых путей и вариантов синтеза, промышленной технологии и применений органических соединений, приводит к более полным представлениям об их функциях в химических, физических и физиологических процессах. Дан критический обзор работ в этой области; обращено внимание на возможности выделения разных форм взаимного влияния атомных групп, установления корреляций между разными показателями сопряжения и роли релятивистских эффектов, на характеристики систем сопряжения, включающих гетероатомы из разных групп периодической системы элементов, на изучение эволюций возбужденных молекул.

Библиография — 188 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	3
II. Связь между активными центрами сложной молекулы . . . . .	5
III. Замечания о механизме внутримолекулярного взаимодействия. Что такое индуктивный эффект? . . . . .	7
IV. Возможны ли корреляции между разными показателями сопряжения? . . . . .	13
V. Химические связи и атомные группы, включающие гетероатомы . . . . .	15
VI. π—π-Сопряжение . . . . .	17
VII. Разрывает ли метиленовый мостик цепь сопряжения? . . . . .	18
VIII. n—n- и σ—σ-Сопряжение . . . . .	21
IX. Донорно-акцепторное взаимодействие . . . . .	23
X. Донорно-акцепторное взаимодействие в системах с мостиковой группой Д—М—А . . . . .	28
XI. Сопряжение в молекулах аллильных соединений . . . . .	32
XII. Заключение . . . . .	40

## I. ВВЕДЕНИЕ

Свойства и параметры сложных молекул, построенных из однотипных атомных групп, в большинстве своем связаны со всей совокупностью этих групп; при наличии разнородных фрагментов намечается более или менее выраженная преимущественная связь с отдельными фрагментами (примеры: цветность соединений с каким-либо хромофорным центром; квазилокальные моды колебаний атомов; дипольный момент молекулы, содержащей сильно полярную группу). Привлечение математических методов делает возможным получение более детальной информации, например с переходом от частот нормальных колебаний атомов к силовым постоянным отдельных химических связей, приводит к данным о распределении электронной плотности по атомам, о междуатомных расстояниях, о структуре отдельных МО, имеющих отношение к изучаемым физическим или химическим процессам, и т. д.

Полученные непосредственно из эксперимента или путем расчетов более или менее «локальные» характеристики атомных групп или связей создают возможность сравнения однотипных групп в разных моле-

кулах. Небольшие вариации соответствующих параметров обычно относят к влиянию смежных и несмежных фрагментов молекулы. Познание закономерностей взаимного влияния атомных групп, с которым так или иначе связана специфика физических и химических свойств многоатомных (сложных) молекул, намного расширяет информацию, даваемую обычными структурными формулами, и является важнейшей проблемой теоретической органической химии. Следует, однако, заметить, что представление о взаимном влиянии основывается на сравнениях с выбранным исходным базисом, обычно — с совокупностью более простых молекул, имитирующих фрагменты сложной молекулы, или с классической структурной формулой. При значительном несоответствии реальных структур таким формулам выбор, так сказать, «начала координат» оказывается неоднозначным и условным. Сходные по характеру трудности и элементы произвола могут возникнуть и в других задачах, например при выборе системы независимых естественных координат при описании силового поля (в особенности в циклических молекулах).

Для расширения и углубления наших знаний в рассматриваемой области привлекаются константы и функции, характеризующие реакционную способность (константы Хамметта, Тафта и др.), термохимические свойства, геометрическую и электронную структуру, системы уровней электронного возбуждения, силовое поле в деформированных молекулах, оптические и магнитные свойства, разные формы релаксации, биологическую активность. Все более активно используются расчетные квантовохимические методы, с помощью которых удается охарактеризовать координаты химических реакций и переходные состояния, построить пространственные диаграммы электронной плотности, рассчитать (и, если нужно, прогнозировать) спектры соединений легких и тяжелых элементов, в том числе электронные спектры поглощения, с идентификацией валентных и ридберговых переходов, сделать отнесение линий (полос) в спектрах и таким образом придать им значительно большую информативность [1—4], оценить вклад релятивистских эффектов [5, 6]. Последние имеют большое значение для химических и физических свойств молекул, включающих атомы тяжелых элементов; достаточно сказать, что их вклад в энергию химической связи в некоторых случаях достигает 50%.

За последний период разработаны пути продуктивного использования новых физических методов исследования строения молекул. Улучшена техника электрон-трансмиссионной спектроскопии [7, 8], использование синхротрснного излучения сделало более доступными спектры поглощения в зоне 1000—2000 Å, намного расширены технические возможности спектроскопии резонансного КР (распространение практически на все классы органических соединений за счет использования возбуждения вплоть до 1400 Å, приближение времени регистрации к фемтосекундному диапазону, получение спектров микрообъектов, например одной бактерии; выдающимся достижением стала регистрация преобразования света одиночным атомом или молекулой). Привлекаются данные ядерного квадрупольного резонанса, бинарной ( $e$ ,  $2e$ ) спектроскопии, методы иелинейной оптики. Стало реальным получение с помощью сканирующего туннельного микроскопа изображений отдельных молекул. Новые горизонты открывает использование световых импульсов с продолжительностью, измеряемой фемтосекундами ( $10^{-14}$ — $10^{-15}$  с); при этом становится доступной характеристика химического превращения молекулы в детальной временной развертке, эвентуально отражающей эволюции переходного состояния и возможные быстрые осцилляции системы в пределах времени когерентности («фемтохимия» [9], «векторная динамика» реакции [10], попытки анализа процесса фот-

диссоциации молекулы на основе рассмотрения динамики волновых пакетов [11]).

Экспериментальные и теоретические исследования многочисленных органических соединений продемонстрировали сложность всей картины внутримолекулярных взаимодействий. Здесь достаточно обратить внимание на многообразие: 1) типов чередования химических связей и гетероатомов в цепи, 2) пространственных форм сопряженных  $\pi$ -систем (квазилинейные системы — полиены; двухмерные — полиацены, полиены; трехмерные, в том числе сферические, — футбольен), 3) каналов связей между разными степенями свободы, 4) степени устойчивости (стабильные, бистабильные, мультистабильные, динамические, неустойчивые, нежесткие, гипотетические системы), 5) вариантов квантовых состояний молекулы.

Стремление сделать огромный, почти необозримый накопленный материал более доступным для практического использования привело к многочисленным попыткам установления сколько-нибудь простых корреляций с одной стороны, между разными свойствами молекулы, с другой стороны — в рядах сходных по строению соединений (см., например, [12, 13]). Предложенные соотношения с эмпирически подобранными постоянными далеко не универсальны и имеют ограниченную познавательную ценность; тем не менее многие из них практически весьма полезны.

Взаимодействие между активными центрами сложной молекулы<sup>1</sup> так или иначе отражается на энергии и структуре MO, благоприятствуя их делокализации, отражается на порядках химических связей и межатомных расстояниях (в большинстве случаев способствуя некоторому сглаживанию альтернирования), на распределении электронной плотности, на энергии электронного и колебательного возбуждения, а также на возможностях эволюции состояния системы. Эти особенности могут сильно видоизменяться при воздействии внешнего поля, в результате ассоциации и сольватации.

В дальнейшем тексте будут освещены некоторые проблемы сопряжения и, в более широком смысле, связи между активными центрами (см. гл. II—IV, а также [14, 15]). При этом не будут обходиться стороной спорные вопросы, ограниченность используемых моделей и разноречия в оценках взаимного влияния атомных групп.

## II. СВЯЗЬ МЕЖДУ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ СЛОЖНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Распределение электронной плотности (а в других задачах распределение энергии возбуждения) в многоатомной молекуле, например в молекуле, включающей простую систему  $\pi$ — $\pi$ -сопряжения, в принципе может быть зафиксировано как характеристика «стационарного состояния». Однако в случае молекул, комплексов или ионов, включающих слабо связанные активные центры, например систему сопряжения типа  $\pi$ — $\sigma$ — $\pi$ , не исключается практическая возможность регистрации эволюций состояния отдельных центров, например осцилляций электронной плотности или биений заселенности орбиталей фрагментов, если период колебаний  $> 10^{-14}$  с [9, 16] (см. гл. III). Осуществляется ли слабая или сильная связь между подсистемами, зависит от строения молекулы; основная тенденция заключается в ослаблении взаимодействия по мере увеличения расстояния между центрами  $R$  и увеличения числа промежуточных звеньев.

<sup>1</sup> В зависимости от способа воздействия на молекулу активной зоной или реакционным центром могут оказаться разные фрагменты. Поэтому термин «активный центр», как обозначение более или менее локальной подсистемы, имеет условное значение; при оптических исследованиях обычно подразумевается хромофорная группа.

Соединения с очень слабой, но устойчивой связью между активными центрами, включающей системы сопряжения типа  $\pi-\sigma-\pi$  или другие, представляют исключительный интерес в связи с проблемами биофизики и с функциями биологических систем. С другой стороны, здесь открываются принципиально новые возможности использования молекул в качестве систем с поддающимися воспроизведению, регулированию и контролю изменениями состояния атомных групп во времени. В настоящее время изучение этих проблем приобретает все большее значение. Ведутся активные поиски новых молекулярных структур, которые делают возможным использование одной молекулы для выполнения функции определенного элемента или блока в микропроцессорной («субмикропроцессорной») технике — функции памяти, логики, усиления сигналов и т. д. [17—19]; таким путем, в принципе, может быть достигнута исключительно высокая «плотность упаковки» и намного повышенено быстродействие.

Полисопряженные  $\pi-\pi$ -системы с достаточно сильной связью между подсистемами стоят ближе к другому крайнему случаю и вызывают особый интерес как возможная основа для получения органических полупроводников, сверхпроводников и материалов, в которых могут быть сформированы мигрирующие зоны возбуждения разных типов, описываемые как волнистые пакеты. Они пригодны для решения некоторых технических задач, в том числе для создания систем преобразования информации.

Пожалуй, не будет большим преувеличением сказать, что к системам промежуточного характера относится большинство остальных органических соединений. На примерах таких соединений можно увидеть все многообразие каналов связей между активными центрами и изучить механизмы их функционирования.

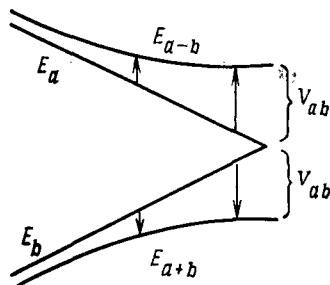
Связь между электронными оболочками смежных или близко расположенных атомных групп в рамках представлений о *стационарных* состояниях может быть в достаточно удобной форме охарактеризована: у несимметричных молекул — по степени делокализации MO, формирующихся из орбиталей фрагментов, и сдвигам их на шкале энергии; у симметричных молекул — по величине расщепления MO, достигающего нередко 2—4 эВ. В любом случае имеет смысл определить матричные элементы оператора  $V$  энергии возмущения, связанной с взаимодействием между орбиталями  $a$  и  $b$ ,  $V_{ab} = \langle \varphi_a | V | \varphi_b \rangle$ , где  $\varphi$  — электронные волновые функции. Однако эти матричные элементы сами по себе не могут служить характеристикой ни степени смешивания орбиталей фрагментов (ср. [20]), ни сдвига MO по шкале энергии ( $\Delta E$ ), поскольку необходимы еще данные об энергетической щели  $\Delta E_0$  между исходными орбиталями. Мы не говорим уже о том, что в большинстве случаев нельзя обойтись «двууровневым» приближением и сведениями только об одном элементе матрицы  $\|V_{ab}\|$ ; однако в тех случаях, когда это возможно, достаточно простого соотношения ([21] и др.):

$$\Delta E = 0,5 [V^2_{ab} + \Delta E_0^2 - \Delta E_0].$$

Графическое отображение этого соотношения дано на рис. 1.

Наряду со значениями энергии MO можно использовать и совокупность потенциалов ионизации. Различие между этими двумя вариантами в большинстве случаев невелико и определяется вкладом адаптации молекулы к новым условиям, которые создаются в результате отрыва электрона. Последний осуществляется очень быстро, примерно за  $10^{-15}$  с, а последующая перестройка молекулы более медленно, причем в принципе не исключаются макроскопические масштабы времени (пол-

Рис. 1. Сдвиги орбиталей  $a$  и  $b$  на шкале энергии, вызванные взаимодействием и формированием орбиталей смешанного типа, при различном исходном расщеплении ( $E_a - E_b$ ), но при неизменном значении  $V_{ab}$ ; вертикальные стрелки определяют сдвиги для двух произвольно выбранных значений  $E_a - E_b$



ная релаксация после осуществления химической реакции также занимает довольно значительное время). При описании сложных систем и процессов, которым соответствуют незначительные изменения электронной плотности, удобнее исходить из сведений об энергии MO; в противном случае, например при изучении ионизации, лучше обратиться к потенциалам ионизации и значениям сродства к электрону (или к данным расчетов MC с параметризацией, подобранный по фотоэлектронным спектрам [20]). Для противопоставления этих вариантов, однако, нет оснований; они скорее дополняют друг друга.

Если речь идет о связи между удаленными активными центрами молекулы, использовать упомянутые критерии уже не удается; в самом деле, расщепление MO по энергии, составляющее менее 0,1 эВ, практически не поддается наблюдению. Однако в этих условиях еще не исключается возможность полной делокализации MO. С другой стороны, среди проявлений сопряжения в различных свойствах молекул, в том числе в реакционной способности, могут быть гораздо более чувствительные к взаимодействию и тогда даже небольшие различия в структуре интерфейса могут оказаться практически важными. Можно в качестве примера сослаться на опыты [22], в которых показано, как увеличение числа звеньев в промежуточной полиметиленовой цепи от 6 до 8 резко изменяло направление химической реакции.

Что касается связи между колебаниями атомов в рассматриваемых подсистемах, то сна проявляется в формировании делокализованных мод и у симметричных молекул при отсутствии помех легко обнаруживается по расщеплению частот, которое связано, грубо говоря, с жесткостью всей промежуточной подсистемы. Делокализация колебательных мод не имеет прямого отношения к делокализации MO и к сопряжению, что, к сожалению, не всегда осознается (см., например, [23]); однако вклад недиагональных силовых коэффициентов имеет отношение к электронным взаимодействиям между разными химическими связями, проявляющимся в процессе колебания атомов [24].

### III. ЗАМЕЧАНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ЧТО ТАКОЕ ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ?

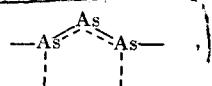
Целесообразность выделения разных типов «электронных эффектов» (сопряжения, индуктивного эффекта, стерических затруднений и др.) и самого представления о сущности их в целом расценивается в литературе по-разному; отмечалось, что речь идет не о физических явлениях, а о переходе при описании электронного строения молекулы от нулевого к более высоким приближениям. Однако не следует вдаваться в крайности: изменение условий внутримолекулярного взаимодействия и появление определенной специфики в свойствах, например, за счет перехода от неплоских к плоским диеновым системам, вполне реально. Избегая мало уместных, но нередко практикующихся ссылок на «делокализацию электронов» [25—28], можно тем не менее говорить о делокализации

кализованных МО сопряженных систем. Наличие таких МО может так или иначе сказываться на данных эксперимента (см., однако, замечания в [29], а также [30, 31]). Говоря о сопряжении, мы имеем в виду совокупность его проявлений в разных свойствах молекул, в основе которой лежит перекрывание и смешивание орбиталей взаимодействующих фрагментов с сопутствующим изменением энергии орбиталей [32]. С сопряжением в той или иной мере связаны отклонения от простой аддитивной схемы, определяющей свойство сложной молекулы суммой вкладов ее фрагментов. Однако специфика изучаемого свойства или параметра имеет при этом первостепенное значение и вопросы о том, имеет ли место «неаддитивность» и чем она порождается, для каждого из свойств должна решаться отдельно (см. гл. IV).

В числе возможных проявлений сопряжения в цепочках с альтернированием порядков химических связей, например в полиенах и в полининах, следует назвать более или менее выраженное сглаживание различий в порядках, длине и жесткости чередующихся связей (его нередко называют «делокализацией связей», что по существу равнозначно «делокализации валентных штрихов»). Новыми интересными примерами могут служить совокупности молекул дистибина, диарсина и некоторых других [33, 34]. В этих случаях расположение  $\sigma$ -связей Z—Z некоторого числа одинаковых молекул на одной прямой благоприятствует формированию делокализованных орбиталей, включающих всю цепочку гетероатомов, или, можно сказать, «сопряжению  $\sigma$ -связей смежных молекул». Молекулы дифосфина,  $\text{H}_2\text{P}—\text{P}\text{H}_2$ , в таких условиях практически не взаимодействуют друг с другом (символ:  $\text{P}—\text{P} \text{P}—\text{P} \text{P}—\text{P}$ ). У диарсина отмечается очень слабое взаимодействие с незначительным сглаживанием альтернирования связей (...As—As...As—As...); молекулы практически сохраняют свою индивидуальность, хотя, строго говоря, для описания всей цепи необходимо использовать делокализованные орбитали. Связи между молекулами дистибина более выражены; обращает на себя внимание большой батохромный сдвиг полос поглощения, который исчезает при потере упорядоченности расположения молекул, т. е. при разрушении цепи сопряжения.

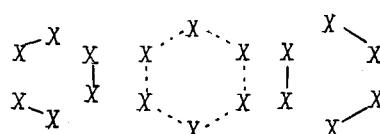
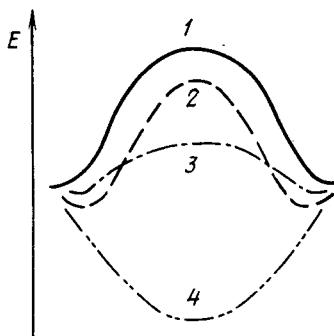
При значительном сходстве в проявлениях сопряжения в дистибинах и полининах формы связи *между фрагментами* этих структур сильно различаются: в первом случае главную роль играет перекрывание  $p_x$ -орбиталей Sb, ориентированных вдоль цепи, а во втором случае — перекрывание орбиталей  $p_y$  и  $p_z$ , ориентированных перпендикулярно цепи. В первом случае отсутствует жесткий  $\sigma$ -остов, обеспечивающий стабильность геометрии и целостность системы.

Почти полное выравнивание связей между гетероатомами отмечено у дигаллиевых (...Bi...Bi...Bi...Bi...) [34]. Симметричная система, подобная  $\pi$ -аллильной, описана в [35].



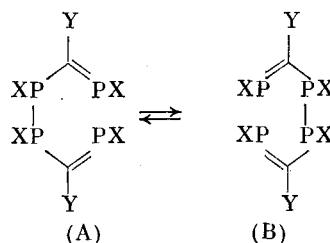
По мнению авторов [31], выравнивание связей углерод — углерод в бензоле обусловлено  $\sigma$ -остовом, а  $\pi$ -подсистема скорее противодействует ему, причем  $\pi$ -делокализация рассматривается лишь как сопутствующее обстоятельство. Обсуждение не убедительно, но сопоставление 6-членных систем  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{X}_6$  очень уместно. Согласно расчетам [31], в системе  $\text{H}_6$  резонансная энергия недостаточна для того, чтобы компенсировать затраты на деформацию связей и перевести три молекулы  $\text{H}_2$  в делокализованную форму  $\text{H}_6$ , но в системах  $\text{Li}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  она вполне достаточна (см. рис. 2, кривые 1 и 4).

Рис. 2. Энергия циклических систем  $X_6$ . Крайние точки кривых справа и слева соответствуют совокупностям трех молекул  $X_2$  (симметрия  $D_{3h}$ ); в середине — системы, в которых все 6 связей  $X-X$  одинаковы (симметрия  $D_{6h}$ ). Система  $H_6$  соответствует кривой 1 [31], молекула бензола — кривой 4 [31], молекулы со слабо выраженным сглаживанием альтернирования связей — кривой 2, пример структурно-модулированной (динамической) системы — кривой 3



Сглаживание альтернирования связей в цепи и некоторые другие аспекты сопряжения нередко описывают [36] с помощью комбинаций резонансных структур (каждой из которых без должных оснований [37] приписывают смысл решения уравнения Шредингера); использование для этих целей символики валентных штрихов не оправдано, так как речь идет об отображении волновых функций, а не их квадратов. Резонансные структуры сами по себе не дают представления об энергии сопряжения (и вообще о том, уместны предлагаемые структуры или нет), о тех свойствах молекул, которые связаны с делокализованными МО, об основных признаках сопряжения в цепочках  $\sigma$ -связей, для которых имеют значение внутриатомные обменные интегралы, и т. д.; при этом традиционное описание электронного строения сопряженных систем, например амидов, мало удовлетворительно (см. гл. VI, IX, X), а при более полном описании теряется компактность (так, для описания одного из упомянутых в гл. I соединений требуется представление более 12 000 «Кекуле-структур»). Во всяком случае, сведения о совокупности МО создают гораздо большие возможности.

Среди молекулярных систем с различной формой потенциала — в том числе с двумя или несколькими минимумами потенциальной энергии — можно легко найти примеры высокой устойчивости *одной* формы; систем, легко претерпевающих изомеризацию (перегруппировку); структурно-модулированных (динамических) быстро осциллирующих систем и, наконец, «мезомерных», главные особенности которых приписываются «осцилляциям» уже нет оснований. Интересный пример [38] структурно-модулированной (динамической) системы отображается схемой



При быстрой осцилляции  $(A) \rightleftharpoons (B)$  и относительно большом времени регистрации ( $\tau_{per}$ ) мы сможем наблюдать в значительной степени выровненный 6-членный цикл и при отсутствии другой информации

предположительно описать систему двумя резонансными структурами типа (А) и (В), в некотором смысле похожими на структуры Кекуле. Однако при малом  $\tau_{\text{пер}}$  могут оказаться наблюдаемыми структуры или (А) или (В), что означает некоторое сходство с системами, отображенными на рис. 2 кривой 3.

Разделение упомянутых в начале главы разных форм внутримолекулярного взаимодействия довольно проблематично. Эти формы взаимозависимы и простое суммирование их вкладов соответствует довольно грубому приближению. Так, выделение вклада индуктивного эффекта в определяемые из опыта константы заместителей Хаммета по существу означает переход от реальности к некоторой форме условности. Такой переход оправдывается, если он в какой-то степени облегчает предсказание (в принципе наблюдаемых) величин; однако успехи такого рода довольно скромны. Дело усложняется множественностью вариантов истолкования самого понятия «индуктивный эффект». В [39] этот эффект рассматривается как конкуренция примыкающих к атому акцепторов-лигандов, в других работах [15, 40–44] — как влияние полярной группы на  $\sigma$ -остов молекулы, как результат изменения гибридизации АО или участия вакантных орбиталей и т. д. Некоторые авторы вычисляют раздельно вклады воздействия поля полярной группы и индуктивного эффекта, другие считают, что последний как раз и заключается в воздействии поля; использование этого понятия для объяснения полярности двухатомных молекул также не было исключено. Столь значительные разноречия создают неудобства, но могут послужить и почвой для юмора.

В большинстве работ под термином «индуктивный эффект» подразумевают поляризацию фрагмента молекулы, вызванную статическим полем избыточных (+) или (–) зарядов на атомах других фрагментов, не включающую перераспределение электронной плотности между связями [45] (ср. [15]); последнее обычно относят к донорно-акцепторному взаимодействию, как к одному из аспектов сопряжения с участием вакантных орбиталей акцептора. Поскольку на самом деле электронные системы, приписываемые отдельным химическим связям, не автономны, противопоставление представлений о перераспределении электронной плотности в пределах связей и между связями не имеет физических оснований (см. гл. XI). Само выделение фрагментов и соответствующих частей электронного облака (так же как и «электрооптических параметров» химических связей) довольно произвольно. Таким образом, разграничение сопряжения и индуктивного эффекта неоднозначно и возможности его не следует переоценивать. Не случайно оценки их относительной роли, основанные на использовании разных критериев или схем, сильно расходятся. Так, для нитробензола вклад индуктивного эффекта в заключениях [21, 46–48] варьировал от 0 до 100%!

Выделение индуктивного эффекта представляло известный интерес как путь для оценок электронной плотности по виду структурной формулы. Такие оценки сколько-нибудь соответствуют действительности у некоторых простых молекул, включающих сильно полярную связь, таких как  $\text{AlkF}$ ,  $\text{AlkLi}$ , но и в этом случае участие атомов водорода и специфика декартовых компонент поляризуемости усложняют картину. Во всяком случае, модель с точечными зарядами на атомах и перераспределением зарядов «вдоль химических связей» [49] явно недостаточна. Что касается квантовохимических расчетов (см., например, [50, 51]), то они дают более полные сведения, но также далеко не свободны от влияния субъективных факторов, связанных с выбором способа разграничения. В этих условиях для решения большинства задач вполне уместен расчет результирующей электронной плотности по атомам без раз-

деления вкладов индуктивного эффекта и сопряжения. Не придавая большого значения полученным разными путями раздельным численным оценкам этих вкладов [21, 44, 52] (они нередко приводились с 4 значащими цифрами), можно, однако, считать качественные сопоставления их полезными, тем более, что по конформационной зависимости они могут резко различаться (для сопряжения имеет значение ориентация определенных орбиталей, для индуктивного эффекта — ориентация диполя). Однако, судя по оценкам [52], неаддитивность влияния рассматриваемых эффектов может играть доминирующую роль; если это так, то вся схема разграничения не оправдывает себя.

По некоторым экспериментальным и расчетным квантовохимическим данным [45, 50—52] влияние индуктивного эффекта должно быстро убывать вдоль цепи  $\sigma$ -связей С—С и медленнее — вдоль цепи  $\pi$ -связей. Считается, что влияние сопряжения убывает медленнее (см. примеры в гл. X). Однако не следует говорить о сопряжении «вообще» — разные стороны его (разные проявления) реагируют по-разному; так, один из главных аспектов — делокализация МО, описывающих два одинаковых активных центра в симметричной молекуле, при увеличении числа промежуточных звеньев совсем не ослабляется, но чувствительность ее к нарушениям симметрии молекулы повышается, а энергия сопряжения, напротив, быстро уменьшается. Примеры больших различий коэффициентов передачи влияния на разные показатели, относящиеся к группе СНО, можно найти в работе [52].

При дальнейшей детализации механизма взаимного влияния атомных групп рассматривались вклады разных каналов взаимодействия — через промежуточные атомы или химические связи и через пространство [53]. Смешивание электронных волновых функций указанных групп и формирование делокализованных МО возможно за счет участия орбиталей промежуточных связей (примером может служить  $n, n$ -сопряжение за счет небольшого участия  $\sigma$ -орбитали N—N в *транс*-конформере гидразина) или некоторых из АО промежуточных атомов (не обязательно тех АО, которые формируют химические связи, соединяющие активные центры). Другой канал определяется непосредственным перекрыванием орбиталей активных центров через пространство (например, перекрыванием двух  $\pi$ -орбиталей в норборнадиене или  $n$ -орбиталей в *цикло*-гидразине [54—56]). Само собой разумеется, что различные формы сочетания этих каналов (способствующего усилию или, напротив, ослаблению и даже исчезновению наблюдаемых признаков взаимодействия) отнюдь не исключаются (см. гл. XI).

Взаимодействие между атомами или атомными группами сложной молекулы через пространство (TS), в зависимости от того, насколько оно значительно и какова заселенность перекрывания их орбиталей, может рассматриваться как малосущественное дополнение к тому, что дает классическая структурная формула, как очень слабая химическая связь или как более важный аспект электронного строения, заслуживающий отражения в структурной формуле. Взаимодействию через пространство благоприятствует диффузность АО [57]; с увеличением дистанции между центрами оно спадает быстрее, чем взаимодействие через промежуточную подсистему. Мы сталкиваемся с ним при изучении подходящих конформеров нежестких молекул, а также циклических жестких структур, в которых пространственно сближены активные центры (см. гл. VII, VIII, X, XI).

В связи с этим приобретают большой интерес проблемы связи между активными центрами близко расположенных молекул [50, 58]. Согласно расчетам [59] введение посторонних молекул в промежуточную зону пространства между двумя исходными молекулами (при фиксиро-

ванном расстоянии  $R$  между ними) способствует смешиванию, т. е. делокализации орбиталей в пределах всей системы. Можно добавить, что скорость переноса электрона между активными центрами молекулы понижается с ростом  $R$  при удлинении промежуточной цепи медленнее, чем скорость переноса между двумя отдельными молекулами [60—62].

Вопрос о том, по какому каналу передается влияние индуктивного эффекта (см. [45]), рассматривался как дилемма с противопоставлением двух вариантов (целенаправленно перефразируя — влияния «через химические связи, образованные промежуточными атомами» или «через пространство, в котором расположены эти атомы»). Однако реально в той или иной части промежуточного пространства или вблизи него почти всегда оказываются атомы мостиковой группы, боковых цепей, сольватной оболочки и т. д. Так или иначе они влияют на напряженность действующего на объект поля. При этом наличие непрерывной цепи промежуточных химических связей оказывается на «плотности упаковки», но само по себе не является решающей или необходимой стороной дела; можно, между прочим, заметить, что поляризуемость молекулы бутана мало отличается от поляризуемости двух молекул этана и хорошо описывается суммой атомных инкрементов или, так же хорошо, суммой связевых инкрементов. В этих условиях второй вариант (из числа приведенных выше в скобках) представляется менее конкретным, но более корректным, он не связан с ограничениями, которые свойственны простой форме ЛКСО (линейных комбинаций связевых орбиталей), и с ограничениями реально существующего многообразия структур (случаев).

В практических исследованиях при оценке действующего поля промежуточная подсистема («черный ящик») характеризовалась диэлектрической постоянной  $\epsilon_{\text{эф}}$ ; в разных работах [41, 43, 45, 63] выбирались значения  $\epsilon_{\text{эф}}$  в пределах от 1 до  $\infty$  (!). Произвол в оценках  $\epsilon_{\text{эф}}$ , конечно, обесценивал результаты и делал очевидной целесообразность перехода от макроскопических к «микроскопическим» характеристикам и расчетам на уровне ЛКАО. Мы не говорим уже о недопустимости использования ([41] и многие другие работы) обычной формулы, определяющей кулоновское взаимодействие между зарядами, *погруженными* в среду, для модели с «промежуточной» средой (когда не исключена возможность усиления действующего поля!).

Мостиковая группа в некоторой степени определяет пространственное расположение активных центров и может наряду с этим участвовать в формировании делокализованных МО; от ее структуры зависят степень связи между подсистемами и возможности эволюций их состояния (скорость переноса энергии или электронной плотности<sup>2</sup>, скорость и даже направление химической реакции).

Возможность внутримолекулярного переноса энергии связана с перекрыванием областей спектра излучения эмиттера (возбужденной хромофорной группы) и спектра поглощения рецептора. При этом вклад дипольного механизма Форстера падает пропорционально  $R^{-6}$  и может проявляться при довольно значительных дистанциях  $R$  между  $\pi$ -подсистемами (10—50 Å и более). Скорость переноса энергии по обменному механизму Декстера, связанному с перекрыванием волновых функций подсистем, падает по экспоненте и при  $R > 6$  Å становится незначительной; однако участие  $\sigma$ -связей промежуточной (например, полиметиленовой) цепи в системе  $\pi$ — $\sigma$ — $\pi$  может, согласно [59, 60, 62], изменить ситуацию и усилить роль обменного механизма. При этом скорость пере-

<sup>2</sup> Имеется в виду скорость изменения вероятности регистрации переноса, а не характеристика временной развертки процесса.

носа энергии  $K_{\text{ен}}(R)$  ослабляется с ростом  $R$  быстрее, чем скорость переноса электрона<sup>3</sup>  $K_{\text{ел}}(R)$ ; в ряду исследованных в [60—62] соединений с системами  $\pi_1$ — $\sigma$ — $\pi_2$  с разным числом промежуточных звеньев  $K_{\text{ен}}(R)$  пропорциональна  $K_{\text{ел}}^2(R)$ , а  $K_{\text{ел}} = 2,5 \cdot 10^{15} \cdot e^{-m}$ , где  $m$  — число  $\sigma$ -связей С—С в промежуточной цепи. Передача энергии по цепи receptor — polienовая подсистема — эмиттер рассмотрена в [14], а механизм передачи энергии за счет обмена виртуальными фотонами (который описывается недиагональными элементами матрицы затухания) в [64].

Мы ограничились краткими замечаниями об основных типах внутримолекулярного взаимодействия атомных групп. При нечеткости разграничения даже этих главных форм не представлялось необходимым (несмотря на внушительную терминологию) рассматривать многочисленные варианты — гомогиперконъюгацию, супрааннулярный, индукто-электромерный и другие эффекты [56].

#### IV. ВОЗМОЖНЫ ЛИ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ РАЗНЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ СОПРЯЖЕНИЯ?

Совокупность проявлений сопряжения в разных свойствах молекул включает многочисленные и разнородные показатели и, естественно, не может быть охарактеризована какой-либо одной цифрой (если не постулировать, вопреки фактам, существование однозначных корреляций между всеми изучаемыми свойствами). Упомянутые показатели определяются отнюдь не одинаковыми факторами. Так, например, делокализации орбиталей и сопутствующим явлениям благоприятствует *сходство* в расположении орбиталей фрагментов на шкале энергии, а перераспределению электронной плотности благоприятствуют *различия* между последними.

Можно сослаться на примеры сложных молекул, у которых отклонения от аддитивности в одних свойствах явно выражены, а в других — отсутствуют, а также на системы, у которых наблюдается обратная картина. Не менее поучительны примеры соединений, подобных бензамиду, в котором ансамблью большой дипольный момент связан с сопряжением карбонильной группы преимущественно с одной подсистемой ( $\text{NH}_2$ ), а длинноволновое УФ-поглощение — с сопряжением ее с другой подсистемой (Ph). Далее, из данных эксперимента видно, что в ароматических соединениях  $\pi$ -доноры и  $\pi$ -акцепторы влияют на электронную плотность в бензольном кольце, на реакционную способность, характеризуемую константами Хамметта  $\sigma_{\text{пара}}$ , и также на потенциалы ионизации  $P_i$  в противоположных направлениях, но на ряд оптических свойств [65] (положение бензольных УФ-полос поглощения, электронную поляризуемость, интенсивность ряда линий КР) и на некоторые параметры геометрии молекулы — в одинаковом направлении. Еще один аспект можно отметить примером соединения I— $\Phi$ — $\text{NO}_2$ , где иод является  $\pi$ -донором и влияет на оптические свойства подобно другим  $\pi$ -донорам, но на частоту нитрогруппы  $\omega(\text{NO}_2)$  (а в *n*-иодбензойной кислоте — на константу диссоциации) влияет скорее как акцептор<sup>4</sup> (см. также гл. VII, IX и X).

<sup>3</sup> Процессы передачи энергии и электронной плотности, которые можно рассматривать как переходы между квазивырожденными состояниями всей системы, вообще говоря, не следует противопоставлять. В зависимости от структуры орбиталей подсистем и их начального состояния эти процессы могут резко различаться или иметь смешанный характер; тут уместно напомнить об электронных переходах с «переносом заряда» или с «элементами переноса заряда».

<sup>4</sup> Здесь и далее использованы обозначения: R — метильная, Vy — винильная, All — аллильная группы;  $\Phi$  — пара-фениленовый фрагмент; II — система  $\pi$ -связей, M — мостиковая группа.

Практически мы имеем исключительно широкий круг вариантов и сложную картину взаимосвязей между подсистемами и связей между разными проявлениями неаддитивности. Однако эти взаимосвязи поддаются анализу и находят достаточное объяснение при изучении модификации МО, вызванной влиянием заместителей, в частности — их деликализации, изменения энергии и участия в перераспределении электронной плотности.

Различие во влиянии внутримолекулярного взаимодействия на разные свойства молекул нередко приводило к разноречивым выводам, а в некоторых работах служило поводом для заключений о пригодности или непригодности тех или иных показателей для количественных оценок сопряжения; в основе таких заключений лежал субъективный выбор критерия, который принимался за эталон или за «меру эффекта сопряжения» (а по [23] — за «процент резонанса»!). В связи с этим можно сказать, что большинство показателей связано с реакцией (откликом) молекулы на внешние воздействия и характеризует возможность или вероятность того или иного превращения или перехода в новое состояние, происходящего, например, в результате химической реакции или в результате осуществления самой процедуры измерения. При этом конечное состояние молекулы специфично для наблюдаемого процесса и, возможно, для режима его осуществления. Корреляции между параметрами, характеризующими переходы в разнородные конечные состояния, означали бы и корреляции между последними, что представляется скорее случайностью, чем правилом.

Тем не менее все же удается выделить некоторые группы показателей, которые в большей или меньшей степени связаны между собой. Так, например, связь между некоторыми оптическими свойствами молекул устанавливается на основе известных физических законов и вполне объяснима. Но даже в этом случае картина не проста. Она определяется участием большого числа уровней электронного возбуждения молекулы. При этом в статическую поляризацию молекулы вносят вклад как низколежащие, так и высоколежащие уровни возбуждения, включая те, которые определяют спектр поглощения в области 500—1000 Å. Для показателя преломления видимого света несколько большее значение имеет длинноволновая часть спектра поглощения, включающая ближнюю УФ-зону (2000—4000 Å); для дисперсии показателя преломления и тем более для интенсивности линий КР (в особенности для обертонаов) наиболее длинноволновая зона или полоса интенсивного поглощения имеет большое или даже решающее значение [66].

Некоторые шансы на успех в поисках корреляций имеются при рассмотрении разных свойств в каком-либо определенном электронном состоянии молекулы, например в основном (невозбужденном). Однако наибольший интерес представляют корреляции с реакционной способностью, которая существенно зависит от наличия сопряжения и его влияния на энергию системы в переходном и в конечном состояниях. В литературе неоднократно обращались к вопросу — каковы взаимосвязи между набором констант  $\sigma_{\text{пара}}$  заместителей X и физико-химическими характеристиками соединений Y—Ф—X, например  $R_2N—\Phi—X$ ? Но вопрос в такой форме ставить некорректно. Более логично спросить, каковы корреляции между (далеко не идентичными) наборами констант  $\sigma$ , получаемыми из соответствующих видов исходных данных; еще более уместно выяснить, какие соотношения существуют между разными видами самих исходных данных (например, между константами основности и спектрами).

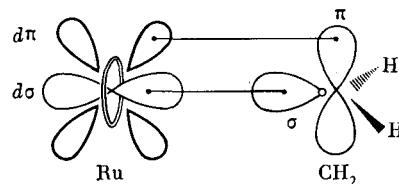
Установление некоторых соотношений такого рода было весьма полезным, но все же мы стоим перед сложной совокупностью показателей

сопряжения. Какой из них целесообразно принять во внимание или поставить во главу угла, зависит от целей, поставленных исследователем, и, может быть, от приемов его мышления.

## V. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И АТОМНЫЕ ГРУППЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ГЕТЕРОАТОМЫ

Прежде чем обратиться к сложным системам, отметим некоторые особенности химических связей и атомных групп, включающих гетероатом  $Z$ , которые могут в разных сочетаниях составлять сложные структуры и системы сопряжения. Сопоставление значений энергии разрыва химических связей  $Z-Z$ , а также связей  $Z-C$ ,  $Z=C$  и  $Z=Z$ , образуемых разными атомами  $Z$ , показывает, что энергия, как правило, понижается при переходе к связям с более тяжелыми элементами (за счет уменьшения интегралов перекрывания более диффузных АО) и в большинстве случаев — при уменьшении атомного номера атома  $Z$  в пределах периода. Это в особенности относится к  $\pi$ -компоненте двойных связей. Так, согласно расчетам [67] энергия связи  $C=Al$  в 2 раза ниже, чем связи  $C=B$ , а энергия  $\pi$ -компоненты ( $E_\pi$ ) соответственно в 5 раз ниже; по словам авторов, величина  $E_\pi$  связей  $C=Z$  быстро падает по мере уменьшения электроотрицательности  $Z$ . По расчетам [68] в ряду  $C=C$ ,  $C=Si$ ,  $C=Ge$ ,  $C=Sn$  она составляет 65, 35, 31 и 20 ккал/моль; оценки для связи углерод — хром дают величину менее 5 ккал/моль, так что использовать при этом символику двойной связи уже не обязательно. Полная ( $E_\pi + E_\sigma$ ) энергия двойных связей  $C=Z$  убывает при вариациях  $Z$  в ряду  $0 \gg N > C > B \gg S > P \gg Ru, Al$  [67—70].

Существенно, что двойные связи, образованные с участием атомов  $Z$  разных элементов, далеко не единообразны по своей природе. Так, например, если связь  $C=Ti$  вполне удовлетворительно описывается двумя локализованными эквивалентными орбиталами (со значительным участием  $3d$  АО  $Ti$ ), то связь  $C=Mn$  представляется совокупностью очень различных вкладов  $\sigma$ - и  $\pi$ -компонент, притом с очень слабой и резко асимметричной по вкладам АО атомов  $Mn$  и  $C$   $\pi$ -компонентой [69]. По расчетам [70] в системе  $\begin{array}{c} > \\ Ru=C \\ < \end{array}$  связь ковалентна и осуществляется за счет  $4d$  АО  $Ru$ ,



причем фрагменты должны лежать не так, как у этилена, а во взаимно перпендикулярных плоскостях. Связь  $Sn=Sn$ , судя по аргументам в [71], может рассматриваться скорее как обоюдно-дативная; в каждом из двух вкладов в нее участвует вакантная  $p$ -орбиталь смежного атома. В общем двойные связи с участием гетероатомов  $Z$  в большинстве своем мало похожи на связь  $C=C$ ; в соответствии с их спецификой проявления сопряжения со смежными фрагментами могут сильно различаться (см. гл. VI).

В табл. 1 собран доступный материал, пригодный для разносторонней характеристики простых соединений  $ZR_m$  и связей  $Z-C$  в них. Эти соединения в некотором смысле имитируют фрагменты сложных сопряженных систем, включающих группы типа  $-ZR_n$ . В каждой клетке таб-

Таблица 1

Соединения  $ZR_m$ 

Li	Be			B	C	N	O	F
7	10,5			10,9 —	11,4 6,0	12,5 4,8	13,4 6,0	17 6,5
0,8	(2)			3,9 162	4,5 157	5,0 199	5,2 184	6,2 132
0,9	1,8			2 —	2,2 —	2,7 —	3,1 —	4 —
50	(55)			88 —	86 —	75 —	87 —	110 —
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl
6	8,8			9,8 —	10,6 3,9	11,4 3,1	12,5 3,3	14,4 3,5
(0,7)	(1,6)			2,4 189	3,0 170	2,9 200	3,3 203	3,7 170
0,8	1,6			1,7 —	1,9 —	2,3 —	2,6 —	3 —
(45)	(45)			68 —	75 —	68 —	72 —	84 —
Ti	V <sup>V</sup>	Cr <sup>VI</sup>	Cu <sup>I</sup>	Zn	Ga	Ge	As	Se
9,4	—	—	(9,5)	9,4 —	9,6 —	10,2 3,7	10,7 2,7	12 —
2,2	—	—	(1,8)	2,4 202	2,35 195	2,7 180	2,6 200	2,7 235
1,6	2,0	2,2	1,8	1,4 —	1,7 —	1,8 —	2,1 —	2,4 —
65	(35)	(25)	55	45 —	60 —	60 —	57 —	59 —
Zr	Nb <sup>V</sup>	Mo <sup>VI</sup>	Ag <sup>I</sup>	Cd	In	Sn	Sb	Te
9,4	9)	—	(9)	8,8 —	8,9 —	9,7 2,9	10,3 —	11,3 —
1,9	(2)	(2)	(1,6)	2,0 215	1,95 212	2,2 186	2,25 210	2,4 250
1,5	1,9	2,2	1,8	1,4 —	1,6 —	1,8 —	2,0 —	2,1 —
75	(52)	(32)	40	36 —	40 —	54 —	53 —	51 —
Hf	Ta <sup>V</sup>	W <sup>VI</sup>	Au <sup>I</sup>	Hg	Tl	Pb	Bi	I
9,7	8,8	8,6	—	9,3 —	— —	9,3 —	9,8 —	12,5 0,2
2,0	2,3	2,05	(2,8)	2,45 202	1,8 220	1,9 205	1,9 (220)	2,4 196
1,4	1,8	2,1	2	1,5 —	1,6 —	1,75 —	1,9 —	2,4 —
80	62	38	(60)	31 —	32 —	37 —	35 —	56 —

лицы указан гетероатом  $Z$  и его валентное состояние — если оно не является обычным; в форме столбца или двух столбцов даны: 1) вертикальный потенциал ионизации (первый из числа соответствующих связям  $Z-C$ ), эВ [39, 72—77], 2) силовая постоянная связи  $Z-C$ , мдин/Å, жирный шрифт [78—84], 3) электроотрицательность группы  $-ZR_n$  [85, 86], 4) средняя энергия разрыва связи  $Z-R$ , ккал/моль [87—89]; во втором столбце 1) сродство к электрону молекулы  $ZR_m$ , эВ [90—92], 2) длинноволновая интенсивная УФ-полоса поглощения (в большинстве случаев  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ), нм [73, 93—100]. В скобках даны ориентировочные оценки, основанные на аналогиях и сравнениях с молекулами сходного строения. Расположение материала в таблице определялось требованиями компактности.

Основные тенденции, которые намечаются при сопоставлении соединений  $ZR_m$ , таковы: при вариациях  $Z$  при переходе по периодической системе элементов справа налево и сверху вниз силовая постоянная  $K(Z-C)$  и потенциал ионизации уменьшаются; электронная поляризуемость в расчете на одну связь  $Z-C$  увеличивается; резко возрастает интенсивность раман-линий [32, 66], смещение электронной плотности  $Z \rightarrow C$  становится более значительным (у  $LiR$  оно соответствует переносу заряда  $\sim 0,6$  е); энергия электронного возбуждения, по крайней мере в пределах определенной группы периодической системы, понижается (сравнения по периодам затруднены отсутствием единства по типам симметрии и ненадежностью отнесения полос поглощения). Подобные тенденции отмечаются также при сопоставлении данных для связей  $Z-Z$ , а также связей  $Z=C$  и  $Z=Z$ . Однако на соединения наиболее тяжелых элементов, таких как  $Au$ ,  $Pt$ ,  $Hg$ , все вышесказанное в полной мере не распространяется, что связано в значительной степени с вкладом релятивистских эффектов и соответствующим сжатием валентных оболочек.

Мы привели данные для довольно простых по строению молекул. Можно заметить, что *почти всякое усложнение* молекулы (присоединение дополнительных атомных групп) приводит к *понижению* энергии электронного возбуждения, а во многих случаях — если не говорить о присоединении активных акцепторов — и потенциала ионизации. Конечно, в отдельных случаях возникновение стерических затруднений может нарушить сопряжение за счет изменения конформации, но также не исключено и обратное, когда реальная, но мало благоприятная для сопряжения конформация (как, скажем, у гидразина) при усложнении структуры переходит в более благоприятную или когда сильно деформируются валентные углы (например, у кубена по сравнению с алкенами).

Отнесение молекул типа  $ZR_m$  к числу сравнительно простых не означает, что в них самих нет проявлений неаддитивности и взаимного влияния фрагментов. На примере молекулы  $H_3C-Zn-CH_3$  можно отметить значительное расщепление ( $\sim 2,2$  эВ) делокализованных  $\sigma$ -МО связей  $Zn-C$ , отличие от нуля недиагонального силового коэффициента  $Zn-C/Zn-C$  и т. д. Эти аспекты, однако, рассматриваться здесь не будут.

## VI. $\pi-\pi$ -СОПРЯЖЕНИЕ

Основные типы сопряженных систем ( $\pi-\pi$ ,  $\sigma-\pi$ ,  $n-\pi$  и др.) и особенности их реакционной способности были в свое время подробно рассмотрены в работе [101]. В настоящее время и физическими, и химическими методами наиболее изучены соединения с сопряженными  $\pi$ -связями. С  $\pi-\pi$ -сопряжением прямо или косвенно связаны почти все наиболее важные особенности физических, химических и технических

свойств полиенов, полинов, полифениленов и других подобных систем; функции полисопряженных систем лежат в основе многих важнейших физиологических процессов; фотохимические превращения  $\pi$ -сопряженных систем можно отметить в числе химических процессов, которые протекают в межзвездном пространстве, например на частицах пыли [102, 103].

Известно, что в молекулах бутадиена, диацетилене, дициана укорочение центральной связи  $C—C$  и повышение ее жесткости больше, чем можно было ожидать, судя по связям  $C—C$  в пропене, пропине, ацетонитриле; при этом специфика  $\pi$ -связей выражена значительно слабее. По новым данным [104] в *транс*-полиенах альтернирование связей немного сглаживается, и притом более заметно в середине цепи, где жесткость двойных связей (по сравнению с терминалными) понижена на 5–10%, а длина связей больше на ~1%.

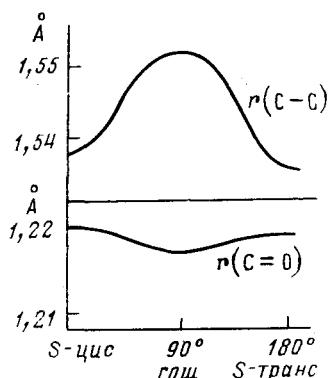


Рис. 3. Длины связей  $C—C$  и  $C=O$  в молекуле  $\text{ONC}-\text{СНО}$  при различных конформациях (*s-транс*-конформер  $\theta = 180^\circ$ ) [105]

желые атомы  $Z$ , должен сопровождаться сближением граничных орбиталей (что в общем благоприятствует увеличению энергии сопряжения) и тенденцией к увеличению вклада фрагмента  $C—Z$  в длинноволновую область электронного спектра поглощения. По расчетам [106] энергия сопряжения в системе  $C=C—C=Ti$  должна быть несколько больше, чем у бутадиена; в других случаях возможно понижение ее и ослабление других проявлений сопряжения, что отчасти связано с вкладом релятивистских эффектов [57, 107].

## VII. РАЗРЫВАЕТ ЛИ МЕТИЛЕНОВЫЙ МОСТИК ЦЕПЬ СОПРЯЖЕНИЯ?

Вопрос этот давно обсуждается в литературе, но до сих пор высказываются разноречивые мнения; интерес к нему возрастает в связи с новыми проблемами, в частности в связи с поисками возможностей создания органических проводников на базе полисопряженных систем, например полиацетиленов (см. гл. II). В недавно опубликованной работе [108] авторы подтверждают версию о сохранении сопряжения и  $\pi$ -электронной делокализации при наличии метиленового мостика, но в [109] эта версия отвергается; полуэмпирические расчеты междуатомных расстояний и порядков связей углерод — углерод привели к заключению, что в полиацетиленах сопряжения  $\pi$ -подсистем через метиленовую группу нет. Более полное представление об этой проблеме дают расчеты энергии и структуры  $\pi$ -МО [110, 111]. Причины разноречий связаны

отчасти с выбором разных критериев (см. гл. IV) и с различиями в терминологии. Привлекая в качестве критерия делокализацию  $\pi$ -орбиталей, нужно иметь в виду, что при идентичности  $\pi$ -подсистем она, вообще говоря, должна быть полной не только в таких молекулах, как бутадиен, но даже при очень слабой связи между подсистемами (скажем, между двумя молекулами этилена, расположеннымными на дистанции 5—10 Å). Однако в условиях слабой связи достаточно небольшого различия в структуре  $\pi$ -подсистем, чтобы нарушить делокализацию; между тем дефекты в цепи  $\pi$ — $\pi$ -сопряжения в реальных образцах полиацетилены располагаются не регулярно, бездефектные зоны сопряжения не идентичны и к тому же не однородны по конформациям в местах расположения мостиковых групп. Поэтому на поставленный в заголовке этого раздела вопрос в данном случае можно ответить только с учетом статистики и, конечно, с учетом специфики использованных критериев.

Рассмотрим более подробно простейшие диены симметричного строения. Здесь  $\pi$ -орбитали двух винильных групп,  $\pi_1$  и  $\pi_2$ , могут смешиваться и образовывать две делокализованные MO, в одну из которых орбитали  $\pi_1$  и  $\pi_2$  входят с одинаковыми знаками ( $\pi_+$ ), а в другую — с разными ( $\pi_-$ ). Новые орбитали различаются по энергии на величину  $\Delta\pi$ . В случае, если преобладает взаимодействие  $\pi$ -связей через пространство,  $\pi_-$  лежит на шкале энергии выше, чем  $\pi_+$ , а при преобладании взаимодействия через мостик возможно и обратное расположение [54—56]. Смешивание вакантных  $\pi^*$ -орбиталей приводит к расщеплению,  $\Delta\pi^*$ , которое нередко сильно отличается от  $\Delta\pi$ . При этом механизмы смешивания (гл. III) занятых орбиталей и вакантных орбиталей могут и не совпадать.

В дальнейшем тексте отклонения от теоремы Купманса, учет которых в ряде задач совершенно необходим [56] и заслуживает рассмотрения в специальном обзоре, обсуждаться не будут; поэтому мы сохраним условные обозначения типа  $\Delta\pi$  и  $\Delta\pi^*$  при анализе опытных данных по потенциалам ионизации и др.

По данным эксперимента в плоской молекуле *s*-транс-бутадиена  $\Delta\pi=2,4$  эВ,  $\Delta\pi^*=2,2$  эВ. В ряду соединений бутадиен, пентадиен-1,4, гексадиен-1,5 и т. д. значения  $\Delta\pi$  и  $\Delta\pi^*$  быстро уменьшаются; то же самое можно сказать о диенах, динитрилах, дикетонах. Однако у соединений, включающих цепь метиленовых групп  $-(\text{CH}_2)_n-$ , имеется слишком много конформационных возможностей<sup>5</sup> и это делает простое сравнение опытных данных мало продуктивным — конформация является здесь одним из решающих факторов, от которых зависит степень перекрывания орбиталей фрагментов и значения  $\Delta\pi$  и  $\Delta\pi^*$ . Можно также

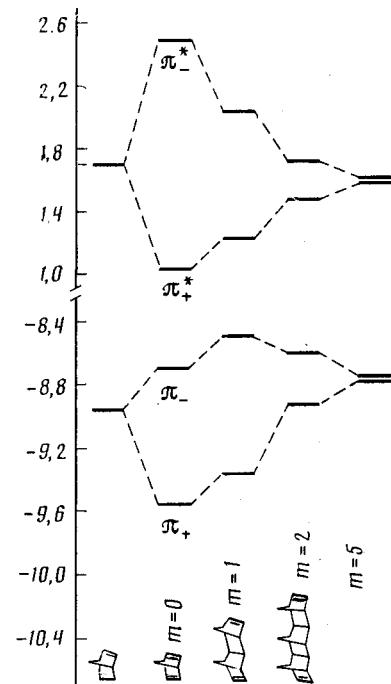
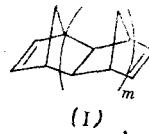


Рис. 4. Энергия  $\pi$ -орбиталей диеновых углеводородов типа I с нарастающим числом промежуточных  $\sigma$ -связей  $\text{C}-\text{C}$  [55]

<sup>5</sup> Относительное пространственное расположение двойных связей может быть описано с учетом 6 степеней свободы.

напомнить, что при большой длине цепи не исключается возможность сближения и значительного взаимодействия через пространство терминальных связей  $C=C$ , т. е. реализации конформации, сходной с циклом [112].

На рис. 4 по данным [55] представлены отмеченные индексами  $\pi_+$  и  $\pi_-$  первые потенциалы ионизации, а также значения сродства к электрону (индексы  $\pi_+^*$  и  $\pi_-^*$ ) симметричных диенов (I) с фиксированной относительной ориентацией связей  $C=C$



На рис. 4 для соединений с  $m=0, 1, 2$  приведены данные эксперимента, а для  $m>2$  — результаты ориентировочной экстраполяции, которая при  $m=7$  (16 промежуточных  $\sigma$ -связей  $C-C$ ) дает величину  $\Delta\pi=\sim 0,003$  эВ [55]. Столь малое значение  $\Delta\pi$ , конечно, недоступно для фотоэлектронной спектроскопии, но при подходящих условиях еще не исключена возможность изучения взаимодействия другими методами, в частности по скорости фотоиндуцированного переноса электрона, которая в опытах [113] при наличии 10 промежуточных связей  $C-C$  определялась в субнаносекундном масштабе, а при наличии 12 связей  $C-C$  была на порядок ниже. Если «проводимость» интерфейса еще намного меньше, время переноса может определяться секундами, т. е. соответствовать возможностям наглядных представлений.

В диенах I при увеличении  $m$  и соответственно расстояния  $R$  между двойными связями быстро уменьшается непосредственное перекрывание  $\pi$ -орбиталей через пространство (TS). Если у норборнадиена ( $m=0$ ,  $R=2,4$  Å) такое перекрывание в основном определяет реальное расщепление ( $\Delta\pi$  и  $\Delta\pi^*$ ), то при  $m=1$ ,  $R=4,8$  Å оно становится незначительным и менее существенным, чем взаимодействие через промежуточные связи  $C-C$  (TB), которое ослабляется значительно медленнее — в 2—3 раза при увеличении  $m$  на единицу [55].

В связи с этими сопоставлениями можно напомнить, что влияние индуктивного эффекта полярных групп на константы диссоциации карбоновых кислот ослабевает в 2—3 раза при удлинении промежуточной цепи на одну дополнительную связь  $C-C$  [45], а наведенные заряды на атомах С алкильной группы согласно расчетам должны спадать по цепи еще быстрее [50, 51].

Квантовохимические исследования  $\pi-\sigma-\pi$ -систем показывают, что ослабление взаимодействия при увеличении числа промежуточных  $\sigma$ -связей не является непреложным правилом; при подходящих условиях не исключается возможность введения такого дополнительного звена, которое приводит к усилению связи между терминальными активными центрами.

У норборнадиена диэдрический угол  $\theta$  между плоскостями двух «этиленовых» фрагментов составляет  $116^\circ$ . У других диенов сходного строения, но с большим углом  $\theta$ , непосредственное перекрывание  $\pi$ -орбиталей выражено слабее; у почти плоской молекулы циклогексадиена-1,4 оно становится очень малым, в то время как взаимодействие через мостиковые группы (TB) в основном сохраняется и, таким образом, оказывается на первом плане; в соответствии с этим орбиталь  $\pi_+$  располагается на шкале энергии выше, чем  $\pi_-$ . Признаки неаддитивности в УФ- и КР-спектрах норборнадиена были отмечены в [114].

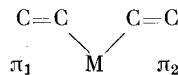
Если две  $\pi$ -подсистемы расположены взаимно перпендикулярно, то без участия подходящих промежуточных звеньев  $\Delta\pi=0$ ; так обстоит дело со спиропентадиеном,  . Обозначим такую систему символом  $\parallel\parallel\parallel$  .

Отвлекаясь от конкретных деталей структуры, можно в принципе сказать, что введение промежуточной двойной связи, ориентированной под некоторым углом так, чтобы была возможность ее взаимодействия с каждой из исходных связей (символ  $\parallel/\!\!\!=$ ), создает возможность формирования делокализованных МО со значительным расщеплением по энергии. Активным промежуточным звеном может служить и подходящая по структуре комбинация  $\sigma$ -связей; так, в молекуле трициклогексатетраена



участие  $\sigma$ -орбиталей промежуточного цикла способствует смешиванию верхних занятых орбиталей двух диеновых фрагментов и расщепление ВЗМО достигает 1,5 эВ [115].

Как зависит связь между  $\pi$ -подсистемами от природы мостиковой группы? Некоторые сведения об этом можно почерпнуть из результатов исследования дивинильных соединений [116]



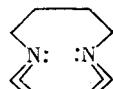
Связь между орбиталами  $\pi_1$  и  $\pi_2$  определяется тем, что обе они одновременно перекрываются с подходящей орбиталью мостиковой группы М и таким образом (даже при очень малом вкладе последней) образуют систему сопряжения с делокализованными орбиталами типа  $\pi_+$  и  $\pi_-$  (см. выше). Разность энергий новых МО,  $\Delta\pi$ , тем больше, чем ближе по энергии орбиталь М к орбиталям  $\pi_{1,2}$  и чем больше заселенность перекрывания в связях М—С. Разность  $\Delta\pi$  максимальна у плоских конформеров и достигает 3,5 эВ при  $M=C=C$ , т. е. в случае гексатриена. В ряду диенов с  $M=NH, O, CH_2, SiH_2, SnH_2, -CH_2-CH_2-$  величина  $\Delta\pi$  уменьшается и приближается к нулю, но орбиталь  $\pi_+$  все еще лежит выше, чем  $\pi_-$ , что соответствует условиям преобладания связи через мостик (TB>TS). Однако при  $M=CF_2$  или  $CCl_2$  энергия АО мостикового атома углерода под влиянием электроотрицательных лигандов оказывается ниже и заселенность перекрывания по связям С—С-фрагмента  $C-CHal_2-C$  значительно уменьшается; в связи с этим сопряжение  $\pi$ -связей через мостик ослабляется настолько, что даже незначительное взаимодействие их через пространство оказывается преобладающим и делокализованные орбитали  $\pi_+$  и  $\pi_-$  располагаются на шкале энергии в обратном порядке, характерном для этого типа взаимодействия [116].

### VIII. $n$ - $n$ - и $\sigma$ -СОПРЯЖЕНИЕ

Обращаясь к примерам  $n-n$ -сопряжения, заметим, что взаимодействие  $n$ -орбиталей смежных атомов не существенно для формирования химической связи между фрагментами; однако волновые функции неподеленных электронных пар (НЭП) в системах Z—Z смешиваются, (+)- и (-)-комбинации их при подходящих конформациях молекулы

Таблица 2

Интервал между первым и вторым потенциалами ионизации, соответствующими делокализованным орбиталам  $n_+$  и  $n_-$  [54, 72, 77, 117, 118]

№ п/п	Соединение	$\Delta n$ , эВ	№ п/п	Соединение	$\Delta n$ , эВ
1	$R_2N-NR_2$	2,5	9		2,1
2	$R_2As-AsR_2$	1,6			
3	Cl-Cl	2,5			
4	I-I	1,8			
5	Дикетоны: $\alpha$	2,6	10		1,1
6	$\beta$	0,9			
7	$\gamma$	0,5			
8	$\delta$	0,3			

заметно расщепляются по энергии при сопутствующей дестабилизации верхней занятой МО (ВЗМО).

В табл. 2 на нескольких примерах показано различие ( $\Delta n$ ) между двумя первыми потенциалами ионизации, которое приблизительно соответствует расщеплению упомянутых комбинаций АО, образующих две верхние занятые орбитали. Данные для первых двух соединений относятся к конформациям *s-транс* (угол поворота  $\theta$  вокруг центральной  $\sigma$ -связи  $180^\circ$ ), соответствующим наибольшему расщеплению; они получены на основе расчетов и с использованием аналогий. В таблицу вклю-

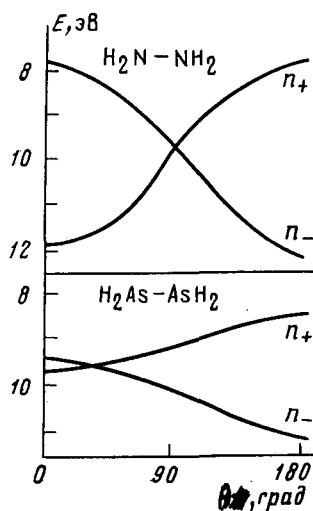


Рис. 5. Энергия делокализованных  $p$ -орбиталей  $N_2H_4$  и  $As_2H_4$ , обозначенных символами  $n_+$  и  $n_-$ , при разных конформациях, включая *s-цик*,  $\theta=0^\circ$  и *s-транс*,  $\theta=180^\circ$  (данные неэмпирических расчетов Галассо [54])

чены также экспериментальные данные для  $p$ -орбиталей кислорода некоторых дикарбонильных соединений, конкретнее — для тех, у которых за счет более благоприятной (но далеко не у всех оптимальной) для сопряжения конформации отмечается наибольшее расщепление [117].

На рис. 5 показано, как, согласно расчетам [54], должна изменяться энергия  $n_+$ - и  $n_-$ -орбиталей  $N_2N-NH_2$  и  $H_2As-AsH_2$  при вариациях конформаций. Расщепление ( $\Delta n$ ) у *цик*-конформеров определяется непосредственным перекрыванием  $p$ -АО гетероатомов «через пространство». У *транс*-конформеров оно происходит за счет примешивания нижележащей  $\sigma$ -орбитали центральной связи  $Z-Z$ ; несмотря на то что по энергии эти  $\sigma$ -орбитали у соединений более тяжелых атомов сближаются с  $p$ -орбиталями гетероатомов, расщепление уменьшается, что, по-видимому, связано с изменением характера НЭП и уменьшением пере-

крывания их с МО  $\sigma_{z-z}$ . У цис-конформеров оказывается также увеличение длины связи Z--Z.

Основные выводы по данным о потенциалах ионизации таковы: 1) проявления  $n, n$ -сопряжения связаны с взаимодействием как через промежуточные химические связи, так и через пространство; относительная роль этих каналов зависит от конформации молекулы; 2) с увеличением атомного веса гетероатома  $\Delta n$  уменьшается, что можно расценить как ослабление сопряжения в результате уменьшения вкладов обоих каналов; 3) разность  $\Delta n$  уменьшается при увеличении расстояния  $R$  между активными центрами; 4) в молекулах фигурирующего в табл. 2 соединения 9 ( $R \sim 2,5 \text{ \AA}$ ) доминирует взаимодействие через  $\sigma$ -связи C—C, а у соединений 10 ( $R = 2,6 \text{ \AA}$ ) — через пространство, чему благоприятствует «встречная» ориентация  $n$ -орбиталей двух атомов азота [118]. Если сохранить ориентацию и расстояние  $R$ , в системе из двух молекул  $R_3N \dots NR_3$  можно ожидать примерно такое же значение  $\Delta n$ .

Молекулярные орбитали систем  $\sigma$ — $\sigma$ -сопряжения, состоящих из однотипных звеньев, делокализованы. При удлинении цепи число занятых МО и максимальное расщепление на шкале энергии увеличиваются, а энергетическая щель между граничными орбиталами, первый потенциал ионизации и энергия электронного возбуждения понижаются [77, 119, 120]. В этом отношении принципиальной разницы между цепями  $\sigma$ — $\sigma$ -сопряжения (в том числе в  $\pi$ -парафинах) и полиенами нет, но связь между электронными оболочками фрагментов и перечисленные выше признаки неаддитивности зависят от природы атомов  $Z$  и становятся более явными [119] в ряду цепочек, образуемых группами



Связь между орбиталями атомов в цепи  $\sigma$ -связей описывалась на основе оценок внутриатомных обменных интегралов  $\langle \varphi_1 | V | \varphi_2 \rangle$ , а также слабого перекрывания АО несмежных атомов [42]; перекрывание и порядок связи между несмежными атомами, вопреки сказанному в [121], не могут, однако, рассматриваться как «критерий делокализации электронов».

Заметим, что в системах «сопряжения  $\sigma$ -связей смежных молекул» ...Z—Z...Z—Z... (гл. III) оптимальная геометрия достигается лег-  
ко, если  $Z$  имеет форму

че, чем в упомянутых выше цепочках , где σ-

остов накладывает определенные ограничения. В соответствии с этим в первом случае среди всего многообразия систем (химических соединений) мы имеем более широкий диапазон возможных условий взаимодействия.

## IX. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМНЫХ ГРУПП

мость вводить при описании системы термины «перераспределение», «взаимодействие» и т. п.

В любом случае вклад донорно-акцепторного взаимодействия можно ориентировочно оценить *a priori* на основе эмпирических правил и подходов, определить по данным эксперимента (по дипольным моментам молекул  $\mu$ , по интенсивности ИК-полос поглощения и др.) или на основе информации о системах вакантных и занятых MO, анализ которых дает более детальную картину и достаточно понятные объяснения.

Табулированные в литературе значения электроотрицательности атомных групп,  $\chi$  привлекают возможностью непосредственных суждений о донорно-акцепторной способности интересующих нас заместителей. Однако на деле мы имеем совокупность весьма разнородных данных, полученных разными путями, нередко без информации о типе атомных групп-партнеров и о конформации молекулы, хотя эти сведения имеют первостепенное значение (так же, как и сведения о влиянии среды, и в особенности — сольватации активных центров, которая может сильно видоизменить донорно-акцепторные свойства и условия взаимного влияния атомных групп). Поэтому цитированные в последующем тексте значения  $\chi$  можно использовать только для качественных сравнений.

В условиях множественности предложенных путей определения  $\chi$  эта константа стала восприниматься как независимая характеристика внутренне присущего свойства атомной группы; нет нужды в комментариях, достаточно привести некоторые из большого числа (более тридцати) опубликованных значений  $\chi$  аминогруппы: 1,361; 2,992; 3,63 (цитированы по [86]).

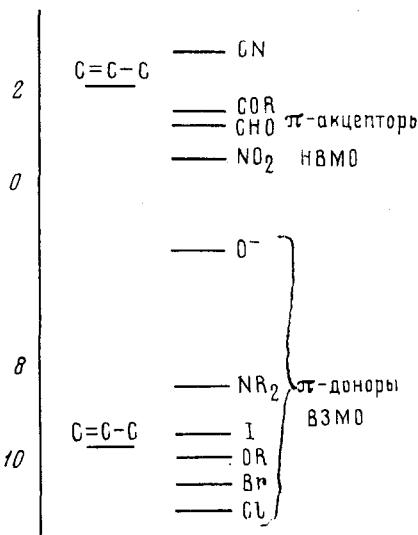
Некоторый шаг к более корректному анализу состоял в выделении двух типов донорно-акцепторного взаимодействия — с повышением или с понижением порядка связи, соединяющей рассматриваемые фрагменты молекулы [122]. Таким образом, были отмечены сочетания атомных групп, которые благоприятствуют перераспределению электронной плотности между ними и сопутствующим проявлениям неаддитивности в других свойствах. В дальнейшем для обозначения подобных сочетаний стали широко использовать обозначения « $\pi$ -донор +  $\pi$ -акцептор», « $\sigma$ -донор +  $\sigma$ -акцептор». Косвенное отражение эта проблема нашла намного раньше в введении констант Хамметта  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$ .

Обозначения «донор» (Д) и «акцептор» (А) даже при указанной конкретизации не следует расценивать как классификацию атомных групп. Последние, в зависимости от «партнеров» и от конформации молекулы, могут вести себя по-разному. Так, системы  $\pi$ -связей углерод—углерод (П) могут являться  $\pi$ -акцепторами в молекулах П—Д, например в анилине, и  $\pi$ -донорами в молекулах П—А, например в нитробензоле.

Известно, что дипольный момент нитробензола больше, чем у нитрометана на 0,8 Д, что соответствует условно переносу заряда  $\text{Ph} \rightarrow \text{NO}_2$  порядка  $1/20$  е. При выводе нитрогруппы из плоскости бензольного кольца до угла поворота  $\sim 90^\circ$  вклад  $\pi$ — $\pi$ -сопряжения практически исключается и отличие от нитрометана уменьшается более чем в 4 раза, а по квантовохимическим расчетам [46] — в 1,5 раза (см. также [21]); тогда по общепринятым мнению остается вклад только индуктивного эффекта и нитрогруппа становится  $\sigma$ -акцептором. Значительный перенос заряда  $\text{H}_2\text{N} \rightarrow \text{Ph}$  в молекулах анилина оправдывает обычное отнесение  $\text{NH}_2$  к числу  $\pi$ -доноров, однако при неблагоприятной конформации аминогруппы (как и группа SR) становится  $\sigma$ -акцептором.

Перераспределение электронной плотности  $\pi$ -донор  $\rightarrow$   $\pi$ -акцептор существенно зависит от величины энергетической щели между занятой орбиталью донора и вакантной  $\pi$ -орбиталью акцептора (рис. 6), а так-

Рис. 6. Положение на шкале энергии ВЗМО  $\pi$ -доноров и НВМО  $\pi$ -акцепторов (имитированы молекулами  $D-R$  и  $A-R$ ) [123]; с ним связаны возможности участия групп  $D$  и  $A$  в донорно-акцепторном взаимодействии (ср., однако, данные для  $PR_2$  и  $AsR_2$ !)



же от структуры интерфейса. Само собой разумеется, что электронное возбуждение молекулы может коренным образом изменить донорно-акцепторные свойства заместителей.

В табл. 3 для соединений, содержащих активный  $\pi$ -донор — аминогруппу — и промежуточные звенья разных типов, даны сведения о первых вертикальных потенциалах ионизации ( $P_1$ ), соответствующих МО со значительным вкладом  $n$ -орбитали (неподеленной пары электронов, НЭП) азота аминогруппы [72, 77, 124]. Приведенные значения  $\Delta P_1$  означают изменения  $P_1$  при переходе от более простых аминов ( $X=H$ ) к производным, включающим другие группы  $X$ . Так, если для  $R_2NH$   $P_1=8,95$  эВ и  $\Delta P_1=0$ , то для  $R_2N-NO_2$   $P_1=9,75$  эВ и  $\Delta P_1=0,8$  эВ. О влиянии заместителей на аминогруппу можно судить и по другим данным [125—128]. В числе их — результаты эксперимента и расчета относительных значений сродства к протону аминогруппы в соединениях  $H_2N-CH_2-X$  (7-й столбец таблицы, СП, ккал/моль [125]); с ними согласуются результаты расчета вызванных влиянием группы  $X$  изменений экстремума электростатического потенциала, создаваемого НЭП [128], которые указывают на степень участия НЭП в сопряжении (4, 8 и 12-й столбцы, ЭСП, ккал/моль; за нуль приняты значения для случаев  $X=H$ ). В 10-м столбце приведены константы  $\sigma_{\text{пара}}^{\text{Хаммета}}$  [127], подходящие для изучения влияния  $X$  на реакции в электронодонорных группах.

Некоторое представление о том, как аминогруппа в свою очередь влияет на группу  $X$ , дают вызванные ею изменения частоты валентного колебания  $\pi$ -связи в группе  $X$  ( $\Delta\omega_X$ ),  $\text{см}^{-1}$  (5, 9 и 15-й столбцы) [32]. Для сравнения в таблицу включены для всех заместителей  $X$  сведения об электроотрицательности  $\chi$  [85, 86] в форме разности  $\chi-2,3=\Delta\chi$ .

Значения  $\Delta\mu$  характеризуют перераспределение электронной плотности в направлении  $R_2N\rightarrow X$ , или, точнее, отклонения величины дипольного момента  $R_2N-\Phi-X$  от векторной суммы моментов  $PhX$  и  $PhNR_2$  [165]. В 14-м столбце  $\Delta\lambda$  определяет батохромные сдвиги интенсивной полосы поглощения, лежащей у  $PhNR_2$  в области 250 нм и соответствующей некоторому элементу переноса заряда.

В таблице все цифры в скобках получены квантовохимическими расчетами или являются ориентировочными оценками, основанными на аналогиях.

Таблица 3

## Признаки взаимного влияния заместителей в системах Д—А и Д—М—А \*

Группа X	$\Delta\chi$ группы X	R <sub>2</sub> N—X (а)			R <sub>2</sub> N—CH <sub>2</sub> —X (б)				σ <sub>пара</sub> группы X	R <sub>2</sub> N—Φ—X (в)				
		$\Delta P_1$ , эВ	ЭСП, ккал/ моль	$\Delta\omega_X$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta P_1$ , эВ	СП, ккал/ моль	ЭСП, ккал/ моль	$\Delta\omega_X$ , см <sup>-1</sup>		$\Delta P_1$ , эВ	ЭСП, ккал/ моль	$\Delta\mu$ , Д	$\Delta\lambda$ , нм	$\Delta\omega_X$ , см <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
NO <sub>2</sub>	1,4	0,8	50	-70	[0,8]	[-25]	16	[-30]	1,0	0,6	30	1,5	100	-17
CN	1,0	0,6	40	-40	0,7	-16	15	-24	0,9	0,5	—	1,2	35	-11
COR	0,4	0,3	25	-50	0,2	[-10]	—	-4	0,7	0,2	—	1,0	65	-13
Cl	0,7	[0,1]	30	—	[0,2]	[-10]	15	—	0,2	0,2	—	0,3	8	—
C=C	0,25	-1,0	17	-15	-0,1	2	—	0	0,1	-0,4	—	0,4	40	0
H	0	0	0	—	0	0	0	—	0	0	0	0	0	—
R	0	-0,4	4	—	-0,1	3	0	0	-0,4	-0,2	—	0	3	—
NR <sub>2</sub>	0,35	[-1]	15	—	[-0,3]	[3]	[-2]	—	-0,3	-0,6	[-3]	-0,1	10	—

\* В скобках даны симметрировочные сценки.

Остановимся подробнее на соединениях типа  $\text{H}_2\text{N}-\text{A}$  с системами  $n-\pi$ -сопряжения, в которых отмечается смещение электронной плотности  $\text{D} \rightarrow \text{A}$ . Простейшим примером может служить молекула формамида. Для описания ее большого дипольного момента обычно ссылаются [128] на вклад структуры  $\text{H}_2\text{N}^+ = \text{CH}-\bar{\text{O}}$ , который качественно отображает и укорочение связи  $\text{N}-\text{C}$ , копланарность молекулы и значительный энергетический барьер (18 ккал/моль), препятствующий вращению аминогруппы. Согласно расчетам [129] при повороте вокруг связи  $\text{C}-\text{N}$  с переходом от неглосской конформации к плоской, благоприятствующей  $n-\pi$ -сопряжению, электронная плотность на атоме  $\text{O}$  незначительно возрастает (ср. [49, 130]), а связь  $\text{C}-\text{N}$  укорачивается на 0,1 Å и ее жесткость существенно повышается [131]. Однако некоторые другие данные не соответствуют упомянутому выше способу описания структуры амидов. Так, по длине и силовой постоянной карбонильной связи,  $R(\text{C}=\text{O})$  и  $K(\text{C}=\text{O})$ , формамид мало отличается от простых альдегидов, а перераспределение электронной плотности согласно [129] относится в основном к зоне  $\text{C}-\text{N}$ . Можно добавить, что имеющиеся данные для молекул  $\text{R}_2\text{N}-\text{NO}_2$  [132, 133] и  $\text{R}_2\text{N}-\text{CN}$  (но не для столь же полярной  $\text{R}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{R}$ , в которой многие признаки сопряжения выражены слабо или отсутствуют [134, 135]) имеют в общих чертах такой же характер.

Проявления  $n-\pi$ -сопряжения в молекулах  $\text{PhNR}_2$  хорошо известны. Группы  $\text{PR}_2$ ,  $\text{AsR}_2$ ,  $\text{SbR}_2$ ,  $\text{BiR}_2$  по энергии  $n$ -орбитали мало отличаются от  $\text{NR}_2$  ( $\pm 0,1$  эВ), однако они, как показывают дипольные моменты соединений  $\text{PhZR}_2$  и близкие к нулю константы Хамметта  $\sigma_{\text{пара}}$  [127], не являются активными  $\pi$ -донорами. В [136] нейтральный характер группы  $\text{AsR}_2$  ( $\sigma \approx 0$ ) трактуется как результат аннигиляции вкладов индуктивного эффекта (+0,28) и сопряжения (-0,28); однако у всех исследованных заместителей  $\text{ZR}_n$ , кроме  $\text{NR}_2$  и  $\text{OR}$ , несмотря на большие различия в полярности, константы  $\sigma_{\text{пара}}$  близки к нулю! Вместе с тем в [136] не рассматривались особенности конформационных равновесий.

Более информативны исследования конкретных конформеров  $\text{PhZR}_2$ . Согласно расчетам [137] в конформере  $\text{PhPR}_2$ , у которого две группы  $\text{R}$  расположены по одну сторону от плоскости бензольного кольца, группа  $\text{PR}_2$  ведет себя как слабый  $\pi$ -донор, а в конформере с симметричным расположением метильных групп по обе стороны от указанной плоскости — скорее как слабый акцептор; первому конформеру соответствуют более существенный батохромный сдвиг УФ-полос и значительное усиление раман-линий бензольного кольца  $1600 \text{ см}^{-1}$  — почти такое же, как у  $\text{PhNR}_2$ . У  $\text{PhAsR}_2$ , представленного в основном конформером 2-го типа, заместитель проявляет несколько более заметные акцепторные свойства, которые обычно приписывают участию вакантной  $d$ -орбитали  $\text{As}$ . Энергия  $n-\pi$ -сопряжения в молекулах  $\text{PhNR}_2$  достигает 8 ккал/моль; в молекулах  $\text{PhPR}_2$  при сопоставимых конформациях она должна быть в 1,5—2 раза меньше [138].

Судя по приведенным данным, а также по результатам расчетов [20], спектрам ЯМР [139] и другим сведениям [39, 140, 141] можно полагать, что в ряду соединений  $\text{PhZR}_2$ , где  $\text{Z}=\text{N, P, As, Sb, Bi}$ , и в ряду  $\text{PhZR}$ , где  $\text{Z}=\text{O, S, Se, Te}$ , признаки  $n-\pi$ -сопряжения ослабляются. Это относится, в частности, к  $\pi$ -перекрыванию и длине связи  $\text{C}_{\text{аром}}-\text{Z}$  [142], к смешиванию  $n$ - и  $\pi$ -орбиталей [20], отклонениям от аддитивности в дипольных моментах [140], к электронной плотности на атомах углерода бензольного кольца и константам  $\sigma_{\text{пара}}$ , к энергии сопряжения [141] и тенденции к благоприятствующей сопряжению плоской конформации молекул, к энергии ВЗМО и чувствительности всех этих показателей к изменениям угла  $\theta$  поворота  $\text{ZR}_n$  вокруг связи  $\text{C}_{\text{аром}}-\text{Z}$ . Однако отме-

ченные основные тенденции не имеют места у соединений  $\text{PhHal}$  (и также у соединений  $\text{O}_2\text{N}-\Phi-\text{ZR}$  [65, 140]), где с переходом к более тяжелым атомам  $Z$  многие проявления неаддитивности усиливаются; одна из причин связана с отсутствием у  $\text{PhHal}$  «проблемы конформаций».

Для объяснения всей наблюдаемой картины учет различий в ширине энергетической щели  $\Delta E$  между  $n$ - и  $\pi$ -орбитальными (которая минимальна у  $\text{PhI}$ ) явно недостаточен; так, можно обратить внимание на значительное уменьшение степени  $n-\pi$ -смешивания при почти одинаковых значениях  $\Delta E$  в ряду соединений  $\text{N}\cdots\text{Bi}$ . Последнее обычно объясняют усилением  $s$ -характера  $n$ -орбиталей, хотя проверить это нелегко из-за отсутствия опытных данных для сопоставимых конформаций.

Последовательности  $Z$  по изменениям УФ-спектров  $\text{PhZR}$ ,  $\Delta\lambda$ , значительно отличаются от приведенных выше. В пределах V группы выделяется только азот. В рядах  $\text{PhOR}\cdots\text{PhTeR}$ , а также  $\text{VyOR}\cdots\text{VyTeR}$  отмечается постепенный сдвиг области интенсивного поглощения в сторону длинных волн [143, 144] (в соответствии с этим намечается тенденция к повышению интенсивности линий КР [143, 145]); эти данные не являются бесспорным признаком усиления каких-либо аспектов сопряжения, но, по-видимому, в формировании длинноволнового поглощения орбитали более тяжелых атомов принимают значительно большее участие (при этом можно обратить внимание на энергию  $n$ -,  $\sigma$ -,  $\sigma^*$ - и ридберговых орбиталей и на УФ-спектры молекул  $\text{SR}_2$ ,  $\text{SeR}_2$  и тем более  $\text{TeR}_2$ ; см. табл. 1 и [73, 146, 147]). К сожалению, интерпретация полос поглощения  $\text{PhX}$  ненадежна и неполна; это относится в особенности к ридберговым переходам.

В целом картина является довольно сложной и не укладывается в рамки простой схемы; однако квантовохимические расчеты делают качественные объяснения вполне доступными.

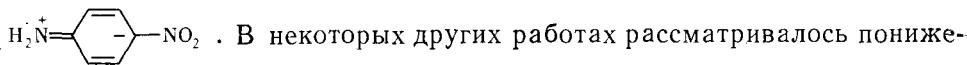
## Х. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ С МОСТИКОВОЙ ГРУППОЙ Д—М—А

Как изменяются условия донорно-акцепторного взаимодействия при переходе от систем  $\text{D}-\text{A}$  к системам  $\text{D}-\text{M}-\text{A}$ , где  $\text{M}$  — мостиковая группа? Рассмотрим сначала частный случай, когда промежуточным звеном является система  $\pi$ -связей углерод—углерод. Перенос заряда в молекулах  $\text{D}-\Phi-\text{NO}_2$  примерно в 2—3 раза меньше, чем в  $\text{D}-\text{NO}_2$ . Однако при наличии наиболее активных  $\pi$ -доноров ( $-\text{CH}_2^-$ ,  $-\text{O}^-$ ,  $-\text{NH}^-$ ,  $-\text{S}^-$ ) он все же весьма значителен<sup>6</sup> и в рамках условной схемы  $\text{D}\rightarrow\text{A}$  по расчетам [148] достигает 0,1...0,2 е.

В молекуле  $n$ -нитроанилина перенос заряда можно оценить величиной  $\sim 0,03$  е; межатомные расстояния [149] здесь соответствуют некоторому приближению к хиноидной структуре  $\text{H}_2\overset{\text{N}}{\underset{\text{O}_2}{\text{N}}}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NO}_2$ , причем связь  $\text{C}-\text{NO}_2$  короче, чем в нитробензоле, на 0,03 Å. Это давало повод для заключений о сопряжении с участием обоих заместителей; по [150] энергия сопряжения — сверх того, что дает взаимодействие с каждым из заместителей в отдельности (для  $\text{PhNO}_2$  это  $\sim 5$  и для  $\text{PhNH}_2$   $\sim 8$  ккал/моль) — составляет около 2 ккал/моль.

В работах [46, 151, 152] такая интерпретация отвергается; авторы [151] считают, что на нитрогруппу индуктивно влияет избыточный отрицательный заряд (около 0,06), создаваемый на смежном атоме углерода за счет влияния аминогруппы, т. е. за счет  $n-\pi$ -сопряжения:

<sup>6</sup> Символ  $\text{D}\rightarrow\text{A}$  не следует воспринимать буквально; перераспределение электронной плотности затрагивает в той или иной мере и атомы промежуточной цепи.



Совокупность опытных данных не вполне согласуется с этими заключениями. Достаточно сказать, что выведение нитрогруппы (и также  $R_2N-$ ) из плоскости молекулы приводит к ослаблению признаков взаимодействия заместителей [32]. К числу этих признаков относятся большая интенсивность длинноволновой полосы поглощения с переносом заряда ( $\sim 3000 \text{ \AA}$ ); укорочение связей  $C_{\text{аром}}-N$  [149, 152]; довольно значительный энергетический барьер, затрудняющий свободное вращение нитрогруппы; преимущественное влияние аминогруппы на частоту  $\omega_{as}$  антисимметричного (более локального, с малым участием связи  $C-\text{NO}_2$ ) колебания нитрогруппы; влияние последней на частоты  $\text{NH}_2$ ; аномально большой дипольный момент молекулы; большая интенсивность ИК-полос симметричных колебаний  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_2$  (намного большая, чем у монопроизводных бензола), которую можно расценить как указание на миграцию электронной плотности при колебаниях атомов в зоне системы сопряжения; довольно значительная интенсивность полосы антисимметричного колебания, указывающая на заметно большую полярность связей  $N-O$  [153] (в то время как в молекулах  $\text{H}_2\text{N}-\text{F}-\text{CH}=\text{CH}_2$  и им подобных заместители почти не влияют друг на друга). Что касается сольватации, то влияние ее на различные признаки сопряжения и электронодонорную способность аминогруппы весьма значительно (примеры см. в [154, 155]), но все же второстепенно; явная неаддитивность во влиянии заместителей на спектры изолированных молекул экспериментально установлена (см. табл. 3, а также [154, 156] и мн. др.).

Если в случае *p*-нитроанилина обсуждать структуру хиноидного типа (см. выше) еще есть некоторые основания, то при наличии более длинной промежуточной цепи  $\pi$ -связей это становится совсем неоправданным; вызванное заместителями сглаживание альтернирования связей в промежуточной полиновой или полиеновой подсистеме, как известно, отмечается только вблизи заместителей.

При удлинении промежуточной подсистемы перенос электронной плотности  $D \rightarrow A$  уменьшается, но несмотря на это отклонения от аддитивности в дипольных моментах,  $\Delta\mu$ , нарастают за счет увеличения эффективной длины диполя. Так, у  $R_2N-\text{CHO}$   $\Delta\mu=0,6 \text{ \AA}$ , а у  $R_2N-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CHO}$  достигает  $5 \text{ \AA}$  [52].

Проследить за изменениями силовой постоянной  $K$  (жесткости)  $\pi$ -связи в группе A можно на примерах нитросоединений. По данным эксперимента  $K(N-O)$  в молекуле  $R_2N-\text{NO}_2$  понижена за счет влияния аминогруппы более чем на 8%, в молекуле  $R_2N-\text{F}-\text{NO}_2$  примерно на 3%; а в системе типа  $R_2N-\text{F}-\text{C}=\text{C}-\text{F}-\text{NO}_2$  менее чем на 0,5%.

При наличии еще более длинных цепей  $\pi$ -связей углерод — углерод влияние на жесткость связей  $N-O$  (а также изменения основности самой аминогруппы под влиянием нитрогруппы) уже не поддается наблюдению, но неаддитивность влияния заместителей на некоторые оптические свойства, напротив, становится еще более явной. Отчасти это связано с тем, что полосы поглощения (электронные переходы) оказываются в легко доступной для наблюдения длинноволновой области; они сказываются на цветности и вносят особенно большой вклад в электронную поляризуемость молекулы (и также в интенсивность раман-линий — некоторые из них оказываются в 100—1000 раз интенсивнее,

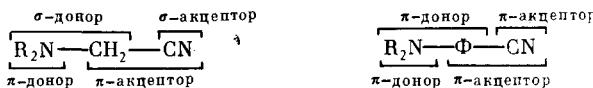
чем у нитробензола). Однако дополнительные батохромные сдвиги УФ-полос поглощения при удлинении промежуточной цепи на одно звено постепенно уменьшаются. Таким образом, разные свойства реагируют на удлинение цепи по-разному, но различия эти имеют вполне определенные физические основания.

Обратим теперь внимание на соединения типа  $\text{D}-\text{CH}_2-\text{A}$  и на всю совокупность данных табл. 3. Несмотря на разнородность приведенных в ней показателей, которые, в общем, мало связаны между собой, можно отметить некоторые общие для них черты. Так, почти во всех случаях наиболее выражена неаддитивность во влиянии разнотипных атомных групп, когда электронодонорная аминогруппа так или иначе сочетается с электроноакцепторной группой  $\text{X}$ . В числе акцепторных выделяется нитрогруппа, что объясняется более низким расположением ее  $\pi^*$ -орбитали (см. рис. 6). С другой стороны, во влиянии заместителя  $\text{X}$  в ряду соединений  $\text{R}_2\text{NX}$ ,  $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{X}$ ,  $\text{R}_2\text{N}-\text{F}-\text{X}$ , 4- $\text{X}$ -хинукидин во многом видно качественное сходство (которое, по-видимому, в немалой степени распространяется и на системы из двух близко расположенных молекул  $\text{D}-\text{Y}$  и  $\text{A}-\text{Y}$ ). При этом некоторые из показателей в этом ряду вопреки ожиданиям даже количественно мало различаются ( $\Delta P_1$ ), другие ослабляются (ЭСП, СП,  $\Delta\omega$ ), а некоторые скорее усиливаются ( $\Delta\mu$ ). Далее, в соединениях типов *a*, *b*, *v*  $\pi$ -акцепторные и  $\pi$ -донорные заместители  $\text{X}$  влияют на показатели, связанные с аминогруппой, — на  $P_1$ , на жесткость связей  $\text{N}-\text{H}$  [126] (так же, как и на константы диссоциации кислот  $\text{X}-\text{F}-\text{COOH}$ ), в противоположных направлениях, но в производных хинукидина



они влияют в одинаковом направлении; это согласуется с тем, что величины  $\Delta\chi$ , которые близки к характеристикам  $\sigma$ -донорно-акцепторных возможностей заместителей, имеют для всех рассматриваемых групп  $\text{X}$  одинаковый знак (ср. значения  $\sigma_{\text{пара}}$ ).

Сходство в проявлениях внутримолекулярного взаимодействия в молекулах  $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{A}$  и  $\text{R}_2\text{N}-\text{F}-\text{A}$  не означает тождественности механизмов; можно сказать, что в соединениях  $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{A}$  группа  $\text{A}=\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$  (но не  $\text{COR}$  [157, 158]) действует как  $\sigma$ -акцептор, а в ароматических нитрилах и нитросоединениях как  $\pi$ -акцептор:



Влияние  $\sigma$ -акцепторных свойств указанных групп описывалось как некоторая тенденция к электронному строению типа  $\text{R}_2\text{N}^+=\text{CH}_2-\text{A}^-$  [128, 157]. В согласии с этим из неэмпирических расчетов [159] для  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$  следует укорочение связи с аминогруппой и удлинение связи  $\text{C}-\text{NO}_2$ ; сходные результаты получены для  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  [128].

Отмеченное выше сходство не распространяется на УФ-спектры. Дело в том, что в ароматических соединениях комбинация групп  $\text{D}$  и  $\text{A}$  способствует интенсивному поглощению в длинноволновой области, где оказывается полоса с элементом переноса заряда  $\text{D} \rightarrow \text{A}$ , но со значительным участием бензольного кольца (см. схему МО на рис. 6 в статье [160]). В наблюдаемой длинноволновой части спектра поглощения  $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN}$  доминирует вклад аминогруппы; при этом электроноак-

цепторная группа способствует стабилизации орбитали НЭП и зона интенсивного поглощения удаляется в область 1800 Å (см. рис. 1 и 2 в [157]). Этот пример указывает на необходимость изучения и полной интерпретации полос в более широкой области спектра.

Количественные заключения из всего полученного материала требуют более детальных расчетов. Нужно иметь в виду, что в действительности структуры МО, для краткости называемых орбиталами НЭП, у сравниваемых соединений значительно различаются; от выбора эталона (в табл. 3 эта  $X=H$ ) в немалой степени зависит описание основных тенденций; нет уверенности, что преобладающие конформации в

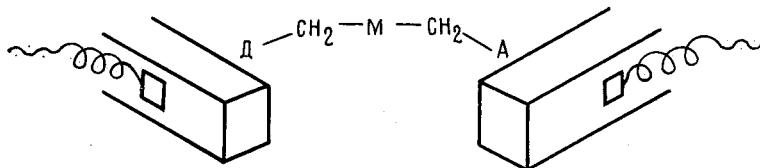
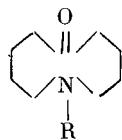


Рис. 7. Модель элемента микропроцессорной техники, включающего одну молекулу типа  $D-M-A$

соединениях  $R_2N-CH_2-X$  однотипны. Наконец, данные для диаминов, и прежде всего для гидразинов, трактуются неоднозначно. Как в этих соединениях группа  $X=NR_2$  влияет на другую аминогруппу? Здесь  $\Delta P_1=-0,65$  эВ, а  $\Delta P_2=-0,15$  эВ; но  $P_1$ , как и  $P_2$ , характеризуют не одну аминогруппу, а совокупность двух, поэтому при рассмотрении процессов, которые затрагивают одну аминогруппу, лучше взять среднюю величину  $-0,4$  эВ. В этом случае оба варианта дают отрицательный знак, однако у диазаадамантана с системой  $N-C-N$  аналогичные варианты дают разные знаки; таким образом, при описании разных процессов в оценках влияния внутримолекулярного взаимодействия могут выявиться даже качественные различия.

Таблицу 3 можно дополнить сведениями о молекулах, в которых группы А и Д расположены так, что могут заметно взаимодействовать через промежуточное свободное пространство; давно известно трансаннулярное взаимодействие в атранах, в различных циклических и поликлинических бифункциональных соединениях, в которых активные центры фиксированы на сравнительно небольшом расстоянии жестким каркасом химических связей, который сам не участвует в сопряжении. Примером может служить аминокетон



Несмотря на своеобразие структуры, по значению  $\Delta P_1$  он мало отличается от других кетонов, включенных в табл. 3, а по  $\Delta\omega_{c=0}$  даже превосходит некоторые из них.

Еще более полезно сравнить молекулу типа  $D-M-A$  с совокупностью двух молекул, одна из которых включает группу А, а другая — Д. На опыте возможно фиксирование подобной пары  $AX+DY$  твердой инертной матрицей (например,  $Ag$ ). Легко представить, что после момента формирования системы  $AX+DY$  возможны дальнейшие эволюции ее, включающие несколько этапов модификации волновых функций и соответственно электронной структуры. При подходящих условиях одним из этапов может оказаться перенос электрона  $D\rightarrow A$ . Знание за-

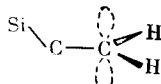
кономерностей формирования потенциала в пределах всей системы (AX+ДУ или Д—М—А) и параметров всех видов релаксации облегчает подбор структуры для использования молекулы или комплекса в «субмикроэлектронных» устройствах. Символическое изображение одного из простейших элементов подобного устройства, включающего одну молекулу типа Д—М—А, дано на рис. 7; о возможностях создания управляемых элементов см. [17, 18, 161].

Изучение функций систем Д—М—А имеет фундаментальное значение для понимания механизма многих важнейших химических, физических и физиологических процессов.

## XI. СОПРЯЖЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Системы связей, разделенные метиленовым мостиком, привлекают в последнее время все большее внимание. Стало очевидным, что привычные представления о малости взаимодействия между подсистемами нельзя распространить на все молекулы с метиленовым мостиком; проявления неаддитивности в некоторых случаях оказываются намного более выразительными, чем, скажем, у бутадиена. Сошлемся на пример реакции сольволиза производных пентациклоноилнитробензоата: под влиянием некоторых малополярных заместителей углеводородного типа, простирающимся через две-три  $\sigma$ -связи C—C, скорость реакции возрастает в  $10^{12}$ — $10^{14}$  раз [162]. Еще более интересные примеры можно привести, если обратиться к ионам, радикалам и электронно-возбужденным молекулам, где энергия сопряжения может оказаться на порядок больше, чем в диенах. Так, в 3-силапропил-катионе при оптималь-

ной конформации



она превышает 25 ккал/

/моль [163].

Большой интерес вызывают аллильные, бензильные и подобные им соединения тяжелых элементов [53, 101, 107, 164—169]. Было необходимо установить главные черты их строения и по возможности найти ответы на следующие вопросы.

1. Чем определяются тенденции к образованию  $\pi$ -комплексов или  $\sigma$ -структур?

2. Как проявления сопряжения в  $\sigma$ -структуратах зависят от природы гетероатома и его валентного состояния, а также от конформации молекулы?

3. Каков механизм этого взаимодействия?

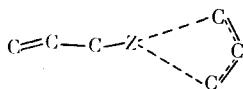
4. Как отражаются на признаках сопряжения релятивистские эффекты?

5. Вносят ли свой вклад в сопряжение неподеленные пары электронов гетероатома?

6. Как взаимосвязаны проявления сопряжения в электронных и колебательных спектрах и перераспределение электронной плотности между фрагментами молекулы?

Касаясь первого вопроса, нужно прежде всего заметить, что в аллильных соединениях в зависимости от природы гетероатома и типов и положения заместителей могут реализоваться различные варианты структуры, в том числе симметричные  $\pi$ -комплексы (характерные для соединений переходных элементов и щелочных металлов), слегка или в значительной степени асимметричные системы и, наконец, типичные  $\sigma$ -аллильные структуры, которые и будут предметом нашего внимания. В последних, в противоположность  $\pi$ -комплексам, имеется более или

менее прочная  $\sigma$ -связь гетероатома с одним терминальным атомом углерода и лишь слабое или пренебрежимо малое перекрывание АО гетероатома и двух других атомов углерода. В отдельных случаях предполагается равновесие между  $\sigma$ -аллильной формой и  $\pi$ -комплексом [170—172]. В сложных молекулах не исключается участие одного гетероатома одновременно в связях двух типов — характерных для  $\pi$ - и  $\sigma$ -структур:



Изучение реакционной способности ряда  $\sigma$ -аллильных систем привело к представлениям о  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжении [101], которое в терминах ЛКСО описывается как смешивание локализованных на связях орбиталей —  $\sigma$ -орбитали  $C—Z$  и  $\pi$ -орбитали  $C=C$ . В дальнейшем спектральные исследования соединений  $\Pi—CH_2—ZY_n$  с атомами  $Z$  из различных групп периодической системы привели к заключениям о специфике соединений тяжелых элементов и элементов первых групп [53, 107, 164]. В этих соединениях явно выражены проявления сопряжения, в частности углубление окраски [160, 164], возрастание электронной поляризуемости, резкое повышение интенсивности раман-линий  $\pi$ -связей [32, 53, 165], специфические изменения реакционной способности [21, 101, 173, 174]; отмечалось уменьшение теплоты гидрирования двойной связи (на 1—10 ккал/моль), понижение частоты колебания и жесткости связи  $C=C$  и в некоторых случаях небольшое сглаживание различий в длинах связей  $C—C$  и  $C=C$  (полное выравнивание имеет место в симметричных  $\pi$ -комплексах).

Смешивание упоминавшихся выше орбиталей  $\pi$  и  $\sigma$  (с соответствующей делокализацией) приводит к расширению энергетической щели между ними и к дестабилизации верхней занятой МО (ВЗМО). Эти особенности выражены тем сильнее, чем ближе по энергии исходные орбитали и чем больше они перекрываются, или, лучше сказать, чем больше интеграл  $\langle \sigma | V | \pi \rangle$  (см. формулу в гл. II). Перекрывание сравнительно мало ( $\pm 30\%$ ) зависит от типа гетероатома  $Z$ , но сильно — от конформации и максимально у *гош*-конформеров. У плоских форм смешивание минимально, и наборы приграничных МО соединений  $AlIZR_n$  можно рассматривать без большой натяжки как совокупность нескольких модифицированных МО пропилена ( $\pi$  и  $\pi^*$ ) и соединений  $ZR_m$  ( $\sigma$ -орбитали, включающие связь  $C—Z$ ,  $n$ -орбитали атома  $Z$  и др.).

Несколько примеров на рис. 8 дают качественное представление о возможностях смешивания орбиталей фрагментов, примыкающих к метиленовому мостику, при сочетаниях разных групп-заместителей  $ZR_n$  и простейших  $\pi$ -псдсистем. В каждом столбце указан соответствующий атом  $Z$ . Сплошные отрезки горизонтальных прямых отображают положение на шкале энергии  $\pi$ -МО пропилена и  $R_3C—CO—R$  и  $\sigma$ -МО молекул  $ZR_m$ , которые имитируют фрагменты молекул  $AlI—ZR_n$  и  $R_3C—CO—CH_2—ZR_n$  при отсутствии сопряжения. Отрезки, разделенные на части, отвечают орбиталям некоторых из соединений  $R—ZH_3$ ; их положение делает понятными причины возможных различий в условиях сопряжения в молекулах  $AlIZR_n$  и  $AlIZH_n$ . Отрезки горизонтальных прямых, разделенные на части, соответствуют предположительным оценкам. Пунктирные линии соединяют однотипные МО. Волнистые линии соответствуют  $\sigma$ -орбиталям модели, в которой не включается вклад релятивистских эффектов [57].

Для составления схемы МО привлечены данные фотоэлектронной и электрон-трансмиссионной спектроскопии [72, 77, 90—92] и также результаты расчетов на уровне МПДП [57, 175, 176]. К сожалению, этот

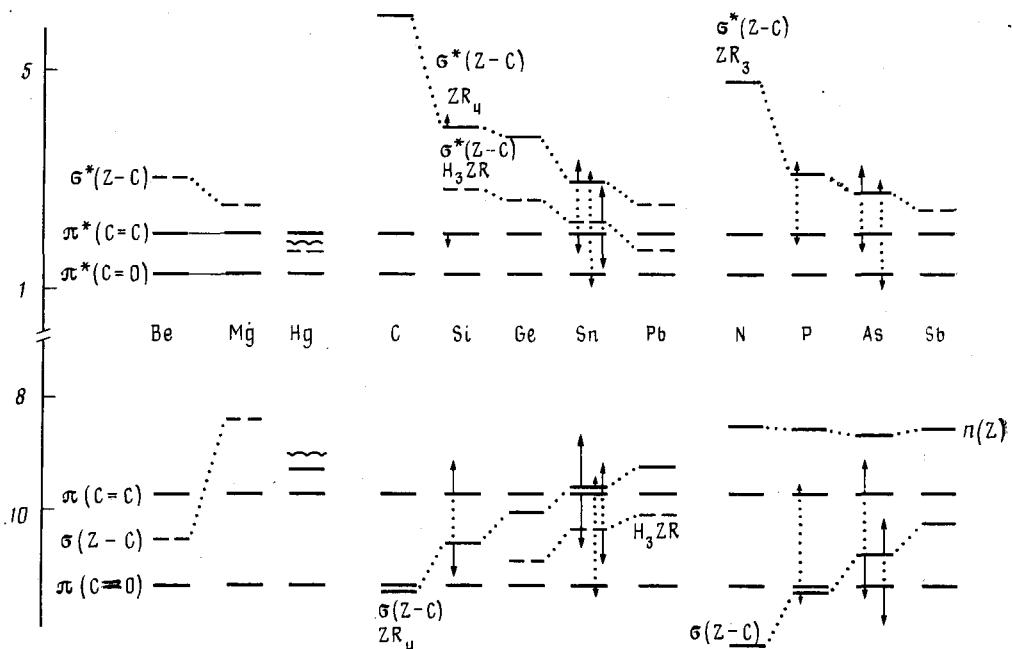


Рис. 8. Схемы расположения  $\pi$ -орбиталей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$ , а также  $\sigma$ -орбиталей, связанных преимущественно со связями  $\text{Z}-\text{C}$  молекул  $\text{ZR}_m$ ; близость  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей благоприятствует их смешиванию у *гош*-конформеров молекул  $\text{II}-\text{CH}_2-\text{ZR}_n$ ; (слева внизу вместо  $\pi(\text{C}=\text{O})$  читай  $\pi(\text{C}=\text{O}^*)$ )

метод не учитывает ридберговых АО и для вакантных орбиталей дает неполные и недостаточно надежные данные. Между тем большая роль ридберговых переходов отмечена в УФ-спектрах многих органических соединений [73, 98, 100, 147]; так, длинноволновый электронный переход  $\text{SnR}_4$  связан с участием  $6s$  и  $6p$  АО олова.

На рис. 8 вертикальные стрелки на примерах соединений Si, Sn, P и As показывают, насколько изменяется положение MO при переходе от невзаимодействующих фрагментов к *гош*-конформерам  $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{Z}$  и  $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{Z}$ . Эти изменения в первом приближении можно приравнять вызванному в основном сопряжением сдвигу при переходе *транс*—*гош* (хотя некоторая делокализация орбиталей и небольшие сдвиги по шкале энергии имеются уже у плоских конформеров). Такого рода изменения у соединений B, C, N, O незначительны, однако у аллильных соединений более тяжелых элементов, где энергетическая щель  $E_{\pi} - E_{\sigma}$  оказывается меньше, они становятся более существенными [57, 107, 175]. Им сопутствуют явные изменения УФ-спектров поглощения [160, 164]; при этом делокализация занятых MO у неплоских конформеров определяет усиление, а сближение граничных орбиталей — батохромный сдвиг полос поглощения, условно обозначаемых как  $\pi \rightarrow \sigma^*$ , которые, таким образом, могут выйти на первый план.

Более разностороннюю информацию об аллильных соединениях дает табл. 4. Приведенные в ней цифры показывают, насколько при переходе от пропилена и  $\text{ZR}_m$  к соединениям  $\text{All}-\text{ZR}_n$  уменьшаются: 1) первый потенциал ионизации  $P_1$  (кроме того, который относится к НЭП атома Z) [39, 72, 77]; 2) длина волны  $\lambda$  первой интенсивной УФ-полосы поглощения растворов в гептане, жирный шрифт [32, 73, 92, 164]; 3) частота валентного колебания  $\omega_{\text{C}=\text{C}}$  [32, 78, 160]. Исходные данные для пропилена:  $P_1 = 9,8$  эВ,  $\Delta P_1 = 0$ ,  $\lambda = 180$  нм,  $\Delta\lambda = 0$ ,  $\omega = 1645$  см $^{-1}$ ,

Таблица 4

Уменьшение первого потенциала ионизации ( $\Delta P_1$ , эВ), длины волны УФ-полосы поглощения ( $\Delta\lambda$ , нм) и частоты валентного колебания  $C=C$  ( $\Delta\omega_{C=C}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) при переходе от  $C=C-C$  к  $C=C-C-ZR_n^*$

				Be (0,5)	B — — —	C 0,2 0 0	N —0,2 2 3	O —0,2 5 2	F —0,7 0 —6
				Mg (0,45)	Al (1,05)	Si 0,8 — 15	P 0,2 — 8	S —0,2 20 5	Cl —0,6 6 2
Ti (0,95)	V —	Mn —	Ni —	Zn 0,96 —	Ga (1,05) —	Ge 0,9 — 20	As 0,5 25 —	Se —0,1 20 —	Br —0,4 12 —
47 —	— —	25 —	(40) —	25 —	(20) —	13 —	10 —	8 —	7 —
Zr —	Nb —	Tc —	Pd —	Cd —	In (0,45) —	Sn 1,2σ —	Sb (0,7) —	Te 0 —	I 0 —
50 —	(37) —	— (50)	(30) —	— 50	— 20	30 —	— 18	40 15	20 17
Hf 1,1σ —	Ta <sup>V</sup> —	Re —	Pt —	Hg 0,95 —	Tl — —	Pb (0,85) —	— —	— —	— —
42 —	(30) —	27 —	(32) —	20 —	— —	— —	— —	— —	— —

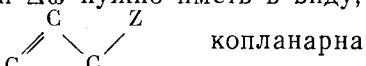
\* Под символом каждого элемента в первой строке указаны величины  $\Delta P_1$ , во второй —  $\Delta\lambda$ , в третьей —  $\Delta\omega_{C=C}$ .

$\Delta\omega=0$ . В условиях эксперимента в большинстве случаев преобладало содержание *гош*-конформеров, что способствовало усилиению признаков сопряжения. Ориентировочные оценки, основанные на аналогиях или на приближенных квантовохимических расчетах и пригодные только для качественных суждений, даны в табл. 4 в скобках; они соответствуют конформациям *гош*.

Уменьшение потенциала ионизации ( $\Delta P_1$ ) характеризует дестабилизацию ВЗМО при переходе от невзаимодействующих фрагментов (имитируемых молекулами  $ZR_m$  и пропилена) к реальной системе  $C=C-C-ZR_n$  с орбиталами смешанного типа  $\pi/\sigma$ . В тех случаях, когда  $\sigma$ -МО  $ZR_m$  лежит выше, чем  $\pi$ -МО пропилена и вносит доминирующий вклад в ВЗМО  $AlZR_n$ , от нее и ведется отсчет  $\Delta P_1$ ; в табл. 4 соответствующие цифры отмечены буквой  $\sigma$ . Так или иначе, величина  $\Delta P_1$  отражает преимущественно влияние сопряжения; у большинства соединений она довольно близка к тому, что должно наблюдаться при конформационном переходе *транс*—*гош*. Последнее косвенно подтверждается приблизительным постоянством  $E_\pi$  у *транс*-конформеров. Однако среди соединений некоторых элементов (в особенности Li, F, Cl) такого постоянства нет; здесь сказывается влияние отличий потенциальных полей в зоне гетероатома, которое обычно квалифицируется как индуктивный эффект.

Сдвиг УФ-полосы ( $\Delta\lambda$ ) во всех случаях определен относительно пропилена. У соединений *p*-элементов 2-го периода это  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход, у соединений тяжелых элементов — переход с участием МО, в которые значительный вклад вносят АО гетероатома; при этом участие ридберговых состояний вполне вероятно (см. выше).

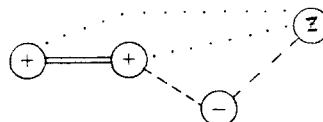
При интерпретации приведенных значений  $\Delta\omega$  нужно иметь в виду, что в других структурах, где подсистема



и нет вызванного сопряжением понижения жесткости двойной связи, но остается влияние большой массы гетероатома, разность  $\Delta\omega$  оказывается в 2—3 раза меньше [165], т. е. мало существенной.

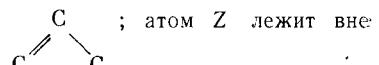
Из табл. 1 и 4 и рис. 8 видно, что имеется некоторое соответствие между спектрами соединений  $ZR_m$  и  $AlZR_n$ ; при вариациях  $Z$  с переходом по периодической системе сверху вниз и справа налево рассмотренные признаки сопряжения у аллильных соединений в общем нарастают (ср. данные в гл. V). У соединений наиболее тяжелых элементов эта тенденция смягчается, частично за счет вклада релятивистских эффектов (см. [57], а также [177]). При этом большое значение имеет энергия  $\sigma$ -орбиталей. Рисунок 8 показывает, что при вариациях  $Z$  с переходом в пределах одной подгруппы элементов сверху вниз  $\sigma$ -МО соединений  $ZR_m$  располагаются все выше и, таким образом, энергетическая щель  $E_{\pi} - E_{\sigma}$  сужается (что благоприятствует смешиванию  $\pi/\sigma$ ), но далее, когда  $\sigma$ -МО оказывается выше, чем  $\pi$ -МО, и щель начинает уже расширяться, смешивание  $\pi/\sigma$  должно ослабляться (но при дальнейшем нарастании батохромного сдвига УФ-полос поглощения). Подобные изменения занятых и вакантных МО при этом отнюдь не «синхронны». Что касается смешивания  $n$ - и  $\pi$ -орбиталей, то здесь (в отличие от системы  $P-ZR_n$ , где нет мостиковой группы) оно очень мало.

Механизм сопряжения в  $\sigma$ -аллильных соединениях можно пояснить, пользуясь максимально упрощенной схемой:



на которой четыре атома главной цепи  $C=C-C-Z$  изображены кружками; линии между кружками символизируют попарное взаимодействие АО. Символами (+) и (—) отмечены знаки вкладов  $2p_x$  АО трех атомов углерода в ВЗМО, близкую по структуре к  $\pi$ -орбитали этилена<sup>7</sup>, но включающую дополнительно небольшой вклад  $2p_x$  АО мостикового атома  $C_{\alpha}$ . Если эта АО имеет, кроме того, отличную от нуля заселенность перекрывания с орбиталями гетероатома  $Z$  (что имеет место в неплоских конформерах), то создаются условия для формирования делокализованных МО, включающих всю систему  $C=C-C-Z$ . Можно сказать, что конформация системы определяет упомянутую заселенность перекрывания, а переход к соединениям тяжелых элементов означает более высокое (и близкое к  $\pi$ -орбитали) расположение на шкале энергий  $\sigma$ -орбитали типа  $C-Z$ , благоприятствующее смешиванию  $\pi/\sigma$ . В соответствии с вышеприведенной (далеко не полной) схемой, АО гетероатома  $Z$  могут, по крайней мере в неплоских конформерах, привлекаться к  $\pi$ -МО за счет перекрывания: 1) с  $2p_x$  АО  $C_{\beta}$  и  $C_{\gamma}$  (взаимодействие через пространство, отмеченное пунктиром) и 2) с  $2p_x$  АО  $C_{\alpha}$  (взаимодействие через мостик или, другими словами, связь между фрагментами за счет одновременного перекрывания АО  $2p_x$  мостикового атома  $C_{\alpha}$  с орбиталями  $X$  и  $C=C$ ). Вообще говоря, каждый из этих двух каналов в отдельности мог бы способствовать дестабилизации ВЗМО и уменьшению первого потенциала ионизации; в рассматриваемом случае вклады этих каналов имеют разные знаки и поэтому не исключают-

<sup>7</sup> Декартова ось  $x$  перпендикулярна плоскости



этой плоскости.

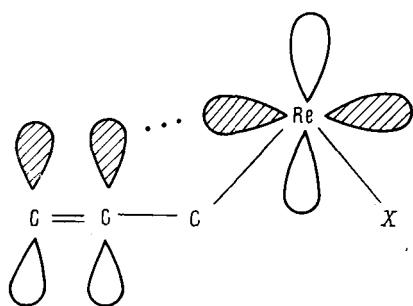


Рис. 9

Рис. 9. Участие  $d$ -АО Re в сопряжении [179]

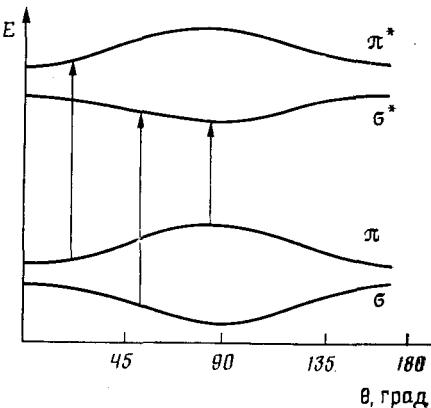
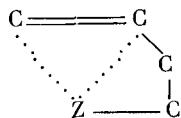


Рис. 10

Рис. 10. Энергия  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей  $\text{XHg}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  при различных конформациях [175]; стрелками отмечены типы разрешенных электронных переходов

ся возможность из «аннигиляции» (как в некоторых диенах [178]). Каждой из двух каналов доминирует, вообще говоря, зависит от природы гетероатома, мостиковой группы и  $\pi$ -связи, а также от конформации молекулы и от структуры конкретных орбиталей. Смешивание разных орбиталей двух активных центров может определяться разными каналами; так, не исключено, что верхние занятые орбитали фрагментов смешиваются за счет одного канала, а вакантные — за счет другого.

Согласно расчетам [57, 107, 176] у большинства  $\sigma$ -аллильных соединений  $p$ -элементов резко доминирует взаимодействие через мостик; оно и определяет дестабилизацию ВЗМО (до 1—1,5 эВ). При этом специфика конформации сказывается главным образом через заселенность перекрывания АО  $2p_x$  атома  $C_x$  и орбиталей атома  $Z$  (хотя последняя вносит лишь небольшой вклад в формирование химической связи  $C-Z$ ). Взаимодействие через пространство в таких молекулах совсем незначительно. Однако более диффузные АО гетероатома, например  $s$ -АО щелочных металлов, могут, так же как и  $d$ -орбитали переходных металлов, эффективно перекрываться с АО всех трех атомов углерода; в этих условиях легко образуются  $\pi$ -комплексы, применительно к которым более уместно говорить уже не о взаимодействии через пространство, а о химических связях с гетероатомом. Участие  $d-\pi$ -перекрывания в  $\sigma$ -аллильном соединении рения отражено по [179] на рис. 9. В любом случае наличие двух-трех метиленовых групп вместо одной ослабляет взаимодействие через мостиковую систему и облегчает пространственное сближение гетероатома и двойной связи, создавая дополнительные возможности взаимодействия через пространство:



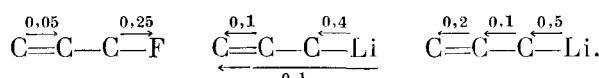
В каком соответствии находятся вышеприведенные заключения о механизме сопряжения, основанные на рассмотрении делокализованных МО, и известные представления о  $\sigma-\pi$ -сопряжении как следствии

перекрывания локализованных на связях  $\pi$ -орбитали  $C=C$  и построенной из гибридизованных АО  $\sigma$ -орбитали  $C-Z$ ? Электронная плотность на локализованной  $\sigma$ -орбитали формируется несколькими делокализованными  $\sigma$ -МО, но взаимодействует с  $\pi$ -орбиталью в нашем случае лишь одна из них (верхняя занятая  $\sigma$ -МО), так как остальные сильно отличаются от  $\pi$ -орбитали по энергии. Таким образом, «сопряжение с  $\sigma$ -связью» можно истолковать как участие именно этой «составляющей» (отнюдь не локализованной на одной рассматриваемой  $\sigma$ -связи и не играющей главной роли в образовании химической связи  $C_a-Z$ ). С другой стороны, можно сказать, что для описания влияния сопряжения на параметры отдельной химической связи (например, на силовую постоянную) система локализованных орбиталей более или менее удобна, но для описания электронных спектров поглощения и различных «одноэлектронных» свойств более удобно привлечение делокализованных МО.

Для большинства  $\sigma$ -аллильных соединений в силу влияния стерических факторов и сопряжения (в противоположность системам  $\pi-\pi$ -сопряжения) энергетически более выгодна *гош*-конформация. При этом энергия сопряжения, которая связана со слабым взаимодействием сильно различающихся по энергии граничных орбиталей, в основном электронном состоянии мала ( $<3$  ккал/моль) [166, 180]. Она оказывается несколько больше у соединений тяжелых элементов, хотя здесь происходящие при переходе *s-транс*—*гош* изменения энергии электронов, занимающих  $\pi$ -МО и  $\sigma$ -МО, в некоторой степени взаимно компенсируются; однако после перехода молекулы в первое электронно-возбужденное ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ ) или ионизированное состояние подобной компенсации уже нет и зависимость энергии молекулы от конформации должна быть значительной [174] (см. рис. 10, а также рис. 3 в статье [164]). Не только не компенсируются, но, напротив, складываются результаты изменений энергии ВЭМО и НВМО, если речь идет о сдвиге длинноволновой полосы поглощения. Таким образом, сопряжение мало сказывается на энергии невозбужденной нейтральной молекулы, более значительно — на потенциалах ионизации и сродстве к электрону и сильно влияет на УФ-спектр поглощения.

Что касается перераспределения электронной плотности между гетероатомом и вирильной группой, то согласно расчетам [166, 167, 175, 176] в аллильных соединениях большинства *p*-элементов оно незначительно и почти не зависит от конформации; при этом более показательно влияние гетероатома на заряд атома  $C_1$ , который варьирует в пределах  $\pm 0,03$  е.

Перераспределение электронной плотности по атомам главной цепи у аллилфторида и гипотетической модели  $\sigma$ -аллиллития более значительно и для *гош*-конформеров отображается символическими схемами [57, 176]:

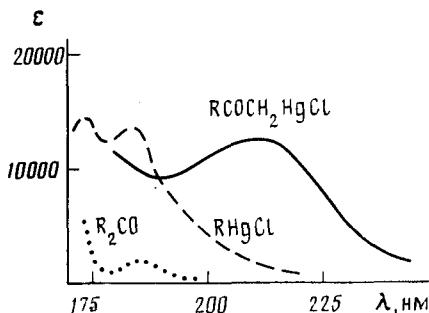


Именно в этих двух крайних случаях результаты похожи на то, что можно было ожидать на основе представлений об индуктивном влиянии сильно полярных связей  $C-Z$ . Однако включение в схему двух (из множества возможных) равноценных вариантов для аллиллития достаточно, чтобы обратить внимание на неоднозначность трактовки. Последняя представляется еще менее весомой в связи со значительным уменьшением перераспределения зарядов у плоских конформеров обоих соединений. Во всяком случае, оценка участия отдельных МО и простран-

ственного распределения электронной плотности у разных конформеров приводит к более полноценному описанию всей картины.

Рассматривая более широкий круг аллильных соединений, можно сказать, что малая электроотрицательность группы  $-ZR_n$  в общем благоприятствует переносу электронной плотности — в  $\sigma$ -аллильных формах преимущественно на мостиковый атом углерода, а в  $\pi$ -комплексах — на терминальные атомы С. Если называть такую группу  $\sigma$ -донором, то группу  $-CH_2-ZR_n$  можно считать  $\pi$ -донором. В соответствии с этим, например, константа Гаммета  $\sigma_{para}$  группы  $-CH_2-SnR_3 = -0,35$ , в то время как у группы  $-SnR_3$  она близка к нулю [127]; еще более выразительны данные для соединений Hg и Pb.

Рис. 11. Признаки неаддитивности в УФ-спектре поглощения  $RCOCH_2-HgCl$ ; полоса поглощения, близкая по типу к  $\pi \rightarrow \sigma^*$  [180]



Большую часть заключений об аллильных соединениях можно распространить на бензильные, инденильные и другие системы сходного гипа. Можно ли их отнести также к соединениям  $R_nZ-CH_2-A$ , включающим  $\pi$ -акцептор А, например CN, COR,  $NO_2$ ? Данные для аминов,  $R_2N-CH_2-A$ , были уже обсуждены в гл. X. Тяжелые атомы Z с малой электроотрицательностью в несколько большей степени, чем в аллильных соединениях, способствуют здесь понижению жесткости  $\pi$ -связи, усилию других признаков  $\sigma-\pi$ -сопряжения, переносу заряда «атом металла  $\rightarrow$  терминальный атом  $\pi$ -связи» (см. спектры карбонильных соединений [44, 124, 158, 160, 164, 165, 181] и нитрилов [124, 157, 182]).

Рассмотрим в качестве примера систему связей  $XHg-C-C=O$ . Согласно приближенным квантовохимическим расчетам [183] в плоском конформере перенос заряда  $Hg \rightarrow O$  должен составлять  $\sim 0,02$ ; при нарушении копланарности намечается связанное с сопряжением дополнительное изменение зарядов на атомах (до 0,02) и порядков связей (до 1–2%) и очень слабое связывание  $Hg-C$  (отмечено пунктиром).

Однако описание этих небольших изменений как некоторой тенденции к структуре  $X-Hg^+ C=C-\bar{O}$  (подобно тому, как в [44]) можно привлечь лишь при качественном обсуждении. Сопряжение благоприятствует здесь преобладанию  $g\ominus$ -конформеров и, в соответствии с этим, более явной неаддитивности в формировании УФ-спектра поглощения (рис. 11) и понижению частоты  $C=O$  [181].

У соединений с кислородным мостиком,  $X-O-COR$ , частота  $C=O$  значительно более чувствительна к изменениям структуры X, чем у соединений с мостиками  $CH_2$ , NH, S, Ph. Так, в ряду соединений  $R_nZ-O-COR$  она варьирует в пределах от  $1785 \text{ cm}^{-1}$  при  $Z=O$  до  $1645$  при  $Z=Sb^{III}$ ,  $1620$  при  $Z=Pb$  и  $1560$  у анионов ( $OCOR$ ) $^-$  [181]. Здесь мы имеем сочетание  $\pi-\pi$ -сопряжения в подсистеме  $O-COR$ , которому способствует копланарность, и  $\sigma-\pi$ -сопряжения, которому способствуют нарушения копланарности. При этом соответствие между электроотрицательностью группы  $ZR_n$  и влиянием последней на  $\omega_{C=O}$  далеко не

полное [184]. Оно не отмечается также при сравнении подсистем  $A-M-Sb^{III}$  и  $A-M-Sb^V$ : фрагмент  $M-Sb^V$  как часть системы сопряжения и  $\pi$ -донор, судя по данным [185], намного более активен (а подсистема  $-M-Au$  более активна, чем  $-M-Hg$  [186]). Интересные данные об ароматических соединениях с мостиками  $-O-$  и  $-NH-$  можно найти в работах [187, 188].

Вся совокупность полученных данных, которые отмечались в X и XI главах, создает основу для интерпретации закономерностей и механизма взаимного влияния атомных групп, разделенных мостиковой группой ( $X-M-Y$ ); она дает дополнительные возможности для суждения о сопряжении в электронно-возбужденном и ионизированном состояниях и относительной стабильности  $\sigma$ -структур и  $\pi$ -комплексов. Влияние заместителей через мостиковую группу имеет первостепенное значение для физических и химических свойств многих органических соединений; в ряде случаев оно оказывается даже более значительным, чем в системах  $X-Y$ .

## XII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установление механизма и закономерностей взаимного влияния атомных групп входит в круг фундаментальных проблем органической химии. Оно приводит, в конечном счете, к более компактному описанию огромного, почти необозримого экспериментального материала и тем самым к улучшению его использования и к повышению продуктивности работы исследователей, стремящихся получить соединения с нужными свойствами.

Взаимное влияние функциональных групп проявляется в виде сложной совокупности разнородных признаков неаддитивности; эти признаки не связаны между собой простыми и универсальными количественными корреляциями; достаточно сказать, что изменение структуры интерфейса приводит подчас к усилению одних и ослаблению других признаков сопряжения. В этих условиях установление хотя бы основных тенденций — там, где это удается — уже является полезным шагом и облегчает дальнейшие поиски.

Используемые в литературе схемы выделения разных форм внутримолекулярного взаимодействия, в том числе сопряжения и индуктивного эффекта, имеют условный характер и притом очень далеки от единогообразия, что весьма усложняет сопоставление заключений разных авторов. Расчеты вклада индуктивного эффекта при изучении взаимодействия активных центров молекулы нередко основываются на оценках диэлектрической постоянной  $\epsilon$  промежуточной среды, которая рассматривается скорее как «черный ящик». Подгонка или подбор  $\epsilon$  из интервала от 1 до  $\infty$  и использование простого закона Кулона выявляют несостоятельность метода.

С сопряжением и другими формами взаимного влияния атомных групп прямо или косвенно связаны почти все наиболее важные особенности физических, химических и технических свойств органических соединений, в том числе возможности эволюции состояния молекулы во времени (миграции энергии возбуждения или электрона по цепи химических связей).

Все формы сопряжения заслуживают пристального внимания. Признаки сопряжения  $\sigma$ -связей не составляют при этом исключения. Они существенны уже в молекулах  $n$ -алканов, а в некоторых системах оказываются даже более значительными, чем в молекулах с сопряженными  $\pi$ -связями. Однако в условиях исключительного многообразия практических применений органических соединений не представляется удивительным, что в сднх случаях важную или решающую роль играет

сильное, а в других, напротив, очень слабое взаимодействие между активными центрами. Последнее стало привлекать все большее внимание в связи с развитием некоторых новых направлений; в числе их — изучение возможностей использования для создания «субмикроэлектронных» систем преобразования информации с исключительно высокой плотностью упаковки, поскольку здесь одна молекула с несколькими активными центрами может, в принципе, выполнять функции целого блока.

Успехи в технике эксперимента и квантовохимических расчетов, синтез и исследование новых, ранее недоступных модельных соединений, опыт логического анализа и обобщений позволили значительно продвинуться вперед в понимании важнейших проблем теоретической органической химии, в частности охарактеризовать основные аспекты сопряжения с участием гетероатомов из всех групп периодической системы элементов и при этом оценить роль релятивистских эффектов. Несмотря на некоторые разочарования и на возникновение ряда трудностей на новом уровне, можно, несомненно, рассчитывать на дальнейший быстрый прогресс и превращение науки о строении молекул в действенный инструмент поисковых исследований, направленных на решение задач практической химии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Н. Д.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 177.
2. Шорыгин П. П., Бурштейн К. Я.//Там же. 1981. Т. 50. С. 1345.
3. Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П. Квантовохимические расчеты в органической химии. М.: Наука, 1989. 104 с.
4. Kutzelnigg W.//J. Molec. Structure. 1988. V. 181. P. 33.
5. Pyykkö P.//Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 563.
6. Balasubramanian K.//J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 6585.
7. Oster T., Kuehn A., Illenberger E.//Int. J. Mass Spectrom. 1989. V. 89. P. 1.
8. Chen E. C., Wentworth W. E.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 171. P. 271.
9. Bowman R. M., Dantus M., Zewail A. H.//Chem. Phys. Lett. 1989. V. 156. P. 131.
10. Dantus M., Bowman R. M., Baskin J. S. et al.//Ibid. 1989. V. 159. P. 406.
11. Williams S. O., Imre D. G.//J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6648.
12. Chau F. T., McDowell C. A.//J. Molec. Structure. 1985. V. 129. P. 169.
13. Sacher E.//J. Electron. Spectrosc. 1989. V. 48. P. 375.
14. Maier S., Port H., Wolf H. C.//Synth. Metals. 1989. V. 29. P. E517.
15. Cook I. B., Sadek M., Ternai B.//Austral. J. Chem. 1989. V. 42. P. 259.
16. Luryi S.//Solid. State Commun. 1988. V. 65. P. 787.
17. Aviram A.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 5687; 1990. V. 112. P. 4206.
18. Barker J. R.//Hybrid Circuits. 1987. N 14. P. 19.
19. Verhoeven J. W.//Chemisch Magazine. 1988. P. 769.
20. Травень В. Ф., Степанов Б. И.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 897.
21. Baidin V. N., Timoshenko M. M., Chizhov Y. V. et al.//J. Organomet. Chem. 1985. V. 292. P. 55.
22. Nakagaki R., Mutai K., Nagakura S.//Chem. Phys. Lett. 1989. V. 154. P. 581.
23. Randhawa H. S., Suri S. K.//J. Phys. Org. Chem. 1990 V. 3. P. 13.
24. Шорыгин П. П., Попов Е. М.//Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 1429.
25. Scott L. T.//Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 105.
26. Cremer D.//Tetrahedron. 1988. V. 44. P. 7427.
27. Шилов Г. В., Пономарев В. И.//Журн. структ. химии. 1989. Т. 30. № 5. С. 90.
28. Dewar M. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 669.
29. Streitwieser A., Vorpagel E. R.//Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1988. V. 53. P. 1961.
30. Dewar M. J.//Molecular Structure and Energetics/Ed. J. Liebman. 1988. V. 6. P. 1.
31. Shaik S. S., Hiberty P. C., Ohanessian G. et al.//J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 5086.
32. Шорыгин П. П.//Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 694.
33. Ashe A. J., Ludwig E. G., Oleksyszyn J. et al.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 337.
34. Mundt O., Riffel H., Becker G. et al.//Z. Naturforsch. B. 1988. B. 43. S. 952.
35. Harper J. R., Fountain M. E., Rheingold A. L.//Organometallics. 1989. V. 8. P. 2316.
36. Gasteiger J., Saller H.//Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 699.
37. Татевский В. М. Строение молекул. М.: Химия, 1977. 530 с.
38. Appel R., Barth V., Paulen W. et al.//Phosph. Sulfur. 1986. V. 26. P. 1.

39. Нефедов В. И., Вовна В. И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. М.: Наука, 1989. 200 с.
40. Stock L. M. //J. Chem. Educ. 1972. V. 49. P. 400.
41. Houk K. N., Davis L. P., Newkome G. R. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 8364.
42. Соколов Н. Д. //Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 2195.
43. Пальм В. А. //Реакционная способность органических соединений. Тарту, 1968. Т. 5. С. 583.
44. Guerrero S. A., Barros J. R., Wladislaw B. et al. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1983. P. 1053.
45. Верещагин А. Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
46. Ritchie J. P. //Tetrahedron. 1988. V. 44. P. 7465.
47. Шорыгин П. П., Ильичева З. Ф. //Изв. АН СССР. Сер. физ. 1958. Т. 22. С. 1058.
48. Коптюк В. А., Салахутдинов Н. Ф. //Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 1386.
49. Abraham R. J., Hudson B. //J. Comput. Chem. 1984. V. 5. P. 562.
50. Topsom R. D. //Accounts Chem. Research. 1983. V. 16. P. 292.
51. Шатковская Д. Б., Гинейтите В. Л. //Журн. структ. химии. 1988. Т. 29. № 1. С. 21.
52. Уановская Л. А., Крышталь Г. В., Яковлев И. Р. et al. //Tetrahedron. 1973. V. 29. P. 2053, 4321.
53. Шорыгин П. П., Алауне З. Б. //Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 2299.
54. Galasso V. //Chem. Physics. 1989. V. 138. P. 231.
55. Balaji V., Ng L., Jordan K. D. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6957.
56. Martin H. D., Mayer B. //Angew. Chemie. 1983. B. 95. S. 281.
57. Исаев А. Н., Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. Т. 2320; 1989. С. 1570.
58. Rendell A. P., Bacsikay G. B., Hush N. S. //J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8343.
59. Paddon-Row M. N. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. P. 257; 1990. P. 425.
60. Oevering H., Paddon-Row M. N., Heppener M. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3258.
61. Oevering H., Verhoeven J. W., Paddon-Row M. N. et al. //Chem. Phys. Letters. 1988. V. 143. P. 488; V. 150. P. 179.
62. Closs G. L., Piotrowiak P., McInnis J. M. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2652.
63. Došen-Mićović L., Exner O. //J. Molec. Structure. 1989. V. 197. P. 361.
64. Морозов В. А., Шорыгин П. П. //Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. С. 214.
65. Шорыгин П. П. //Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 1477.
66. Шорыгин П. П. //Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1697.
67. Schleyer P., Kost D. //J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2105.
68. Dobbs K. D., Hehre W. J. //Organometallics. 1986. V. 5. P. 2057.
69. Marynick D. S., Kirkpatrick C. M. //J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1993.
70. Carter E. A., Goddard W. A. //Organometallics. 1987. V. 7. P. 675.
71. Zilm K. W., Lawless G. A., Merrill R. M. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 7236.
72. Lias S. G., Bartmess J. E., Liebman J. F. et al. //J. Phys. Chem. Reference Data. 1988. V. 17. Suppl. N 1. P. 1.
73. Higa K. T., Harris D. S. //Organometallics. 1989. V. 8. P. 1674.
74. Chang F. C., Young V. Y., Prather J. W. //J. Electron. Spectrosc. 1986. V. 40. P. 363.
75. Aoyama M., Masuda S., Ohno K. //J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 1800.
76. Elbel S., Egsgaard H., Carlsen L. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 481.
77. Rao C. N., Basu P. K., Hegde M. S. //Appl. Spectr. Rev. 1979. V. 15. P. 1.
78. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds/Ed. G. Davidson. L., Chem. Soc. 1988. V. 21; 1989. V. 22.
79. Allinger N. L., Quinn M. I., Chen K. et al. //J. Molec. Structure. 1989. V. 194. P. 1.
80. Schwerdtfeger P. //J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2818.
81. Hase Y., Vazquez P. A. //Anais Acad. Brasileira Cienc. 1987. V. 59. P. 355.
82. Quelch G. E., Hillier I. H. //J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1987. V. 83. P. 1637.
83. Imai Y., Aida K., Itaya K. //Spectrochim. acta. 1988. V 44A. P. 179.
84. McKean D. C., McQuillan G. P., Duncan J. L. et al. //Ibid. 1987. V. 43A. P. 1405.
85. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Изд-во стандартов, 1986. 240 с.
86. Верещагин А. Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1988. 110 с.
87. Molecular Structure and Energetics/Ed. J. Liebman. N. Y.: VCH Publishers, 1987. V. 2.
88. Jackson R. L. //Chem. Phys. Letters. 1989. V. 163. P. 315.
89. Тельной В. И., Ларина В. Н., Карапаев Е. Н. и др. //Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3108.
90. Giordan J. C., Moore J. H., Tossel J. A. //J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5600.
91. Pearson R. G. //J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 1423.
92. Distefano G., Modelli A., Guerra M. et al. //J. Molec. Structure. 1988. V. 174. P. 177.
93. Organic Electronic Spectral Data/Ed. J. P. Phillips N. Y.: J. Wiley, 1989. V. 25; 1990. V. 26.

94. Sasaki M., Kawakyu Y., Mashita M.//Japan J. Appl. Phys. Pt 2. 1989. V. 28. P. L131.
95. Fischer M., Lückerath R., Balk P. et al.//Chemotronics. 1988. V. 3. P. 156.
96. Suto M., Ye C., Lee L. C.//J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 160.
97. Ibuki T., Hiraya A., Shobatake K.//Ibid. 1990. V. 92. P. 2797.
98. Fernandez J., Lespes G., Dargelos A.//Chem. Phys. 1986. V. 111. P. 97.
99. Itoh H., Watanabe M., Mukai S. et al.//J. Cryst. Growth. 1988. V. 93. P. 165.
100. Ibuki T., Hiraya A., Shobatake K.//Chem. Phys. Lett. 1989. V. 160. P. 152.
101. Несмиянов А. Н., Кабачник М. И.//Журн. общ. химии. 1955. Т. 25. С. 41.
102. Wopenka B.//Earth Planetary Sci. Lett. 1988. V. 88. P. 221.
103. Winnewisser G.//J. Mol. Structure. 1990. V. 217. P. 363.
104. Koyama Y., Hosomi M., Hashimoto H. et al.//Ibid. 1989. V. 193. P. 185.
105. Singh U. C., Basu P. K., Rao C. N.//Ibid. 1982. V. 87. P. 125.
106. Аникин Н. А., Кустов В. Г., Багатурьянц А. А. и др.//Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 3285.
107. Шорыгин П. П., Бурштейн К. Я., Исаев А. Н., Промыслов В. М.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. С. 158.
108. Zuo F., Epstein A. J., Yang X. Q. et al.//Synth. Metals. 1987. V. 17. P. 433.
109. Lopez Navarrete J. T., Zerbi G.//Solid State Commun. 1987. V. 64. P. 1183; 1990. V. 74. P. 139.
110. Jeyadev S., Conwell E. M.//Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 8262.
111. Tanaka K., Yamanaka S., Nishio S. et al.//Synth. Metals. 1989. V. 28. P. D267.
112. Ashikaga K., Ito S., Yamamoto M. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 198.
113. Paddon-Row M. N., Oliver A. M., Warman J. M. et al.//J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6958.
114. Lightner D. A., Gawronski J. K., Bouman T. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 5749.
115. Gleiter R., Toyota A., Bischof P. et al.//Ibid. 1988. V. 110. P. 5490.
116. Шорыгин П. П., Исаев А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 307.
117. Dougherty D., Brint P., McGlynn S. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5597.
118. Alder R. W., Arrowsmith R. J., Casson A. et al.//Ibid. 1981. V. 103. P. 6137.
119. Шорыгин П. П., Петухов В. А., Нефедов О. М. и др.//Теорет. и эксперим. химия. 1966. Т. 2. С. 190.
120. Adams S., Draeger M.//Main Group Metal. Chem. 1988. V. 11. P. 151.
121. Gineityte V., Shatkovskaya D.//J. Molec. Structure (Theochem). 1989. V. 201. P. 49.
122. Шорыгин П. П., Лопатин Б. В., Бочкарева М. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 2010.
123. Chowdhury S., Kishi H., Dillow G. W. et al.//Canad. J. Chem. 1989. V. 67. P. 603.
124. Olivato P. R., Guerrero S. A., Modelli A. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. P. 1505; 1990. P. 465.
125. Silvestro T., Topsom R. D., Bock C. W. et al.//J. Molec. Structure (Theochem). 1989. V. 184. P. 33.
126. Ягудаев М. Р., Попов Е. М., Яковлев И. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. С. 1189.
127. Егорочкин А. Н., Разуваев Г. А.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. С. 129.
128. Murray J. S., Politzer P.//Chem. Phys. Lett. 1988. V. 152. P. 364.
129. Wiberg K. B., Laidig K. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5935.
130. Eisenstein M., Hirshfeld F. L.//J. Comput. Chem. 1983. V. 4. P. 15.
131. Dwivedi A. M., Krimm S., Mierson S.//Spectrochim. Acta. 1989. V. A45. P. 271.
132. Politzer P., Sukumar N., Jayasuriya K. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3425.
133. Шляпчиков В. А. Колебательные спектры алифатических нитро соединений. М.: Наука, 1989. 134 с.
134. Шорыгин П. П., Гейдерих М. А., Амбруш Т. И.//Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 335.
135. Розова Т. И., Ратовский Г. В., Доленко Г. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1287.
136. Гельфонд А. С., Галяметдинов Ю. Г., Ермилова И. П. и др.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 559.
137. Чувашев Д. Д., Ратовский Г. В., Закжевский В. Г.//Там же. 1987. Т. 57. С. 907.
138. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 225.
139. Schaefer T., Penner G. H.//Canad. J. Chem. 1988. V. 66. P. 1641.
140. Lumbroso H., Liegeois C., Dereu N. et al.//J. Molec. Structure. 1980. V. 67. P. 251.
141. Кейко В. В., Синеговская Л. М., Гусарова Н. К. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 331.
142. Гурьянова Е. Н., Соболев А. Н., Ромм И. П.//Химическая связь и строение молекул. М.: Наука, 1984. С. 97.
143. Шорыгин П. П., Шостаковский М. Ф., Прилежаева Е. Н. и др.//Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1961. С. 1571.
144. Чмутова Г. А., Карелов А. А., Втюрина Н. Н.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 2275.

145. Катаева Л. М., Шагидуллин Р. Р., Рыдванский Ю. В. и др.//Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. С. 742.
146. Tokue I., Hiraya A., Shobatake K.//Chem. Phys. 1989. V. 130. P. 401.
147. Scott J. D., Causley G. C., Russell B. R.//J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 6577.
148. Reynolds W. F., Dais P., McIntyre D. W. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 378.
149. Maurin J., Krygowski T. M.//J. Molec. Structure. 1988. V. 172. P. 413.
150. Furukawa J., Murata S., Sakiyama M. et al.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 3058.
151. Hiberty P. C., Ohanessian G.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6963.
152. Krygowski T. M., Turowska-Tyrk I.//Collect. Czech. Chem. Commun. 1990. V. 55. P. 165.
153. Лопатин Б. В., Шорыгин П. П., Городилова Т. Е.//Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. С. 950.
154. Schorygin P. P.//Mikrochimica Acta. 1955. S. 630.
155. Cai J. F., Topsom R. D.//J. Molec. Structure. 1990. V. 204. P. 353.
156. Prabhamirashi L. S.//Spectrochim. Acta. 1988. V. A44. P. 213.
157. Шорыгин П. П., Роцупкин В. П., Столярова Л. Г.//Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. С. 605.
158. Distefano G., Guerra M., Jones D. et al.//J. Electron. Spectr. 1989. V. 49. P. 281.
159. McKee M. L.//Chem. Phys. Lett. 1989. V. 164. P. 520.
160. Шорыгин П. П., Петухов В. А., Хоменко А. Х. и др.//Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 1057, 1584.
161. Carter F. L., Siatkowski R. E.//Molec. Structure Energet. 1989. V. 11. P. 307.
162. Brown H. C., Ravindranathan M.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 299.
163. Block E., Yencha A. J., Aslam M. et al.//Ibid. 1988. V. 110. P. 4748.
164. Шорыгин П. П., Петухов В. А., Столярова Л. Г.//Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. С. 441.
165. Nesmeyanov A. N., Aleksanyan V. T., Denisovich L. I. et al.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 172. P. 133.
166. Bursthein K. Y., Isaev A. N., Shorygin P. P.//Ibid. 1989. V. 361. P. 21.
167. Бутин К. П., Шейбе Д. И., Мамаев В. М. и др.//Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. С. 1346.
168. Травень В. Ф., Родин О. Г.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 441.
169. Schmidt H., Schweig A., Vermeer H.//J. Molec. Structure. 1977. V. 37. P. 93.
170. Larson E. J., Van Dort P. C.//Organometallics. 1988. V. 7. P. 1183.
171. Chisholm M. H., Hampden-Smith M. J., Huffman J. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4070.
172. Hoffmann E. G., Kallweit R., Schroth G. et al.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 97. P. 183.
173. Davis D.//Ibid. 1981. V. 206. P. 21.
174. Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 903.
175. Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 1330.
176. Промыслов В. М., Шорыгин П. П.//Там же. 1989. С. 2552.
177. Schwerdtfeger P., Dolg M.//J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 1762.
178. Falsetta M. F., Jordan K. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 579.
179. Bodner G. S., Emerson K., Larsen R. D.//Organometallics. 1989. V. 8. P. 2399.
180. Schaefer T., Penner G. H., Takeuchi C. S. et al.//Canad. J. Chem. 1989. V. 67. P. 1283.
181. Лопатин Б. В., Шорыгин П. П., Орлова Л. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 93.
182. Botter R., Gounelle Y., Henry Y. et al.//J. Electron. Spectr. 1977. V. 10. P. 393.
183. Шейбе Д. И., Гришин Ю. К., Мамаев В. М., Устинок Ю. А.//Металлоорган. химия. 1989. Т. 2. С. 1033.
184. Шорыгин П. П., Лопатин Б. В., Болдырева О. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 1196.
185. Epstein L. M., Shubina E. S., Ashkinadze L. D., Kazitsyna L. A.//Spectrochim. Acta. 1982. V. 38A. P. 317.
186. Эпштейн Л. М., Шубина Е. С., Сайткулова Л. Н.//Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. С. 860.
187. Чувашев Д. Д., Ратовский Г. В., Розова Т. И. и др.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 657.
188. Поздняков В. П., Ратовский Г. В., Берестовицкая В. М. и др.//Там же. 1989. Т. 59. С. 175.

Институт органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского,  
Москва