

УДК 547.31

**СТРОЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
С ОТКРЫТЫМИ ЦЕПЯМИ***Е. М. Попов и Г. А. Коган***ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	256
II. Основные концепции строения органических соединений	257
III. Квантовомеханические исследования сопряженных соединений	265
IV. Колебательные спектры сопряженных соединений	274

I. ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач теоретической органической химии является изучение распределения электронной плотности в молекулах. Особое место в этой проблеме принадлежит системам с конъюгированными углеродными связями. Именно в применении к таким молекулам, как полиены, полиацетилены, ароматические системы (бензойдные и небензойдные), органические красители и кумулены современные теоретические методы органической химии достигли наибольших успехов. Явление сопряжения, первоначально обнаруженное химиками-органиками, получило теоретическое обоснование с развитием электронных представлений в органической химии (концепция Робинсона — Ингольда^{1,2}) и с применением количественных методов квантовой механики молекул (квантовой химии). Исследование сопряженных соединений с помощью всех методов квантовой химии свидетельствует о смещении уже в основном электронном состоянии молекул π -электронной плотности с кратных связей на ординарные и образовании многоцентровых орбиталей.

Уже начиная с 30-х годов утвердилось мнение, что экспериментальные данные о физических и химических свойствах сопряженных соединений подтверждают вывод, следующий из квантовомеханического рассмотрения, о π -электронной делокализации. Однако концепция делокализации, особенно в последнее время, подверглась серьезной критике. В наиболее законченном виде эта критика содержится в работах Дьюара и Шмайзинга³⁻⁵, а также в ряде работ других авторов⁶⁻¹². В результате было показано, что многие опытные факты, привлекавшиеся ранее для доказательства делокализации π -электронов, могут быть с не меньшим успехом объяснены при помощи концепции гибридизации, согласно которой предполагается сохранение в линейных сопряженных молекулах двухцентровых орбиталей валентных π -электронов в соответствии с классическими структурными формулами. Особенности же этих соединений объясняются иными свойствами атомов углерода по сравнению с насыщенными углеводородами и соединениями с изолированными кратными связями. Известны также попытки объяснить свойства органических соединений с помощью полярных эффектов и взаимодействия валентно не связанных атомов.

Рассмотрение гибридизации, делокализации, гиперконъюгации и т. д. как особых «электронных эффектов» в настоящее время целесообразно и вполне оправдано. Но тем не менее следует иметь в виду, что такое

разделение до некоторой степени условно и вызвано невозможностью строгого решения квантовомеханической задачи для многоатомной молекулы. Перечисленные выше концепции строения приписывают доминирующее влияние на свойства молекулы преимущественно какому-нибудь одному из возможных электронных эффектов. В силу этого обстоятельства каждая из существующих концепций в принципе является ограниченной и может в лучшем случае быть использована при рассмотрении лишь определенного набора свойств сравнительно узкого круга соединений.

В настоящем обзоре рассмотрены теоретические и экспериментальные исследования строения сопряженных углеводородов. При этом авторы на основе анализа литературных данных предприняли попытки, во-первых, дать представление о характере распределения электронной плотности в линейных полиенах, органических красителях, полиацетилене и кумуленах и, во-вторых, наметить границы применимости существующих концепций строения органических соединений, т. е. выяснить влияние π -электронной делокализации, валентного состояния углерода, взаимодействия валентно несвязанных атомов на межатомные расстояния, энергии связей, силовые и электрические поля сопряженных молекул.

II. ОСНОВНЫЕ КОНЦЕПЦИИ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В концепции делокализации для подтверждения вывода о смещении π -электронной плотности использован прежде всего тот факт, что длины ординарных связей в полиенах и полиацетиленах значительно короче длин связей C—C в молекулах насыщенных углеводородов. Основанием для сопоставления служила молекула бензола, в которой при полной делокализации π -электронов все углеродные связи имеют длину 1,397 Å, т. е. промежуточную между длиной связи C—C в этане (1,54 Å) и длиной связи в этилене (1,334 Å). Полинг¹³, Малликен¹⁴ и позднее Коулсон¹⁵ оценивали вклад π -электронной делокализации в укорочение ординарных связей, исходя из предположения об аддитивности ковалентных радиусов углерода в связях C—C и C—H. При этом получалось, что уменьшение длин ординарных связей в сопряженных молекулах приблизительно в одинаковой степени обусловлено как изменением гибридизации атомов углерода, так и π -электронной делокализацией. Однако Дьюар и Шмайзинг³⁻⁵ полагают, что правило аддитивности в данном случае не соблюдается. Уменьшение радиуса тетраэдрического атома углерода (C_{sp^3}) при переходе к тригональному (C_{sp^2}) и дигональному (C_{sp}) в связях C—C больше, чем в связях C—H. Поэтому укорочения длин ординарных связей в сопряженных молекулах они целиком объясняют гибридизацией атомов, а не π -электронной делокализацией. На этом основании отрицается наличие делокализации даже в таких молекулах, как бутadiен и диацетилен. Доказательством отсутствия делокализации, по мнению Дьюара и Шмайзинга⁴, может служить постоянство длин связей C—C в пределах одного гибридного типа (C_{sp^2} — C_{sp^2} , C_{sp^2} — C_{sp^3} , C_{sp^3} — C_{sp} и т. д.), независимо от природы ближайших заместителей. Наблюдающиеся изменения длин связей C—C при переходе от одного гибридного типа ординарной связи к другому строго пропорциональны доле «s-характера» орбиталей атомов, образующих связь (рис. 1). Примечательно то, что на прямую хорошо ложатся точки, соответствующие центральным связям бутadiена и диацетилена. Авторы считают, что линейной зависимости нельзя было бы ожидать, если бы делокализация оказывала значительное влияние на длины ординарных углеродных связей. По существу к аналогичным заключениям пришел

Татевский еще в 1950 г.^{16, 17}, выполнив классификацию углеродных связей и установив постоянство длин связей для каждого типа. Разделение углеродных связей по типам было сделано также Герцбергом и Стойчевым¹⁸ на основе данных спектроскопических методов. Впоследствии линейные соотношения между длиной связи любой кратности и числом

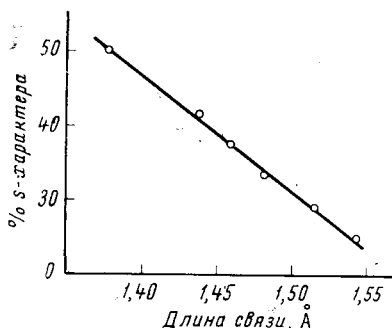


Рис. 1. Зависимость длины связи от среднего процента *s*-характера для ординарных связей С—С⁴

смежных связей были найдены Костейном и Стойчевым¹⁹ и Бернштейном²⁰.

- Помимо этих данных, с концепцией π -электронной делокализации не согласуется и ряд других хорошо известных экспериментальных фактов, в частности, близкие величины длин одинаково гибризованных центральных связей в неплоских молекулах (в парах) дифенила и 4,4'-дипиридила и плоской молекулы бутадиена^{21, 22}. Противоречат этой концепции также данные по длинам связей в молекуле циклооктатетраена. Из работы Басгиансена и сотр.²³ следует, что в этой молекуле ординарные связи даже несколько короче, чем в бутадиене. Меж-

ду тем, в циклооктатетраене (симметрия D_{2p}) плоскости соседних двойных связей составляют между собой угол $\sim 80^\circ$, вследствие чего делокализация π -электронов, несмотря на принадлежность молекулы к альтернантным углеводородам, должна быть очень незначительной²⁴.

Малликен²⁵ в своем ответе Дьюару и Шмайзингу, соглашаясь с тем, что аддитивный подход к ковалентным радиусам имеет ограниченный характер, отмечает, что разделение атомов углерода в органических соединениях на тетраэдрический, тригональный и дигональный также представляется в значительной степени условным. Как показывает соотношение Коулсона²⁶, условием сохранения гибридизации является постоянство валентных углов атома углерода: для sp^3 -гибридизации $109^\circ 28'$, для sp^2 — 120° и для sp — 180° . Поскольку валентные углы часто значительно отличаются от этих величин, то, строго говоря, невозможно четкое разделение гибридизации углерода на три указанных типа. На это обстоятельство обращает внимание также Лайд²⁷.

С точки зрения Малликена²⁵, постоянство длин одинаково гибризованных связей в конъюгированных и гиперконъюгированных молекулах не свидетельствует против π -электронной делокализации. Наблюдаемые факты противоречат лишь результатам квантовохимических расчетов в приближении Хюккеля, но они полностью согласуются с результатами современных расчетов, выполненных различными методами ССП-МОЛКАО^{28–32}. Причина постоянства длин связей С—С одного гибридного типа заключается, по мнению Малликена, не в отсутствии смещения π -электронной плотности с кратных связей на ординарные, а в малом изменении степени делокализации в разных молекулах. Некоторые сторонники концепции гибридизации (см., например,^{9–12}) отрицают наличие делокализации на том основании, что у сопряженных молекул не наблюдается увеличения длин кратных связей. Малликен²⁵ указывает, что предсказываемые расчетом ССП-МОЛКАО удлинения кратных связей при сопряжении не превышают экспериментальных ошибок даже при наиболее прецизионных измерениях. Кроме того, длины кратных связей в сопряженных молекулах, несмотря на делокализацию электронов, могут быть даже несколько короче, чем в несопряженных молеку-

лах. Из расчетов заселенностей перекрывания^{33, 34} следует, что в случае несопряженного бутадиена заселенность в связях $C=C$ выше, чем в этилене, а это ведет к укорочению связи; π -электронная делокализация действует в противоположную сторону. Таким образом, двойные связи в бутадиене могут быть как несколько короче, так и длиннее двойной связи в этилене или оставаться практически без изменения, что и имеет место. Подобные заключения, очевидно, справедливы и для тройной связи. Что же касается циклооктатетраена, то Малликен полагает, что длина ординарной связи в этой молекуле определяется не только sp^2 -гибридизацией атомов углерода, но и гиперконъюгацией первого порядка¹⁴.

Однако эти аргументы недостаточно убедительны. По-прежнему, с точки зрения концепции π -электронной делокализации, трудно объяснить по крайней мере два факта, а именно — линейную зависимость длины связи $C-C$ от доли « s -характера» и близкие значения длин одинаково гибридных связей $C-C$ в сопряженных и несопряженных молекулах (бутадиен, циклооктатетраен, дифенил и т. д.). С другой стороны, как уже было отмечено, концепция гибридизации вступает в противоречие с данными всех квантовомеханических исследований сопряженных молекул. Дьюар и Шмайзинг^{3, 4} ставят под сомнение достоверность результатов предыдущих расчетов. По их мнению, повышенная π -электронная плотность на ординарной связи, например в бутадиене, получается ввиду неучета тенденции электронов находиться по разные стороны узловой плоскости. Частично корреляция, связанная с этой тенденцией, выполняется в расчетах методом Паризера — Парра^{35, 36} и методом атомов в молекуле Моффита^{37, 38} введением эмпирических поправок в межэлектронные интегралы отталкивания. Однако результаты расчетов бутадиена методами Паризера — Парра и Моффита^{28–31} (см. ^{32, 35–37}) согласуются с результатами расчетов этой молекулы другими методами^{32–34} и свидетельствуют, таким образом, что подобные эффекты играют второстепенную роль. Более того, прямой расчет с учетом вертикальной корреляции, выполненный самим Дьюаром³⁹ по разработанному им методу расщепленной p -орбитали, дал порядки связей в бутадиене очень близкие к величинам, полученным методами ССП-МОЛКАО^{28–31}. Расчет бутадиена по усовершенствованному методу валентных связей, выполненный недавно Коулсоном и сотр.⁴⁰, также привел к аналогичному результату. Таким образом, различные методы квантовой химии единодушны в вопросе о π -электронной делокализации в системах типа бутадиена и диацетилена. Однако это еще не решает проблему длин углеродных связей в органических молекулах.

Помимо рассмотренных двух точек зрения на причины изменений длин связей, существуют и другие мнения. Например, Бартел^{41–43} в противоположность как Малликену, так и Дьюару считает, что концепции π -электронной делокализации и гибридизации не имеют самостоятельного значения. Изменения длин связей, по мнению Бартела, могут быть удовлетворительно объяснены взаимодействием валентно несвязанных атомов. Обоснование своей точки зрения автор видит в наличии линейной зависимости между длиной связи $C-C$ и числом ближайших заместителей в соответствии с изменением несвязанного отталкивания⁴³. Однако накопленный к настоящему времени большой теоретический и экспериментальный материал показывает, что валентно несвязанное взаимодействие не является основным фактором, определяющим длины углеродных связей. Здесь прежде всего следует сослаться на многолетние исследования конформаций органических молекул Китайгородским^{44–48}. В механической модели, используемой для конформационных расчетов, предполагается, что оптимальная конформация устанавливает-

ся в результате компромисса между стремлением молекулы, с одной стороны, сохранить значения валентных углов близкими к идеальным ($109^{\circ}28'$, 120 и 180° для sp^3 , sp^2 и sp валентных состояний углерода соответственно), а с другой — развести валентно несвязанные атомы на равновесные расстояния. При этом длины связей считаются абсолютно жесткими. Такой подход приводит к очень хорошему совпадению вычисленных и реальных конформаций большого числа сложных, главным образом ароматических молекул, где несвязанное отталкивание особенно велико. Последние данные по расчету оптимальных конформаций органических молекул методом Китайгородского содержатся в работах Дашевского^{49–51}. Результаты исследований^{44–51} приводят к выводу, что включение в выражение потенциальной энергии дополнительных членов, учитывающих изменения длин связей за счет взаимодействия валентно несвязанных атомов, нецелесообразно, поскольку получающиеся при этом поправки к длинам связей незначительны. С выводом о малой чувствительности длин связей к валентно несвязанному взаимодействию согласуются результаты расчетов Коулсона^{52, 53} конформаций «перегруженных» ароматических молекул. К такому же заключению приходят Уэстхеймер⁵⁴ из анализа структурных данных и Вильсон⁵⁵ из анализа барьеров внутреннего вращения в производных этана.

Помимо данных по длинам связей, к рассмотрению которых мы еще вернемся, для доказательства π -электронной делокализации в органических молекулах с чередующимися кратными и ординарными связями обычно привлекаются результаты термохимических измерений. Еще в 30-х годах Полинг⁵⁶ высказал предположение, что теплота образования соединения может быть использована как мера прочности связи в молекуле. В качестве критерия прочности связи была принята энергия связи, суммирование которой по всем связям приводит к теплоте атомизации молекулы⁵⁷. В органической химии понятие энергии связи было использовано для определения дополнительной энергии стабилизации сопряженных молекул. При этом за энергию стабилизации или резонанса принималась разность теплот атомизации реальной молекулы и аддитивной суммы энергий связей в соответствующей несопряженной модели^{14, 58}. Другой метод оценки дополнительной энергии сопряженных молекул, предложенный Кистяковским⁵⁹, основывается на данных по теплотам гидрирования. Энергия резонанса получается из сравнения теплот гидрирования сопряженной молекулы и выбранного модельного соединения (например, бутадиена и бутена-1, бензола и циклогексена). Оба подхода в настоящее время нельзя признать удовлетворительными. В первом случае не выполняется условие постоянства энергий связей $C-C$ и $C-H$ даже для парафинов (см., например,⁶⁰); во втором же случае энергия резонанса не является в полной мере внутренней характеристикой молекулы, поскольку ее величина зависит от выбора модельного соединения. Рассчитанные таким образом энергии стабилизации включают эффекты, связанные не только с делокализацией электронов, но и эффекты гибридизации, сжатия связей, пространственных взаимодействий и т. д. Тем не менее предполагалось, что доминирующую роль играет π -электронная делокализация.

Дьюар и Шмайзинг^{3–5} в отношении энергий резонанса, так же как и в отношении длин связей, придают исключительное значение гибридизации. Из расчетов, основанных на эмпирических соотношениях между длинами и энергиями связей в алмазе, метане и других простых молекулах, авторы пришли к выводу, что у бутадиена энергия делокализации практически равна нулю или в крайнем случае не превышает 2 ккал/моль. Общая энергия стабилизации бутадиена ($8,6$ ккал/моль)

почти полностью обусловлена изменениями гибридизации углерода. Из тех же данных следует, что собственная энергия делокализации бензола составляет не 36 ккал/моль, а лишь четверть этой величины. Прежние оценки энергии делокализации Дьюар и Шмайзинг считают завышенными из-за неучета изменения валентного состояния атомов углерода и компрессии σ -связей.

Ранее Малликен и Парр⁶¹ предложили формулу для вычисления теплот атомизации органических молекул. Она содержала для связей С—С и С—Н эмпирические постоянные, не учитывающие изменений гибридизации атомов. Вскоре после работы Дьюара и Шмайзинга³, Малликен²⁵, введя дополнительные постоянные, распространил формулу на молекулы с различно гибридизованными связями С—С и С—Н. В более общей формуле Малликена, так же как и в формуле Дьюара и Шмайзинга, содержится дополнительный член $E_h = (E'_{CC} - E_{CC}) - 2(E'_{CH} - E_{CH})$, где E и E' — энергии связей, образованные sp^3 - и sp^2 -атомами углерода. Энергия E_h приобретает большой удельный вес в общей энергии стабилизации молекулы только в том случае, когда энергия чисто углеродных связей изменяется с гибридизацией гораздо сильнее, чем энергия связей С—Н. Именно такое допущение и было сделано Дьюаром и Шмайзингом, исходя из предположения, что энергии и длины связей обусловлены гибридизацией. По мнению Малликена, допустимость такого предположения не очевидна. Малликен²⁵ согласен с Дьюаром и Шмайзингом в том отношении, что принимаемая часто за энергию резонанса разность между теплотой атомизации конъюгированных молекул и аддитивной суммой постоянных энергий связей не является истинной характеристикой делокализации. Но, вместе с тем, он отмечает, что и подход Дьюара и Шмайзинга также лишен строгости, необходимой для однозначного заключения об отсутствии π -электронной делокализации. Такое же мнение высказали Скиннер и Питер в обзоре термохимических данных углеводородов⁶². Малликен считает перспективным теоретический подход к определению энергии делокализации. Проверка вычисленных значений энергии может быть сделана путем сопоставления с экспериментальными величинами энергетических барьеров вращения. В качестве примера Малликен приводит бутadiен, для которого вычисленная вертикальная энергия резонанса составляет 6,5 ккал/моль⁶¹. Если к этой величине сделать необходимые поправки на гиперконъюгацию для формы молекулы, где плоскости двойных связей перпендикулярны, а также декомпрессию σ -связей при вращении и энергию поворота вокруг ординарной связи при отсутствии делокализации, то вычисленный потенциальный барьер вращения будет близок к экспериментальному значению⁶³ и составит ~ 5 ккал/моль. Величины потенциальных барьеров хорошо согласуются с устойчивостью плоских форм сопряженных систем, вызванных π -электронной делокализацией. Замечания Малликена носят, однако, общий характер. Теоретический подход к оценке энергий резонанса, выражаемый, например, в методе МОЛКАО в единицах резонансного интеграла β , может дать лишь относительную величину для различных молекул в ряду соединений. Абсолютные же значения энергий резонанса остаются по-прежнему неопределенными²⁴. Опыт показывает, что даже в ароматических системах стерические взаимодействия успешно конкурируют с π -электронной делокализацией^{44–54}. Часто встречающиеся нарушения копланарности ароматических молекул дают основание думать, что и у линейных сопряженных систем выигрыш энергии за счет делокализации электронов составляет незначительную часть наблюдаемых барьеров вращения. Как известно⁶⁴, бутadiен в обычных условиях существует в *S-транс*-форме; содержание *S-цис*-конформации вряд ли

превышает несколько процентов. Между тем, расчеты методом МОЛКАО с самосогласованием^{31,32} показывают большую устойчивость (с точки зрения перекрывания орбиталей) *S-цис*-формы бутадиена. Более поздние расчеты этой молекулы методом ССП-МОЛКАО⁶⁵ и с учетом *d*-орбиталей⁶⁶ свидетельствуют о приблизительно равной устойчивости обеих конформаций. То обстоятельство, что бутадиен существует преимущественно в *S-транс*-форме указывает на значительную роль взаимодействия валентно несвязанных атомов.

Энергии связей углеводородов

ТАБЛИЦА 1

Тип связи	<i>E</i> , ккал/моль	Ссылки на литературу	Тип связи	<i>E</i> , ккал/моль	Ссылка на литературу
$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	85,0	67	$C_{sp^2}=C_{sp^2}$	133	71
$C_{sp^3}-C_{sp^2}$	89,9	67	$C_{sp^2}=C_{sp}$	135,2*	75
$C_{sp^3}-C_{sp}$	102,4*	73	$C_{sp}=C_{sp}$	150	69
	98,4*	74	$C_{sp}\equiv C_{sp}$	167,2*	73
	(дифенил)	71		98,3	
$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	(ацетофенон)	71	$C_{sp^3}-H$	(монозам.)	
	97,1	71		97,5	
	(диацетил)	72		(дизам.)	
	98,0				
	(бутадиен)	71			
$C_{sp^2}-C_{sp}$	108,6* ⁷¹	69		96,6	71
	(фенилциан)			(тризам.)	
	109,3*				
	(винилацетилен)				
$C_{sp}-C_{sp}$	126,6*	69	$C_{sp^2}-H$	101,2	72
	(диацетилен)			(монозам.)	
				100,5	
$C_{sp^2}\cdots C_{sp^2}$	113,0	69	$C_{sp^2}-H$	(дизам.)	
	(графит)			101,8	71
$C_{sp^2}\cdots C_{sp^2}$	117,9	71	$C_{sp}-H$	(бензол)	
	(бензол)			112,3*	

* Энергии связей вычислены авторами при использовании теплот образования соединений и приведенных в таблице энергий других связей. Все значения *E* относятся к 25°, принято $\Delta H_{обр}^0(C_{газ})=170,9$ и $\Delta H_{обр}^0(H_{газ})=52,09$ ккал/г.атом⁵⁷.

В работах последних лет по энергиям связей предложены новые расчетные схемы, которые либо основываются на исследованиях Дьюара и Шмайзинга (см., например, ⁶⁷), либо на корреляциях энергии связи с различными параметрами молекул: интегралами перекрывания связывающих орбиталей⁶⁸, длинами и порядками связей^{69,70}. Кокс^{71,72} распространил закономерности, полученные Дьюаром и Шмайзингом, на органические молекулы, содержащие гетероатомы (O, N, S, Hal). Данные этих работ, несмотря на имеющиеся различия в абсолютных значениях, показывают симбатность в изменениях длин и энергий связей. Наиболее согласующиеся между собой величины энергий связей различных типов сопоставлены нами в табл. 1. Как видно из табл. 1, энергия ординарной связи бутадиена практически не отличается от энергий одноптипных связей дифенила, ацетофенона и диацетила. Между тем связи $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ в этих молекулах заведомо имеют существенно разные π -порядки, и поэтому при значительной роли π -электронной делокализации они должны были бы иметь различные энергии. Совпадают также величины энергий ординарных связей типа $C_{sp^2}-C_{sp}$ в молекулах фенил-

циана и винилацетилена, имеющих также разные порядки промежуточных связей. Это показывает, что энергия делокализации в сопряженных молекулах составляет незначительную часть так называемой энергии стабилизации. При использовании энергий однотипных связей рассчитанные теплоты образования линейных сопряженных систем практически совпадают с опытными величинами.

К иному выводу в отношении роли π -электронной делокализации приходят авторы работ ^{76, 77}, в которых выполнены расчеты конформации дифенила. Они полагают, что угол поворота бензольных колец в молекуле ($\sim 41^\circ$ в парах ²²) определяется конкуренцией несвязанного взаимодействия и сопряжения. Однако, согласно Бартелу ⁷⁸, минимум потенциальной энергии дифенила мало чувствителен к потенциалу, связанному с делокализацией электронов. Изменение последнего от 0 до 2 ккал/моль, как можно видеть и из приведенных в работах ^{76, 77} рисунков, практически не отражается на конформации дифенила. Поэтому неплюсское строение молекулы в газовой фазе, очевидно, обусловлено главным образом взаимным отталкиванием орто-водородов. В кристаллическом состоянии

из-за эффектов упаковки (~ 3 ккал/моль) становится выгодной плоская форма дифенила ^{79, 80}. Таким образом, по высоте потенциального барьера вращения нельзя судить о π -электронной делокализации, так как этот эффект в значительной степени обусловлен взаимодействием валентно несвязанных атомов (см. также ⁸¹⁻⁸⁴).

У ароматических молекул, в отличие от линейных сопряженных соединений, энергия делокализации, вычисленная при учете гибридного типа связи, составляет значительную часть энергии стабилизации. При использовании данных табл. 1 ее величина для бензола (при сравнении с классическим циклогексатриеном) составляет ~ 22 ккал/моль. Очевидно, именно с этим обстоятельством связана необходимость введения дополнительных членов, учитывающих искажения ароматических циклов в расчетах оптимальных конформаций по методам Китайгородского ⁴⁴⁻⁵¹ и Коулсона ^{52, 53}.

На рис. 2 представлена зависимость между энергией связи различных типов (значения взяты из табл. 1) и межатомным расстоянием. Как видно, зависимость имеет линейный характер (ранее это уже отмечалось в работах ^{69, 71}). На прямую хорошо ложатся точки, соответствующие центральным ординарным связям молекул бутадиена, винилацетилена и диацетилена. Таким образом, рассмотренные данные о длинах и энергиях связи в линейных сопряженных молекулах свидетельствуют в пользу той части концепции Дьюара и Шмайзинга, где утверждается, что эти параметры не зависят от π -электронной делокализации и могут быть объяснены изменением валентного состояния атомов углерода. Этот вывод не относится к ароматическим соединениям. В них π -электронная делокализация, как будет показано ниже, существенно отражается как на длинах, так и на энергиях связей.

Противоречивы в литературе объяснения полярности конъюгирован-

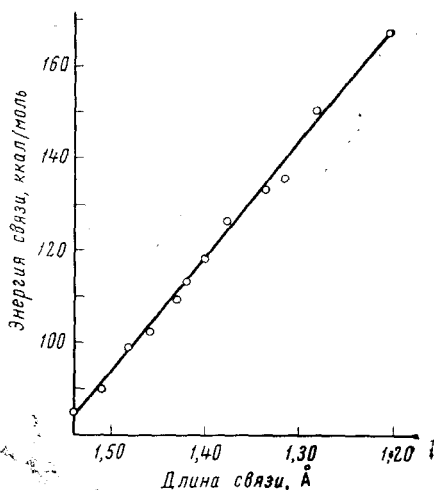


Рис. 2. Зависимость энергии связи С—С от длины связи

ных и гиперконъюгированных молекул. Сторонники концепции делокализации считают, что наличие дипольных моментов, например у таких молекул как пропилен и толуол ($\sim 0,4 D$), определяется смещением π -электронной плотности. Дьюар и Шмайзинг³⁻⁵ объясняют это тем, что атомы углерода в состояниях sp^3 , sp^2 и sp имеют, согласно Уолшу⁸⁵ и Коулсону⁸⁶, разную электроотрицательность. На основе аналогичных представлений Петро⁸⁷ создал аддитивную схему расчета дипольных моментов углеводородов, в которой предполагались различными (в зависимости от типа связи) моменты C—C и C—H. Однако возможности концепции гибридизации в интерпретации дипольных моментов очень ограничены. Например, с позиций этой концепции дипольные моменты азулена и фульвена должны быть равными нулю, так как все атомы углерода имеют одинаковую sp^2 -гибридизацию. Наблюдаемые же величины дипольных моментов составляют 1,0 и 1,2 D соответственно²⁴. Полярность этих молекул столь же трудно объяснить с точки зрения концепции гибридизации, как и понять, например, укорочение ординарных связей в циклооктатетраене с точки зрения концепции делокализации. Но в отношении дипольных моментов неальтернантных углеводородов (к которым принадлежат азулен и фульвен) концепция делокализации связей не встречает принципиальных трудностей. Простой метод МО Хьюккеля и метод электронного газа, правда, дают для азулена и фульвена очень завышенные значения ($\sim 6,5$ и $\sim 4,5 D$ соответственно^{88, 89}). Использование же усовершенствованных методов МО с самосогласованием приводит к значительно лучшему совпадению вычисленных и опытных величин²⁴.

В углеводородах с сопряженными кратными связями наблюдаются аномалии в оптических свойствах. В электронных спектрах это выражается в батохромном смещении полос поглощения и в увеличении их интенсивности; в спектрах комбинационного рассеяния — в резком повышении интенсивностей линий, относящихся к колебаниям кратных связей. К оптическим признакам сопряжения органических соединений относятся также экзальтации молекулярных рефракций. Однако рассмотрение этих явлений выходит за рамки настоящего обзора, поскольку они связаны не только с основным, но и с возбужденным электронным состоянием молекулы.

Богатая информация о деталях строения молекул в основном электронном состоянии содержится в радиочастотных спектрах. Полученные в последнее время методами ЯКР, ЭПР и ЯМР данные о строении молекул свидетельствуют о делокализации электронов не только в конъюгированных и гиперконъюгированных системах, но даже в парафинах. Так, Семиным⁹⁰ при исследовании ЯКР соединений типа $Cl-(CH_2)_n-Cl$ ($n=1-10$) было обнаружено характерное взаимодействие атомов хлора через цепь метиленовых групп. Найденную им зависимость сигнала ЯКР от длины цепи Соколов и Уманский⁹¹ позднее объяснили на основе расчета в приближении МОЛКАО частичной делокализацией σ -электронов связей C—C. Доказательства делокализации в углеводородах (и в том числе в парафинах) были получены также методами ЭПР⁹²⁻⁹⁶ и ЯМР^{97, 98}.

В свете рассмотренных фактов очевидно, что ни одна из существующих концепций строения не может претендовать на объяснение всего многообразия свойств органических молекул. Однако следует отметить неравноценность концепций гибридизации и π -электронной делокализации с точки зрения подхода к исследованию молекул. Наибольшей общностью в этом отношении обладает концепция делокализации. Она опирается в своих выводах на теорию и расчетные методы кванто-

вой химии. Область ее применения не ограничена отдельными классами соединений или определенными энергетическими состояниями молекул. Концепция же гибридизации (как и концепция несвязанного взаимодействия) основывается на ряде эмпирических закономерностей и в силу этого представляется более частной и упрощенной.

III. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Успехи квантовой химии в применении к сопряженным соединениям связаны прежде всего с наличием у них π -электронов, которые в достаточно удовлетворительном для многих случаев приближении могут рассматриваться независимо. В этом разделе мы остановимся на результатах квантовомеханических исследований линейных полиенов, органических красителей, полиацетиленов и кумуленов.

1. Линейные полиены

Центральной проблемой строения сопряженных систем является вопрос об изменении π -электронной делокализации и связанного с ним изменения длин кратных и ординарных связей при увеличении длины цепи.

Одним из первых квантовомеханических расчетов полиенов был расчет Леннарда-Джонса^{99, 100} простым методом МО. Леннард-Джонс, используя данные по длинам связей этилена и этана и определив резонансные интегралы для двойных и ординарных связей полиенов, нашел укорочение центральной связи в бутadiене. Согласно расчету при добавлении новых звеньев к сопряженной цепи должно происходить постепенное выравнивание связей. У бесконечного полиена двойные и ординарные связи полностью выравнены, с длинами 1,30 Å каждая. Выравнивание связей в средней области полиеновой цепи следовало также из одновременно вышедшей работы Пенни¹⁰¹, где были использован метод валентных связей (ВС). Несколько позднее Коулсоном¹⁰² были исследованы линейные полиеновые радикалы $C_{2n+1}H_{2n+3}$. Автор пришел к выводу, что при $n \rightarrow \infty$ конфигурации с альтернирующими связями будут менее устойчивы, чем с выравненными. В следующей работе Коулсон¹⁰³ распространил этот вывод, по существу, на молекулы полиенов $C_{2n}H_{2n+2}$, найдя, что у них порядки двойных и ординарных связей выравниваются с ростом n от концов цепи к середине. В этой же работе Коулсон впервые ввел дробные порядки связей в рамках метода МО.

Неправомомерность модели с выравненными связями для полиенов была вскоре выяснена Маллиkenом^{104, 105}. Он простым методом МО показал, что при выравнивании связей длина волны ближней полосы поглощения должна быть пропорциональна длине цепи для всех сопряженных систем, включая линейные полиены. Такой же результат был получен Куном¹⁰⁶ простым методом электронного газа. Однако еще ранее¹⁰⁷⁻¹¹⁸ был известен факт, что в спектрах поглощения полиенов по мере удлинения цепи наблюдается сходимость полос поглощения; с добавлением нового звена они смещаются в длинноволновую сторону на все меньшую величину, стремясь к определенному пределу (рис. 3). Кун^{106, 114, 115} показал, что для удовлетворительного согласия опытных и рассчитанных длин волн в УФ спектрах полиенов необходимо предположить сильное альтернирование плотности π -электронов в полиеновой цепи. В методе электронного газа это достигается введением альтернирующего ядерного потенциала с максимумами в середине двойных

связей в классической формуле полиена. Выполненный Куном и сотр.¹¹⁶ расчет двух- и трехмерных моделей показал, что альтернирование электронной плотности в длинных линейных полиенах такое же, как в бутadiене.

Дьюар¹¹⁷ исследовал электронное строение полиенов с длинными цепями методом МОЛКАО. Им было также показано, что в отсутствие альтернирования рассчитанные частоты полос поглощения при $n \rightarrow \infty$ должны стремиться к нулю. Согласия с опытом можно достичь, приняв эквивалентность всех двойных и всех ординарных связей и приписав резонансным интегралам обоих типов связей разные значения.

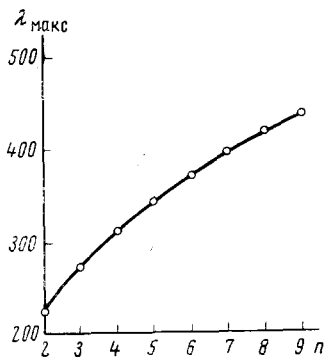


Рис. 3. Зависимость $\lambda_{\text{макс}}$ (мкм) от n у транс-полиенов $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$ ¹¹³

Платт¹¹⁸ объясняет наблюдаемые закономерности в спектрах поглощения линейных сопряженных систем конфигурационным взаимодействием нескольких возможных электронных состояний. Взаимодействие либо остается постоянным и соединения имеют выравненные связи (цианиновые красители), либо меняется с длиной цепи, что приводит к чередованию плотности заряда, а следовательно, и длин связей. По мнению Платта выравненность связей в полиенах при решении по простому методу МОЛКАО получается вследствие неучета конфигура-

ционного взаимодействия между основным и низшим возбужденным электронными состояниями. К аналогичному выводу пришел Лабхарг¹¹⁹, используя метод электронного газа. Им было показано, что при дополнительном учете компрессионной энергии σ -связей заполненные π -электронные уровни полиенов с чередующимися длинами связей располагаются ниже уровней полиенов с равными длинами. Вывод о чередовании плотности π -электронного заряда на связях следует также из рассмотрения Багдасарьяном¹²⁰ видоизмененной модели потенциального ящика. Чередование оказывается энергетически выгодным, так как при этом энергия электростатического отталкивания π -электронов на соседних связях достигает минимума.

Оошика^{121, 122} первый использовал полуэмпирический метод ССП-МОЛКАО Паризера — Парра — Попла^{28, 35, 36} для решения проблемы чередования длин связей в полиенах. Для бесконечной полиеновой цепи π -порядок связи $\text{C}=\text{C}$ получился равным 0,938, а π -порядок связи $\text{C}-\text{C}$ — 0,249. Эти значения очень близки к порядкам связей в бутadiене, рассчитанным Малликоном²⁵. Оошика отметил, что сильное альтернирование порядков связей в полиенах приводит к энергетической разности поглощения при бесконечном числе двойных связей $\sim 5,6$ eV, хотя экспериментальное значение составляет 2,5 eV¹¹⁸. Хузинага и Хасино¹²³ для расчетов полиенов использовали видоизмененный метод МОЛКАО, основывающийся на модели объединенного атома¹²⁴, для которой кулоновский интеграл изменяется в зависимости от межатомного расстояния. Авторы также получили существенное чередование длин двойных и ординарных связей ($\sim 0,1$ Å). Таким образом, уже к концу 50-х годов в большем числе квантовомеханических работ было показано, что согласующиеся с экспериментом результаты могут быть получены для полиенов только в предположении альтернирования связей, сохраняющегося с ростом цепи. Чередование порядков и длин связей понижает общую энергию системы, делая ее более устойчивой по сравнению с выравненными связями.

Наряду с квантовомеханическими расчетами для интерпретации электронных спектров полиенов привлекались классические модели. Льюис и Калвин ¹²⁵ использовали модель с невзаимодействующими осцилляторами, однако найденная ими зависимость между длиной волны полосы поглощения полиена и числом двойных связей не соответствовала экспериментальным данным ¹²⁶. Гораздо лучшее совпадение с опытом было получено Куном ¹²⁷ и Хироямой ¹²⁸ в предположении взаимодействия осцилляторов. В ряде работ Симпсона ^{129–132} особенностями строения полиенов объясняются электростатическим взаимодействием двойных связей. Значительный вклад в основное состояние этих соединений, по мнению Симпсона, вносит ионная структура с чередующимися зарядами (например, для бутадиена $-\overset{+}{C}=\overset{-}{C}-\overset{+}{C}=\overset{-}{C}$). Однако модель Симпсона чрезвычайно далека от реальности (см., например, ¹³³).

Среди более поздних квантовомеханических исследований строения полиенов следует отметить работу Лонге-Хиггинса и Сейлема ^{134, 135}. Авторы использовали простой метод МОЛКАО, но учли компрессионную энергию σ -связей и ввели не параболическую, как у Леннарда-Джонса ^{99, 100}, а экспоненциальную зависимость резонансного интеграла β от межатомного расстояния. Оказалось, что при таком подходе циклические и линейные полиены с выравненными связями при $n \rightarrow \infty$ становятся динамически неустойчивыми. Теоретический анализ Лонге-Хиггинса и Сейлема привел также к выводу, что молекулярные π -орбитали в основном и возбужденном состояниях бесконечного полиена не образуют сплошной полосы, а разделены конечным энергетическим барьером. Это означает, что бесконечный полиен должен вести себя не как одномерный металл, а как изолятор с низкой энергией электронного возбуждения. Этот вывод имеет непосредственное отношение к рассматриваемой ниже химической проблеме взаимного влияния атомных групп, разделенных цепочкой сопряженных связей.

Попл и Уолмсли ¹³⁶ рассчитали энергию низшего возбужденного состояния для полиенов методом Паризера — Парра ^{35, 36} для слабого и сильного альтернирования связей. Ими было найдено, что предел длинноволнового поглощения для первого случая равен 2,9 eV, а для второго — 4,6 eV. Таким образом, согласно Поплу и Уолмсли, слабое альтернирование связей лучше согласуется с экспериментальным значением 2,5 eV ¹¹⁸. Диксон ¹³⁷ рассмотрел характер альтернирования связей в полиенах методом ВС. В отличие от раннего расчета Пенни ¹⁰¹ значения кулоновского и резонансного интегралов принимались разными в зависимости от межатомного расстояния (метод изложен в работе ¹³⁸). Вычисленные Диксоном длины двойных и ординарных связей практически не зависят от размера полиеновой цепи и хорошо совпадают с опытными длинами связей бутадиена ^{139, 140}. Мерц и сотр. ¹⁴¹ использовали для интерпретации электронных спектров сопряженных соединений метод «молекула в молекуле», разработанный Лонге-Хиггинсом и Маррелом ¹⁴². Авторы пришли к выводу, что в линейных полиенах, независимо от длины цепи, имеет место значительная локализация π -электронов на связях.

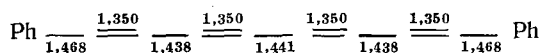
В недавно опубликованной работе Дьюара и Глейчера ¹⁴³ (см. также ^{5, 144}) исследовано строение полиеновых соединений методом ССП-МОЛКАО Паризера — Парра — Попла и методом расщепленной p -орбитали ¹⁴⁵. Оба метода показали, что при увеличении длины цепи альтернирование двойных и ординарных связей остается практически таким же, как в первых членах винилогического ряда. Одновременно было показано, что теплоты образования полиенов удастся представить в виде аддитивных сумм эмпирических энергий связей $C=C$, $C-C$ и $C-H$. Это указывает, по мнению авторов, на отсутствие π -электронной дело-

кализации и на нецелесообразность привлечения самого понятия делокализации связей или резонансного взаимодействия для описания коллективных свойств молекул. С этим, однако, трудно согласиться, поскольку даже энергии ароматических углеводородов, в которых наличие резонансных взаимодействий не вызывает сомнения, могут быть описаны с помощью аддитивных схем¹⁴⁶. Как будет показано ниже, энергии, как и длины связей, не являются у линейных сопряженных молекул надежными критериями π -электронной делокализации.

Расчету спектров поглощения, потенциалов ионизации, зарядов на атомах и порядков связей в полиенах $H(CH=CH)_n H$ ($n=1-10$) и в некоторых конденсированных ароматических соединениях посвящена работа Адамса и Миллера¹⁴⁷. В расчете использован полумпирический метод в π -электронном приближении, отличающийся от общепринятого метода ССП-МОЛКАО по Паризеру—Парру—Поплу тем, что в нем атомные орбитали выражены через ортогональные орбитали типа Слейтера (по Лёвдину). Полученные результаты свидетельствуют о сильном альтернировании π -электронной плотности в полиенах и о малой зависимости порядков двойных и ординарных связей от длины цепи.

Таким образом, из квантовомеханического рассмотрения при использовании всех существующих методов следует, что полиены в основном электронном состоянии представляют собой системы с альтернирующей плотностью заряда. Менее выяснены вопросы о степени альтернирования и об изменении порядков связей с увеличением длины цепи. Мало изучена квантовомеханическая проблема, передачи влияния по цепи сопряженных связей, хотя и существует весьма распространенное мнение о металлической проводимости полиеновой цепи (см., например,¹⁴⁸).

Вопрос о чередовании связей в длинных полиенах мог бы быть однозначно решен экспериментальным путем. Однако имеющийся здесь материал чрезвычайно беден. Нам известна лишь одна рентгеноструктурная работа Дрейта и Вибенга¹⁴⁹, в которой получены длины связей в 1,8-дифенил-1,3,5,7-октатетраене. Показано, что молекула имеет *s-транс*-конфигурацию со следующими длинами связей в цепи:

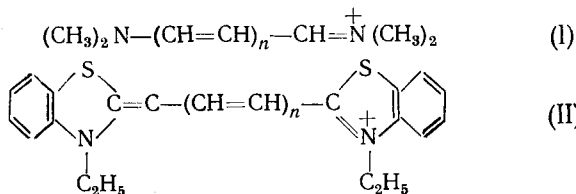


Очень ограниченная информация содержится в литературе о структуре полиенов в возбужденном состоянии. Впервые применительно к полиенам этот вопрос был рассмотрен Бейлисом¹⁵⁰ и затем более подробно Платтом¹¹⁸. В возбужденном состоянии гексатриена, согласно Бейлису, происходит миграция заряда в направлении от центра цепи к ее концам. При этом двоевязный характер центральной связи уменьшается, а соседних ординарных связей — увеличивается. При возбуждении полиена сохраняется альтернирование связей, но его знак меняется на противоположный. Этим обстоятельством, по мнению Платта¹¹⁸, можно объяснить некоторые особенности спектров поглощения полиенов, в частности, наличие в спектрах при комнатной температуре отчетливой колебательной структуры.

Недавно Гофманом¹⁵¹ получены расчетные данные о геометрии полиенов в первом возбужденном состоянии. Применяв разработанный им расширенный метод Хюккеля, Гофман показал, что в возбужденном состоянии у бутадиена плоскости концевых групп CH_2 взаимно перпендикулярны. В возбужденном состоянии гексатриена происходит поворот вокруг центральной двойной связи. Октатетраен и более высокомолекулярные полиены в возбужденном состоянии остаются плоскими.

2. Органические красители

Из рассмотренных в предыдущем разделе работ следует, что наблюдаемая в электронных спектрах полиенов сходимость значений длин волны полос поглощения при увеличении цепи обусловлена альтернированием порядков связей. Однако имеется обширный класс соединений, УФ полосы поглощения которых не обнаруживают такой тенденции. К ним относятся симметричные полиметиновые (I) и цианиновые (II) красители:



При добавлении нового звена полоса поглощения I и II смещается на постоянную величину, равную $1000 \pm 50 \text{ \AA}$ ^{152–162} (рис. 4). Первые попытки использовать методы квантовой химии (ВС и МО) для интерпретации электронных спектров органических красителей содержатся в работах ^{163–166}. Куном ^{114–116} было впервые показано, что наблюдаемые закономерности в спектрах соединений (I) и (II) могут быть удовлетворительно описаны методом электронного газа при использовании модели с выравненными связями. Применение метода молекулярных орбиталей к таким соединениям изложено в работе Дьюара ¹⁶⁷. Факуи с сотр. ¹⁶⁸ пришли к выводу, что для лучшего совпадения с экспериментом при расчете симметричных полиметиновых красителей методом электронного газа необходимо принять (вследствие влияния концевых групп) несколько модифицированный потенциал. К аналогичному заключению позднее пришел Олджевский ^{169, 170}, вводя в методе потенциального ящика барьеры, связанные с концевыми эффектами атомов азота. Для цепочки же углеводных атомов, как и в работах Куна ^{114–116}, Бейлиса ¹⁵⁰ и Симпсона ¹⁷¹ был использован выровненный потенциал. В работе Мак Глина и Симпсона ¹⁷² рассчитаны усовершенствованным методом МОЛКАО в приближении Паризера — Парра энергии электронных переходов.

В последние годы были получены новые экспериментальные данные по электронным спектрам цианинов, оксонолов ($\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{O}$) и мероцианинов ($(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CONH}_2$) ¹⁷³. На рис. 5 приведены зависимости $\lambda_{\text{макс}}$ от n у оксонолов и мероцианинов, свидетельствующие о разном строении этих соединений. В работе Леупольда ¹⁷⁴ достигнуто хорошее совпадение положения рассчитанных и экспериментальных длинноволновых полос поглощения симметричных полиметинов при использовании видоизмененного простого метода МОЛКАО (введены поправки на гетероатомы). Из полученных автором молекулярных диаграмм следует почти полная выравненность связей, причем

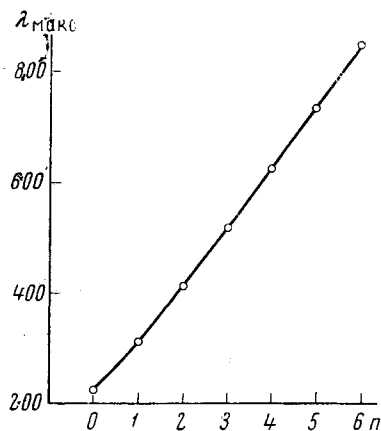


Рис. 4. Зависимость $\lambda_{\text{макс}}$ (мμ) от n у цианинов $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ¹¹³

порядки связей близки к значению, полученному простым методом МО для бензола (0,67). Лерой и Нис¹⁷⁵ выполнили расчет различных типов цианиновых красителей методом ССП-МОЛКАО Паризера — Парра. Предполагая линейное соотношение между длиной и порядком связи, авторы получили длины связей углерод-углерод циановых красителей, практически совпадающие с длиной связи СС бензола (1,397 Å). Таким

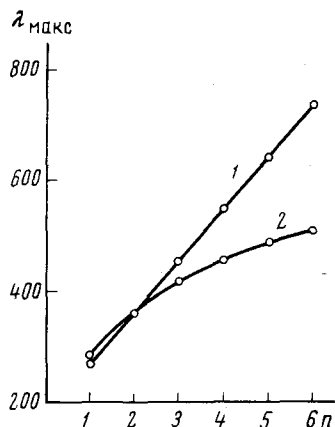


Рис. 5. Зависимость $\lambda_{\text{макс}}$ (нм) от n у оксонолов $\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{O}-$ (1) и у мероцианинов $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$ (2)¹⁷³

образом, согласно работам^{174, 175}, красители типа I и II в отношении делокализации длин и порядков связей представляют своего рода линейные аналоги бензола.

В последующей работе Леупольда и Дёне¹⁷⁶ сделан расчет (методом, аналогичным использованному в¹⁷⁴) оксонолов и мероцианинов. Для оксонолов было получено хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных полос в электронных спектрах поглощения. Порядки связей СС оксонолов также оказались близкими порядку углеродных связей бензола. Что же касается мероцианинов, то вычисленные авторами¹⁷⁶ максимумы полос поглощения плохо совпали с опытными величинами. Экспериментальные данные по электронным спектрам мероцианинов¹⁷³ и некоторых других несимметричных α,ω -замещенных полиенов¹⁷⁷ отчетливо показывают стремление максимумов длинноволновых полос к конечному пределу (рис. 5). Очевидно, это вызвано

неполной делокализацией π -электронов. Совсем недавно Клесингером¹⁷⁸ выполнен расчет цианинов и мероцианинов методом ССП-МОЛКАО по Паризеру — Парру — Поплу. Показано, что эти соединения принадлежат к разным классам. В цианинах связи выравнены, причем π -порядок при увеличении цепи приближается к 0,67 (бензол). Мeroцианины ведут себя аналогично полиенам — наблюдается значительное альтернирование связей, практически не меняющееся с длиной цепи. О чередовании порядков связей в α,ω -замещенных полиенах свидетельствуют также данные по дипольным моментам¹⁷⁹ и колебательным спектрам (см. ниже). Таким образом, особенно в электронном строении линейных сопряженных молекул в основном состоянии четко проявляются в УФ спектрах поглощения. Соединения, в электронных спектрах которых не обнаруживается сходимость полос поглощения при увеличении длины цепи, представляют собой системы выравненных связей (цианины, полиетины, оксонолы). В соединениях, у которых с ростом цепи наблюдается стремление максимумов полос поглощения к определенному пределу, имеет место чередование электронной плотности (полиены, мероцианины и другие α,ω -замещенные полиены со спаренными электронами). Предельная длина волны в электронных спектрах достигается тем быстрее, чем больше альтернирование порядков связей и, следовательно, меньше π -электронная делокализация. Очевидно, именно по этой причине наблюдается, например, быстрая сходимость к пределу полос поглощения в спектрах p -полифенилов¹²⁸ по сравнению с полиенами. Некопланарность бензольных колец в p -полифенилах вследствие взаимодействия o -водородов приводит к большей локализации π -электронов внутри каждого звена цепи.

В работе Пурядье¹⁸⁰ проведен анализ большого числа электронных

спектров цианиновых красителей. Показано, что независимо от природы красителя расстояние между первой и второй компонентами полосы поглощения примерно одинаково и составляет $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$. Расщепление отнесено к колебанию цепи в возбужденном состоянии.

3. Полиацетилены и кумулены *

Первый расчет кумуленов выполнили Пюльман и Бертье¹⁸¹ простым методом МОЛКАО с учетом (согласно Малликену¹⁴) гиперконъюгации концевых связей.

Авторы получили количественные данные о выравнивании связей в кумуленах с четным и нечетным числом атомов углерода. Было отмечено, что с увеличением длины цепи в электронных спектрах должен наблюдаться батохромный эффект. Позднее, также простым методом МОЛКАО, Лонге-Хиггинс и Бёркит¹⁸² произвели расчет низших членов полиацетиленов (до тетраацетилена включительно) и кумуленов (до пентатетраена). Полученные результаты показали, что полиацетилены и кумулены с увеличением длины цепи ведут себя по-разному. Для полиацетиленовых соединений простой метод молекулярных орбит дает более медленное, чем у полиенов, выравнивание порядков центральных связей. У кумуленов порядки связей резко меняются при переходе от аллена к бутатриену, причем порядки концевых связей уменьшаются, а порядок центральной связи увеличивается. У пентатетраена порядки связей уже мало отличаются от бутатриена; наблюдается лишь незначительное уменьшение порядков в середине цепи.

В 50-е годы были получены первые экспериментальные данные по электронным спектрам полиацетиленов и кумуленов^{183–187}. Сопоставление спектров позволило Краучу¹⁸⁸ показать необоснованность весьма распространенного в литературе мнения о тождественном распределении электронной плотности у длинных полиацетиленов и кумуленов¹⁸⁹. В том случае, если делокализация π -электронов действительно приводила к полной выравниваемости связей и бесконечный полиацетилен в результате имел бы кумуленовую структуру, в УФ спектрах должна была бы обнаруживаться тенденция к сближению полос поглощения молекул обоих классов при последовательном увеличении числа углеродных связей. Однако это не так. Как видно из рис. 6, различия в спектрах этих соединений возрастают с ростом длин сопряженных цепей. Если максимумы полос поглощения кумуленов, аналогично полиметиновым и цианиновым красителям, регулярно смещаются при добавлении каждого нового звена на одну и ту же величину (например, у тетрафенилкумуленов на $\sim 750 \text{ Å}$ ¹⁸⁷), то максимумы полос полиацетиленов, как и линейных полиенов, стремятся к определенному пределу^{183, 184}.

Кун¹¹⁶ рассмотрел особенности электронных спектров полиенов и полиацетиленов методом электронного газа, используя как одномерный, так и двух- и трехмерный потенциалы. Оказалось, что все модели дают качественно совпадающие результаты в отношении альтернирования кратных и ординарных связей в этих системах, причем бесконечно длинные полиены и полиацетилены имеют приблизительно такое же аль-

* Рассмотрение строения полиацетиленовых и кумуленовых соединений в одном разделе настоящего обзора сделано лишь для удобства изложения и не связано с более серьезными причинами.

тернирование связей, как соответственно бутадиен и диацетилен. У полиацетиленов была найдена более быстрая сходимость к пределу полос поглощения, чем у полиенов. Это нашло отражение в выборе большего значения амплитуды альтернирующего потенциала для полиацетиленов (3,4 eV) по сравнению с полиенами (2,4 eV). Таким образом, УФ спектры непосредственно указывают на разное распределение электронной плотности в полиацетиленах и кумуленах. Значительное альтернирование связей, мало меняющееся с длиной полиацетиленовой цепи,

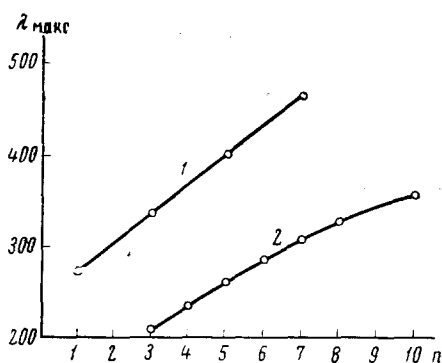
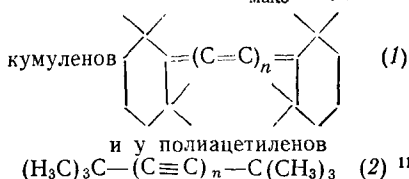


Рис. 6. Зависимости $\lambda_{\text{макс}}$ (mμ) от n у



циалах ионизации и сродства к электрону ^{197, 198} и, наконец, об альтернировании длин связей в кумуленах и полиацетиленах ^{199, 200}. Шусторович рассмотрел также электронное строение кумуленов методом самосогласованных π -МО в приближении Попла ²⁰¹. Несмотря на имеющийся большой литературный материал по электронным спектрам кумуленов, автором были приняты во внимание только предварительные результаты по карбину (соединению, содержащему свыше 1000 атомов углерода). Шусторович приходит к выводу, что различие между кумуленами и полиацетиленами заключается лишь в строении концевых групп, влияние которых ослабевает по мере увеличения числа углеродных связей. При достаточной длине цепи органические кумулены и полиацетилены неразличимы и представляют собой системы слабо альтернирующих сопряженных связей. Однако такое заключение как в отношении строения кумуленов, так и полиацетиленов не согласуется с известными опытными фактами. Выше уже было показано, что имеющийся в настоящее время экспериментальный

получено недавно одним из методов ССП-МОЛКАО ¹⁹⁰ при расчете молекул ди-, три- и тетраацетиленов ¹⁹¹⁻¹⁹³. Сопоставление молекулярных диаграмм этих соединений и молекулярной диаграммы октатетраена ¹⁹⁴, полученной тем же методом Джугла ¹⁹⁰, указывает на аналогичный характер распределения электронной плотности в полиацетиленах и полиенах.

Ряд работ, посвященных исследованию строения кумуленов и полиацетиленов, выполнен в последние годы Шусторовичем ¹⁹⁵⁻²⁰³. Используя простой метод МОЛКАО, усовершенствованный Лонге-Хиггинсом и Сейлемом ¹³⁴, автор получил данные о барьерах внутреннего вращения в органических кумуленах ^{195, 196}, потен-

ТАБЛИЦА 2

Длина связей в кумуленах и полиацетиленах, Å

Соединение	Ссылки на литературу
$\text{C} \overset{1,309}{\equiv} \text{C} \overset{1,309}{\equiv} \text{C}$	204, 205
$\text{C} \overset{1,318}{\equiv} \text{C} \overset{1,284}{\equiv} \text{C} \overset{1,318}{\equiv} \text{C}$	206, 207
$\text{C} \overset{1,31}{\equiv} \text{C} \overset{1,31}{\equiv} \text{C} \overset{1,31}{\equiv} \text{C} \overset{1,31}{\equiv} \text{C} \overset{1,31}{\equiv} \text{C}$	208
$\text{C} \overset{1,205}{\equiv} \text{C}$	209
$\text{C} \overset{1,205}{\equiv} \text{C} \overset{1,378}{\equiv} \text{C} \overset{1,205}{\equiv} \text{C}$	209
$\text{C} \overset{1,20}{\equiv} \text{C} \overset{1,38}{\equiv} \text{C} \overset{1,20}{\equiv} \text{C} \overset{1,38}{\equiv} \text{C} \overset{1,20}{\equiv} \text{C}$	210

и расчетный материал по электронным спектрам свидетельствует о выравнивании связей в длинных кумуленах, с одной стороны, и о значительном альтернировании связей в полиацетиленах, — с другой. О различном строении этих соединений говорят и структурные данные, хотя сейчас они имеются лишь для кумуленов и полиацетиленов с небольшим числом связей. Как видно из табл. 2, длины связей в молекулах обоих классов не обнаруживают тенденции к сближению. Между тем в случае тождественного строения длинных кумуленовых и полиацетиленовых цепей наибольшие изменения длин связей при увеличении их числа должны были бы наблюдаться именно у низших членов каждого ряда.

Вывод о слабом альтернировании связей в полиацетиленах неизбежно следует из использования простого метода МО в варианте Лонге-Хиггинса и Сейлема¹³⁴. Как известно, простой метод МО Хюккеля вообще неприменим для расчетов линейных сопряженных молекул, так как он приводит к выравниванию связей и к линейной зависимости $\lambda_{\text{макс}}$ от числа кратных связей^{99, 100, 103}, что не согласуется с экспериментом. Лонге-Хиггинс и Сейлем, несколько усовершенствовав метод Хюккеля, пришли к выводу о чередовании порядков связей в полиенах, хотя и получили для бесконечного полиена очень малую разность уровней основного и возбужденного состояний ($\Delta E = 0,25 \text{ eV}$, экспериментальное значение $\Delta E \sim 2,5 \text{ eV}$ ^{116, 118}). Шусторович^{199, 200} тем же методом для бесконечного полиацетилена получил значение $\Delta E = 0,05 - 0,4 \text{ eV}$ (в зависимости от выбора исходных параметров), что также значительно меньше опытной величины ($\sim 3,4 \text{ eV}$ ¹¹⁶).

В то же время простой метод МО Хюккеля хорошо описывает электронные спектры систем с выравненными связями, а именно спектры полиметиновых и цианиновых красителей¹⁶⁷, оксонолов¹⁷⁶, конденсированных ароматических систем^{211, 212} и кумуленов^{182, 183}. Применимость метода Хюккеля к одной большой группе соединений и неприменимость его к другой (полиены, полиацетилены, мероцианины) представляется не случайной. Очевидно, это связано с наличием в первом случае и отсутствием во втором соответствия между действительной зависимостью энергии и порядка π -связи и линейной зависимостью, вытекающей из приближения Хюккеля²¹³. Как будет показано ниже, эти группы соединений имеют существенно разные соотношения между энергиями и порядками связей: у кумуленов, полиметинов и т. д. оно приближается к линейному, у полиенов и полиацетиленов имеет более сложный характер.

Особенности строения кумуленов и полиацетиленов в основном и возбужденном электронных состояниях недавно были подробно исследованы Гофманом расширенным методом МО с учетом σ -электронов¹⁵¹. Автором получены данные о геометрии кумуленов с четным и нечетным числом атомов углерода (n) в основном и возбужденном состояниях. Для обоих состояний найдена осцилляция барьеров вращения (ΔE) в зависимости от n , причем при $n \rightarrow \infty$, $\Delta E \rightarrow 0$. Показано, что разность энергий высшей заполненной и низшей вакантной молекулярных орбиталей (E) у кумуленов с нечетным n больше, чем с четным; в обоих случаях величина E экстраполируется к нулю с увеличением n . Расчеты Гофмана соответствуют экспериментальным данным по энергиям возбуждения и электронным спектрам кумуленов. Действительно, известные опытные величины E закономерно уменьшаются в ряду — этилен, аллен, бутатриен, пентатриен^{214, 215}, наблюдается также линейная зависимость $\lambda_{\text{макс}}$ от числа двойных связей^{183, 187, 216}. Распределение электронной плотности Гофман исследует с помощью общих зарядов на атомах и заселенностей перекрывания (n_{ij}). Полученные им данные сви-

детельствуют о выравниваемости связей в кумуленах. Для деканонаена ($C_{10}H_4$) Гофманом получены следующие значения n_{ij} (от начала цепи к середине): 1,27, 1,37, 1,32, 1,35 и 1,33. В отношении полиацетиленов автор пришел к выводу о наличии у них значительного чередования порядков связей, мало меняющегося с увеличением длины цепи. Так, для полиацетилена $C_{16}H_2$ им получены следующие величины заселенностей перекрывания n_{ij} (от начала цепи к середине): 1,86, 1,01, 1,78, 1,03, 1,76, 1,03, 1,76, 1,03. Расчеты Гофмана показали, что в возбужденном состоянии диацетилен, в отличие от ацетилена, имеющего *транс*-форму²¹⁷⁻²¹⁹, остается линейным, что противоречит выводу Понтрелли²²⁰.

Недавно строение бутатриена, винилацетилена и дивинилацетилена было исследовано Джулгом и Пеллегатти²²¹ усовершенствованным методом МО¹⁹⁰. Найденные для бутатриена π -порядки концевых связей составили 0,91, центральной связи — 1,38.

Помимо указанной литературы, дополнительные ссылки на ранние работы по электронным спектрам сопряженных углеводородов можно найти в обстоятельном обзоре Мэзона¹¹³; обширная литература по химии полиацетиленов содержится в обзоре Сладкова и Кудрявцева²²², по химии кумуленов — в обзоре Кадьо, Ходкевича и Раусс-Годио²²³.

IV. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СОПРЯЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Известны отдельные попытки получить силовые постоянные молекул с помощью квантовомеханических расчетов. Впервые это сделали Коулсон и Лонге-Хиггинс²²⁴ еще в 1948 г. для молекул бензола и бутадиена. С помощью расчета в рамках простого метода МО было достигнуто качественное совпадение силовых постоянных бензола с постоянными, определенными из колебательных спектров. Позднее Лонге-Хиггинс и Бёркит¹⁸² применили разработанный ранее метод²²⁴ для расчета силовых постоянных связей углерод — углерод в молекулах полиацетиленов и кумуленов. Авторы отметили большую чувствительность величин силовых постоянных связей к π -порядку, а величин постоянных взаимодействия — к взаимной поляризуемости связей. Недавно Мисуркин и Овчинников²²⁵ рассчитали частоты колебаний бензольного кольца с помощью постоянных, найденных по методу МО. Расхождения с опытными значениями составили несколько сотен $см^{-1}$. Упомянутые работы, а также ряд других²²⁶⁻²³⁴ позволяют заключить, что в настоящее время квантовомеханические методы еще не могут быть применены для получения надежной информации о силовом поле молекулы. Единственной реальной основой в отношении интерпретации частот является пока классическая полуэмпирическая теория колебаний.

В этой главе рассмотрены работы по исследованию колебательных спектров сопряженных органических соединений. Цель рассмотрения заключается в выяснении представления об электронном строении молекул, к которому приводят существующие методы колебательной спектроскопии, т. е. методы, базирующиеся на иных экспериментальных данных и теоретических положениях, чем методы квантовой химии.

1. Упругие свойства сопряженных цепей

Опубликован большой экспериментальный материал^{139, 140, 235-237} по строению бутадиена. Большинство авторов полагают, что молекула бутадиена может находиться в двух изомерных формах, *s-транс*- и *s-цис*. Однако, если существование *s-транс*-формы бутадиена в настоящее время не вызывает сомнений, то вопрос о реализации второй изомерной формы полностью еще не решен. Существование при нормальных усло-

виях в основном только *s-транс*-формы бутадиена непосредственно подтверждается исследованиями дифракции электронов¹³⁹ и вращательной структуры полос в колебательных спектрах¹⁴⁰.

Впервые расчет нормальных колебаний бутадиена произвели Свердлов и Тарасова²³⁸ на основе силовых постоянных пропилена. Большое расхождение между наблюдаемыми и вычисленными частотами (в этой и в более поздней работе Свердлова и Тарасовой²³⁹) свидетельствует о том, что силовое поле бутадиена не может быть представлено путем аддитивного составления силовых полей более простых молекул.

Недавно Татевский и сотр.²⁴⁰ предприняли попытку описать колебательный спектр бутадиена, исходя из предположения о неизменности упругих свойств двойных связей в системе $C=C-C=C$ и в этилене. Ранее Феригл и Вебер^{241, 242} сделали аналогичное допущение при расчете колебаний диацетиленов и диметилдиацетилена в отношении свойств тройной связи в системе $C\equiv C-C\equiv C$ и в ацетилене. Для удовлетворения значениям опытных частот бутадиена авторам²⁴⁰ потребовалось существенно изменить величины большого числа постоянных взаимодействия связей с углами и увеличить постоянную центральной связи. В случае же диацетилена и диметилдиацетилена при этом предположении необходимо было ввести аномально большие величины постоянных взаимодействия тройных связей со смежными ординарными связями и также увеличить постоянную центральной связи. Необоснованность предположения о равенстве силовых постоянных кратных связей в сопряженных и несопряженных молекулах, помимо ряда других причин, следует уже из того обстоятельства, что постоянные, полученные Татевским и сотр.²⁴⁰ для бутадиена и Фериглом и Вебером^{241, 242} для диацетилена, не обладают необходимой для действительных совокупностей силовых постоянных преемственностью при описании свойств молекул гомологического ряда. Рассчитанные с их помощью частоты колебаний полиенов и полиацетиленов не только плохо совпадают с наблюдаемыми частотами, но и обнаруживают иные закономерности, чем последние при увеличении длины цепи^{243, 244}. Очевидно, достаточно надежные данные о силовых полях соединений с чередующимися кратными и ординарными углеводородными связями не могут быть получены на основе даже корректного исследования одиночных молекул.

С целью изучения строения сопряженных углеводородов авторы настоящего обзора провели анализ колебательных спектров большого числа сопряженных молекул разных классов: линейных полиенов, полиацетиленов, винилацетиленов, кумуленов и сопряженных нитрильных соединений. Для сравнения были рассчитаны колебательные спектры молекул, строение которых не вызывало сомнений.

При исследовании бутадиена^{245, 246} были использованы спектры C_6H_6 и C_4D_6 . В расчете силовых постоянных учитывалась характеристичность многих колебаний бутадиена по частоте и по форме для отдельных атомных групп. Полученный набор силовых постоянных бутадиена впоследствии был опробован на молекулах более высокомолекулярных полиенов. Дополнительная проверка постоянных производилась также при вычислении электрооптических параметров и интегральных интенсивностей полос поглощения в ИК спектрах C_4H_6 , C_4D_6 и других полиенов.

Совокупность силовых постоянных, найденная в работе²⁴⁵ для системы $C=C-C=C$, свидетельствует о значительном взаимодействии углеродных связей в основном электронном состоянии бутадиена. Силовые постоянные связей $C=C$ оказались существенно меньше аналогичных постоянных этилена²⁴⁷, пропилена²⁴⁸ и изобутилена²⁴⁹ (12,00 по

сравнению с 14,20*), а постоянная центральной связи С—С напротив, больше, чем у пропилена и изобутилена (10,40 по сравнению с 7,02); большими оказались величины постоянных взаимодействия двойных связей (—1,50) и взаимодействия двойной и ординарной связей (0,40).

Силовые постоянные бутадиена были использованы для описания колебательного спектра 1,3,5-гексатриена²⁴⁵. Вычисленные на этой основе частоты гексатриена вполне удовлетворительно совпали с экспериментальными значениями. Полное совпадение частот колебаний цепочки углеродных атомов гексатриена было достигнуто незначительной коррекцией величины силовой постоянной взаимодействия соседних двойных связей и учетом слабого взаимодействия концевых углеродных связей. Таким образом, различия частот бутадиена и гексатриена обусловлены не изменением силового поля вследствие большей делокализации π -электронов при увеличении длины цепи, как это утверждают Липпинкот и сотр.²⁵⁰, а объясняются чисто кинематическим фактором.

Вопрос о выравнивании связей в полиенах, содержащих большее число звеньев, был рассмотрен Ивановой и авторами с помощью анализа колебаний молекул типа $X-(CH=CH)_n-X$ ($X=COOC_2H_5$, $n=2 \div 8$)²⁴³. Исследования химических свойств²⁴⁴, электронных и колебательных спектров^{177, 251–253} указывают, что эти соединения представляют собой линейные полиены с трансoidным расположением связей. В работе²⁴³ рассчитаны колебания молекул с числом звеньев от 2 до 8 при использовании для полиеновой цепи 3 различных типов наборов силовых постоянных: бутадиена²⁴⁵, пропилена²⁴⁸ и бензола²⁵⁴. Оказалось, что расчет воспроизводит особенности экспериментальных ИК^{252, 253} и комбинационных^{251, 252} спектров только при использовании силовых постоянных бутадиена. Таким образом, увеличение длины полиеновой цепи не приводит к заметному перераспределению силового поля молекулы.

Силовые поля полиацетиленов были исследованы в работе Попова и Лубуж²⁵⁵. Попытки описать колебательные спектры диацетилена и ряда других полиацетиленов, содержащих в цепи до шести тройных связей, с помощью постоянных простых молекул не привела, как и в случае полиенов, к удовлетворительному результату. Силовое поле бутадиеновой системы $C \equiv C-C \equiv C$ было найдено путем совместного решения вековых уравнений диацетилена и диметилдиацетилена. Полученные значения существенно отличаются от соответствующих постоянных насыщенных углеводородов и молекул с изолированной тройной связью. Так, силовая постоянная связи $C \equiv C$ в диацетиле не оказалась меньше постоянной ацетилена и метилацетилена (22,20 по сравнению с 24,50^{256, 257}), а постоянная центральной связи С—С существенно больше, чем постоянная ординарной связи в метилацетиле не (11,80 по сравнению с 8,00²⁵⁷). Значительными были постоянные взаимодействия тройных связей (—1,50) и взаимодействия тройной и ординарной связей (0,50).

Колебания полиацетиленовой цепи в соединениях $R-(C \equiv C)_n-R$ ($R=Alk$, $n=2 \div 6$) описываются²²⁵ с помощью силовых постоянных, величины которых весьма близки к постоянным диацетилена и не зависят от длины цепи. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в полиацетиленовой цепи, как и в полиеновой, не происходит выравнивания порядков кратных и ординарных связей с увеличением ее длины. Такой вывод в отношении строения линейных полиенов и полиацетиленов, следующий из рассмотрения их колебательных спектров, согласуется как с результатами большинства квантовомеханических расчетов, так и с имеющимися для этих соединений экспериментальными данными по

* Здесь и далее силовые постоянные даны в единицах $\times 10^6$ см⁻².

электронным спектрам (сходимость $\lambda_{\text{макс}}$ с ростом n) и длинами связей (независимость длин кратных и ординарных связей от длины цепи). Следует отметить, что разные величины силовых постоянных связей $\text{C}=\text{C}$ в этилене и полиенах и связей $\text{C}\equiv\text{C}$ в ацетилене и полиацетилене не противоречат (при наличии значительных постоянных взаимодействия в сопряженных молекулах) равенству длин кратных связей в соответствующих молекулах ²⁵⁸.

Силовые постоянные углеродных связей (в ед. 10^6 с.м^{-2}) *

ТАБЛИЦА 3

№ п/п	Соединение	Группа	K_i	K_j	K_{ij}	K_{ik}	Тип силового поля	Ссылки на литературу
1	Этан	$\text{C}-\text{C}$	7,0	—	—	—	несопряженный	260
2	Пропан	$\text{C}-\text{C}-\text{C}$	7,0	7,0	<0,1	—		261
3	Этилен	$\text{C}=\text{C}$	14,2	—	—	—		247
4	Пропилен	$\text{C}=\text{C}-\text{C}$	14,2	7,0	0,1	—		248
5	Ацетилен	$\text{C}\equiv\text{C}$	24,5	—	—	—		256
6	Метилацетилен	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	24,5	8,0	0,1	—		257
7	Аллен	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	15,0	15,0	0,2	—		262
8	Бензол	$\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}$	11,4	11,4	1,0	-0,9	ароматический	254
9	Пентадиенильное кольцо ферrocена	$\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}$	10,2	10,2	1,0	-0,8		263
10	Бутадиен	$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	12,0	10,4	0,4	-1,5	мезомерный	245
11	Диацетилен	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$	22,2	11,8	0,5	-1,5		255
12	Акрилонитрил	$\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	13,8	9,5	0,5	-0,1	индуктивный	264
13	Цианацетилен	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	24,3	10,2	0,7	-0,3		265

* K_{ij} — постоянная взаимодействия смежных связей, K_{ik} — постоянная взаимодействия связей, не имеющих общего атома.

Таким образом, анализ колебательных спектров бутадиена ²⁴⁵ и диацетилена ²⁵⁵, а также более высокомолекулярных полиенов ²⁴³ и полиацетиленов ²⁵⁵ показал, что молекулы с чередующимися кратными и ординарными углеродными связями имеют характерный тип силового поля. К такому же типу принадлежит силовое поле винилацетилена ²⁵⁹. Рассмотрим факторы, которыми может быть обусловлена специфика силовых полей этих соединений. В табл. 3, заимствованной из работы ²⁶⁶, сопоставлены важнейшие характеристики силового поля цепочек углеродных атомов, бутадиена и диацетилена с аналогичными характеристиками молекул, у которых или трудно ожидать сколько-нибудь заметной делокализации электронов (соединения 1—7), или, напротив, она не вызывает сомнения (соединения 8, 9). Из этих данных видно, что изменение валентного состояния атомов углерода не приводит к существенному изменению силовой постоянной как ординарной, так и кратной связи. Практически неизменными остаются силовые постоянные кратных связей при замене атома Н на метильную группу. Очень малы у соединений 1—7 постоянные взаимодействия даже смежных связей. Совсем другие соотношения между силовыми постоянными имеют место в молекуле бензола и в пентадиенильном кольце ферrocена, т. е. в случае полной делокализации. При этом не только изменяются постоянные углеродных связей и резко возрастают постоянные взаимодействия смежных связей, но появляются значительные по величине постоянные взаимодействия связей, не имеющих общего атома.

Сопоставление упругих характеристик простых молекул позволяет сделать вывод, что силовые постоянные углеродных связей являются параметрами, весьма чувствительными к π -электронной делокализации и в

то же время оказываются сравнительно мало чувствительными к изменению гибридного типа связи. Поэтому специфику силового поля бутадие-на и диацетилена естественно связать не с гибридизацией углерода, а с частичной π -электронной делокализацией.

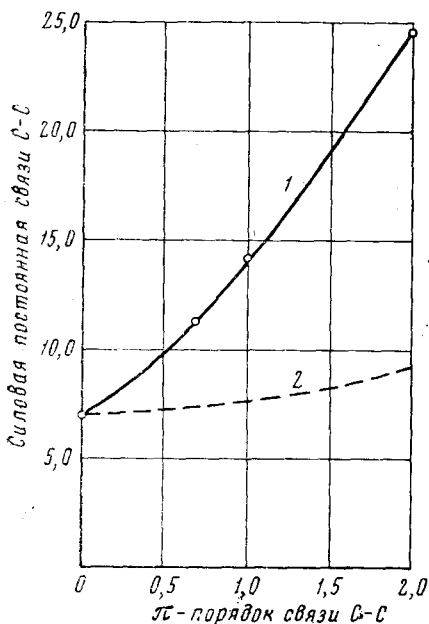


Рис. 7. Кривая «порядок связи — силовая постоянная» для связей C—C

Для кратных и обычных связей углерод — углерод авторами ²⁸⁵ получены зависимости «порядок связи — силовая постоянная» (рис. 7) и «гибридный тип связи (или длина) — силовая постоянная» (рис. 8). На рис. 7 кривая 2, построенная на основе зависимости между силовой постоянной и гибридизацией обычной связи C—C показывает вклад σ -составляющих в величины постоянных кратных связей (в гармоническом приближении и в предположении аддитивности σ - и π -электро-

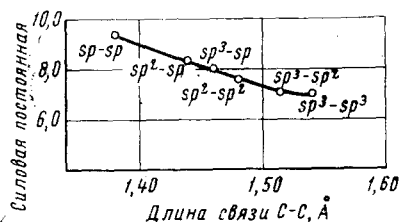


Рис. 8. Кривая «длина связи — силовая постоянная» для обычных связей C—C

нов). Из сравнения кривых 1 и 2 следует, что рост жесткости связи с увеличением порядка происходит главным образом за счет π -электронов. Найденные с помощью кривых (рис. 7 и 8) величины π -порядков связей составили 0,40 и 0,80 для бутадие-на; 0,45 и 1,88 для диацетилена и 0,45, 0,80 и 1,88 для винилацетилена. При сопоставлении данных обращают на себя внимание близкие величины порядков обычных связей в бутадие-не, диацетиле-не и винилацетиле-не. Этот факт свидетельствует о приблизительно одинаковой кратности центральных связей в этих молекулах. В том случае, если укорочения длин обычных связей, заключенных между двойными и тройными углеродными связями, определялись бы в значительной степени величинами их π -порядков (в согласии с концентрацией делокализации), то следовало бы ожидать незначительного различия в длинах связей C—C бутадие-на, диацетилена и винилацетилена (не более 0,03 Å, если вычислять ковалентный радиус углерода на основе данных по длинам связей CH). Однако это не так. При переходе от бутадие-на к диацетилену длина обычной связи уменьшается на 0,11 Å, т. е. почти в два раза больше, чем при переходе от этана к бутадие-ну ($\sim 0,06$ Å).

Для дальнейшего исследования вопроса большой интерес представляют сопряженные нитрильные соединения, такие как дициан, цианацетилен и цианэтилены, имеющие формальное сходство с соответствующими сопряженными углеводородами. Выполненные квантовомеханические расчеты этих молекул не позволяют пока сделать однозначного вывода о характере распределения в них электронной плотности. Мак-Лин и Клементи ^{287, 288} получили методом ССП-МОЛКАО с учетом всех электронов молекулярные волновые функции для циановодородной

кислоты (HCN) и дициана (C_2N_2). Вычисленные на их основе Моллике-ном ²⁶⁹ порядки связей дициана свидетельствуют о такой же значительной делокализации π -электронов в этой молекуле, как и в диацетилене. К иному заключению приводит работа Бурнеля ²⁷⁰, в которой для молекул HCN и C_2N_2 и также были использованы волновые функции Мак-Лина и Клементи. Автор сделал вывод, что как в окружении ядра атома азота и в области неподеленных пар, так и в зоне связей $C \equiv N$ кривые электронных плотностей в молекулах HCN и C_2N_2 почти идентичны. Моффат ²⁷¹ методом МОЛКАО с самосогласованием вычислил порядки связей $C=C$, $C \equiv C$, $C-C$ и $C \equiv N$ для большой серии нитрильных соединений. Предполагая пропорциональность кулоновских и резонансных интегралов исследованных молекул соответствующим интегралам бензола, автором получены высокие π -порядки связей $C-C$ в акрилонитриле (0,45), цианацетилене (0,36) и дициане (0,31). Шварц ²⁷², исследуя цианэтилены методом МОЛКАО, пришел к заключению, что с ростом числа нитрильных групп при двойной связи происходит уменьшение π -порядка последней и увеличение энергии сопряжения.

Недавно авторами этого обзора был выполнен анализ колебательных спектров дициана, цианацетилена ²⁶⁵ и моно-, *транс*- и *цис*-ди-, три- и тетрацианэтиленов ²⁶⁴. Найденные значения постоянных показывают, что силовые поля сопряженных нитрильных соединений качественно отличаются от силовых полей сопряженных углеводородов. Постоянные связей в дициане, цианацетилене и цианэтиленах оказались значительно ближе к величинам соответствующих постоянных простых молекул, чем это имеет место у бутадиена, диацетилена и винилацетилена. Во много раз меньше также величины постоянных взаимодействия кратных связей. Порядки центральных связей $C-C$ у перечисленных нитрильных соединений в 3—4 раза меньше, чем у сопряженных углеводородов. Таким образом, на основе результатов анализа колебательных спектров можно заключить, что внутримолекулярное взаимное влияние нитрильных групп и двойных (или тройных) связей не приводит к столь большой делокализации π -электронов, как в аналогичных системах с чередующимися кратными и ординарными чисто углеродными связями. Между тем при столь разной делокализации π -электронов длины одинаково гибридованных ординарных связей в нитрильных соединениях и в углеводородах практически не отличаются. Следовательно, и здесь, как и в случае бутадиена, диацетилена и винилацетилена мы приходим к выводу, что межатомные расстояния определяются главным образом валентным состоянием атомов углерода, а не π -электронной делокализацией. С этим согласуется и ряд других уже упоминавшихся опытных фактов. Особый интерес представляют данные по длинам связей циклооктатетраена, в котором отсутствуют условия, необходимые для сопряжения. Крайне незначительную делокализацию π -электронов в циклооктатетраене подтверждает и наш расчет силовых постоянных этой молекулы ²⁶⁶.

Однако вывод о малой чувствительности длины углеродной связи в линейных сопряженных системах к изменению порядка связи не является справедливым во всех случаях. Как показали исследования органических красителей ^{174, 175, 178}, кумуленов ^{204, 205} и исследования конденсированных ароматических углеводородов ^{211, 212} порядок связи в этих молекулах служит хорошим показателем длины связи. Например, для овалена, имеющего 12 типов неэквивалентных углеродных связей, у Баземан ²⁷³ получено прекрасное совпадение всех опытных и вычисленных длин связей. Последние были определены с помощью π -порядков, рассчитанных по простому методу МО. Очевидно, здесь, как и во многих других случаях, такое совпадение не случайно. Таким образом, имеются, на первый взгляд, довольно противоречивые факты, некоторые из кото-

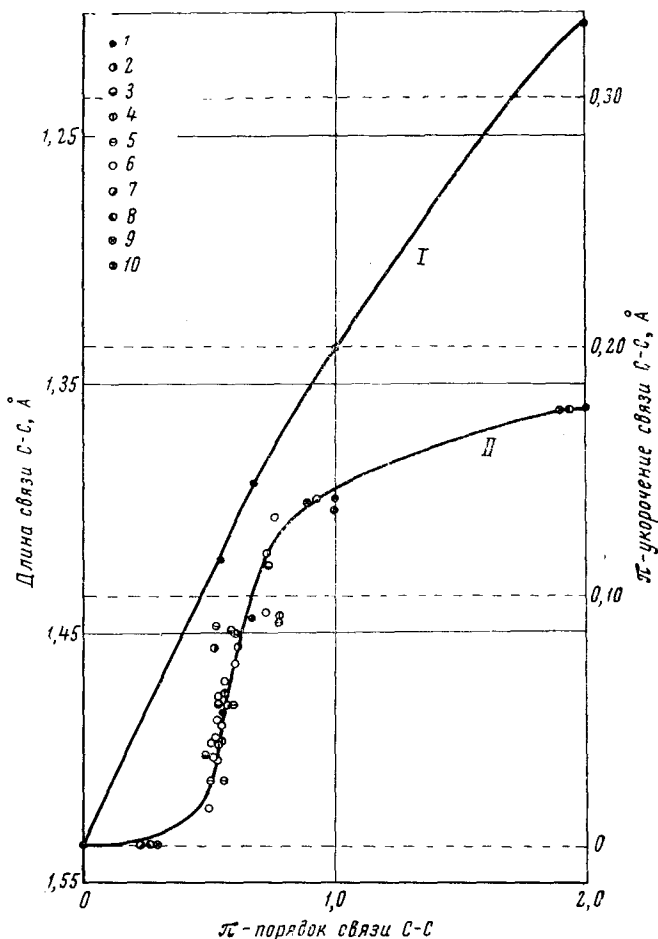


Рис. 9. Кривые «порядок связи — длина связи» (I) и «порядок связи — π -укорочение связи» (II). 1 — этан, графит, бензол, этилен, ацетилен; 2 — нафталин, 3 — антрацен, 4 — коронен, 5 — пирен, 6 — овален, 7 — бутадиев, 8 — диацетилен, 9 — винилацетилен, 10 — аллен

рых свидетельствуют о наличии зависимости между порядком связи и ее длиной (ароматические соединения, полиметилены, цианины, кумулены), другие же, напротив, указывают, что длина связи не определяется порядком связи (линейные полиены, полиацетилены). Как показано авторами настоящего обзора²⁶⁵, это объясняется конкретными величинами π -порядков связей в молекуле и характером зависимости между порядком углеродной связи и изменением ее длины за счет π -электронов. Полученная в работе²⁶⁵ зависимость представлена на рис. 9 (кривая II). При построении кривой II принято, что длины чистых σ -связей типов $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ и $C_{sp}-C_{sp}$ равны длинам центральных связей в бутадиев (1,483 Å) и диацетилене (1,379 Å). Длина σ -связи типа $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ равна длине связи C—C в этане (1,54 Å). На вертикальной оси справа отложены разности длин кратных и ординарных связей, образованных одинаково гибридизованными атомами углерода, а на горизонтальной оси — порядки связей. В качестве исходных соединений выбраны ацетилен, этилен, бензол, графит и этан, для которых известны гибридизация, по-

рядки и длины связей. В результате кривая *II* передает изменение длины углеродной связи только за счет π -электронов. Общее изменение длины связи при переходе от этана к ацетилену показывает кривая *I* (известная кривая Полинга). Как следует из *s*-образного характера кривой *II*, длина углеродной связи не одинаково чувствительна к порядку связи. Изменение порядка связи от 0 до 0,4 и в областях около 1,0 и около 2,0 вызывает небольшие изменения длины связи, укладывающиеся в пределы экспериментальных ошибок. Очевидно, именно по этой причине длины связей в бутadiене, диацетилене и винилацетилене (порядки связей которых как раз находятся в этих интервалах) мало отличаются от длин углеродных связей того же гибридного типа в молекулах, где π -электронная делокализация отсутствует.

Длина связи оказывается наиболее чувствительной к изменению порядка связи в интервале 0,4—0,9, т. е. как раз в области ароматических соединений и органических красителей.

Поскольку все углеродные связи в этих молекулах имеют гибридизацию, близкую к sp^2 — sp^2 , то величины межатомных расстояний зависят почти исключительно от порядков связей, причем эта зависимость практически линейна. На кривую *II*, как видно из рис. 9, хорошо ложатся точки, соответствующие молекулам нафталина, антрацена, коронена, пирена, овалена, а также точки, соответствующие молекулам бутadiена, диацетилена (а следовательно и других линейных полиенов и полиацетиленов), винилацетилена, аллена.

Найденное соотношение между длиной и порядком связи показывает, что π -электронная делокализация и связанные с ней изменения порядков ординарных и кратных связей в линейных полиенах и полиацетиленов не приводят к заметному изменению их длин. Укорочение ординарных связей в этих молекулах с изолированными кратными связями обусловлено главным образом валентным состоянием атомов углерода. В то же время сохранение длин связей одного гибридного типа в молекулах органических соединений не может служить достаточным основанием для отрицания π -электронной делокализации.

В полной мере этот вывод справедлив и по отношению к энергиям связей. Как видно из рис. 10, зависимости между порядком и полной энергией связи (кривая *1*) и между порядком и энергией, вносимой в углеродную связь π -электронами (кривая *2*), аналогичны соответствующим зависимостям между длиной и порядком связи (рис. 9). Кривые на рис. 10 построены таким же образом как и кривые на рис. 9; значения энергий связей взяты из табл. 1. Одинаковое поведение энергии и длины связи при изменении порядка не удивительно, поскольку между ними существует линейная зависимость (рис. 2). Рис. 10 показывает, что в сопряженных углеводородах с открытыми цепями энергия π -связи не пропорциональна порядку связи, как это следует из простого метода Хью-

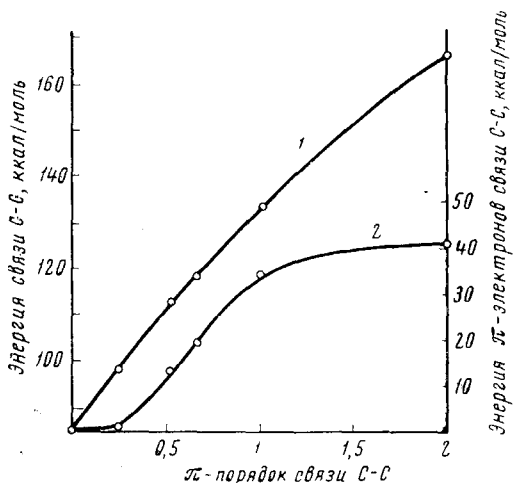


Рис. 10. Кривые «энергия связи — порядок связи» (1) и энергия π -связи — порядок связи» (2)

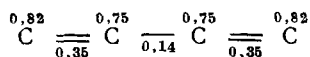
кея²¹³. Очевидно, именно этим обстоятельством объясняется переоценка роли π -электронной делокализации в методе Хюккеля при трактовке свойств полиенов и полиацетиленов.

2. Полярные свойства сопряженных цепей

Для получения более детального представления о распределении электронной плотности по цепи сопряженных связей большой интерес представляют исследования интенсивностей инфракрасных полос поглощения и линий комбинационного рассеяния. Современная полуэмпирическая теория интенсивностей²⁷⁴ выделяет в качестве электрооптических параметров, непосредственно характеризующих электронную оболочку молекулы, дипольные моменты и поляризуемости отдельных связей и их производные по колебательным координатам.

Конкретный вид электрического поля бутадиена был определен авторами²⁷⁵ на основе анализа интенсивностей ИК спектров молекул C_6H_6 и C_4D_6 . В результате было показано, что двойные связи в бутадиене обладают дипольными моментами $\sim 1,3 D$, положительными концами которых являются центральные атомы $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$. Значительным по величине оказался также параметр, характеризующий изменение момента $C=C$ при растяжении двойных связей. Поскольку все атомы углерода в молекуле находятся в одинаковом валентном состоянии (sp^2), то полученные данные о неэквивалентном распределении электронной плотности в системе $C=C-C=C$ противоречат концепции Дьюара и Шмайзинга³⁻⁵ о строении бутадиена. Найденные электрооптические параметры концевых групп $=CH_2$ бутадиена (как и силовые постоянные $=CH_2$), значительно меньше отличаются от соответствующих величин в несопряженных молекулах (этилене, пропилене), чем параметры центральных связей $=CH$. Это обстоятельство позволяет предположить, что частичная делокализация электронов в бутадиене и появление избыточных отрицательных зарядов на атомах $C_{(1)}$ и $C_{(4)}$ относительно $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ происходит главным образом вследствие перекрывания π -орбиталей центральных атомов $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$. К аналогичному выводу в отношении полярности кратных связей и характера распределения электронной плотности приводит исследование интенсивностей ИК полос поглощения других простейших сопряженных молекул — диацетилена и винилацетилена²⁷⁶.

Остановимся вкратце на представлении о зарядах на атомах, следующем из квантовомеханических расчетов. Ранее Коулсоном и Рашбруком²⁷⁷ было найдено, что в полиенах π -электронные заряды на всех атомах углерода одинаковы и равны 1. Позднее Мак-Уини²⁷⁸ показал, что формальный заряд на углероде может быть представлен в виде суммы локального заряда атома и заряда связи. Был сделан вывод, что два атома углерода с равными формальными зарядами могут иметь различные локальные заряды, и поэтому распределение зарядов в альтернантных углеводородах может быть несимметричным. Маслен и Коулсон²⁷⁹ рассчитали заряды атомов и связей в линейных полиенах (без учета распределения электронов в σ -связях). Для бутадиена авторами получены следующие данные:



Таким образом, величины π -электронных зарядов на атомах $C_{(1)}$ и $C_{(4)}$ больше, чем на центральных атомах $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$. Интересно отметить, что заряды на атомах $C_{(1)}$ и $C_{(4)}$ практически совпадают с рассчитанными в этой же работе²⁷⁹ величинами зарядов на атомах углерода в этилене.

Величина момента $C=C$, определенная Масленом и Коулсоном только за счет неэквивалентного распределения π -электронной плотности вдоль связи, составляет $\sim 0,45 D$.

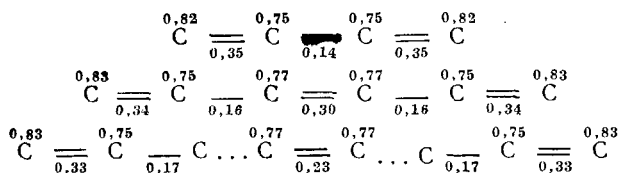
В работе Фукуи и сотр.²⁸⁰ были рассчитаны методом МОЛКАО σ -электронные заряды атомов бутадиена. Расчет дал следующее распределение σ -электронной плотности:

$$\overset{0,18}{C} = \overset{0,11}{C} - \overset{0,11}{C} = \overset{0,18}{C}$$

Дипольный момент связи $C=C$ за счет неэквивалентного распределения σ -электронов бутадиена составляет $\sim 0,45 D$ и направлен в ту же сторону. Таким образом, данные о распределении электронной плотности в бутадиене, полученные из квантовомеханических расчетов и анализа интенсивностей ИК спектров, качественно совпадают.

Полярные свойства сопряженных соединений, содержащих большее число звеньев в цепи, были исследованы Ивановой, Лубуж и авторами^{252, 253, 255} с помощью интенсивностей ИК полос поглощения α , ω -замещенных полиенов типа $X-(CH=CH)_n-X$ ($X=COOC_2H_5$, $n=2\div 7$) и полиацетиленов типа $R-(C\equiv C)_n-R$ ($R=Alk$, $n=2\div 4$). Из экспериментальных данных по интенсивностям полос поглощения полиенов в области 1600 см^{-1} и полиацетиленов в области 2200 см^{-1} и анализа форм колебаний следует, что и наблюдающиеся пропорциональные увеличения интегральных интенсивностей поглощений полиенов и полиацетиленов обусловлены, в основном, увеличением числа связей, участвующих в колебаниях, а не изменениями полярных свойств цепей. Расчет интенсивностей полос поглощения полиенов привел к заключению, что величины поляризаций как ординарных, так и двойных связей мало зависят, от положения связей в цепи. Хорошее совпадение между экспериментальными и рассчитанными значениями относительных интенсивностей ИК полос поглощения полиенов в области 1600 см^{-1} было получено в предположении, что поляризация ординарной связи вдвое меньше поляризации двойной и противоположна ей по знаку. Таким образом, исследование частот нормальных колебаний и интенсивностей ИК полос поглощения показывают, что в молекулах с чередующимися кратными и ординарными углеродными связями существует альтернирование как порядков связей, так и зарядов на атомах углерода вдоль цепи, причем степень альтернирования в обоих случаях не зависит от длины цепи. Следовательно, частоты и интенсивности альтернантных углеводородов находят свое объяснение в рамках единой модели с частично делокализованными связями. В то же время полученные данные не могут быть объяснены с помощью концепции гибридизации.

Вывод об альтернировании зарядов на атомах углерода в полиеновой цепи, следующий из анализа ИК спектров, согласуется с данными квантовомеханического расчета Маслена и Коулсона²⁷⁹. Авторами получены следующие результаты для бутадиена, гексатриена и бесконечного полиена:



Из этих данных видно, что заряды на атомах концевых связей не зависят от размера цепи полиена. Постоянны также заряды на атомах

центральных связей у полиенов при увеличении числа звеньев. Дипольные моменты двойных и ординарных связей имеют противоположные направления. Отметим, что и квантовомеханические расчеты и анализ ИК спектров приводят к модели полиена с бездипольной центральной связью. Модель, в которой центральная связь обладает особыми свойствами, отвечает и другим данным. Известно ¹⁴⁸, что центральная связь даже у длинных полиенов специфична как в химическом, так и в стереохимическом отношении. Например, из большого числа возможных *цис-транс*-изомеров полиеновой цепи легче всего реализуется изомер, имеющий центральную двойную связь в *цис*-конфигурации. Легкость изомеризации по центральной двойной связи наблюдается у молекул ликопина, α -, β - и γ -каротинов. В этом месте молекулы относительно легко разрываются ¹⁴⁸.

• Как уже отмечалось, силовые поля сопряженных нитрильных соединений качественно отличаются от силовых полей сопряженных углеводородов. В частности, силовые постоянные связей $C=C$, $C\equiv C$ и $C\equiv N$ и промежуточных связей $C-C$ в цианэтиленах и цианацетилене (табл. 3) имеют значения, близкие к соответствующим постоянным изолированных кратных связей и простой σ -связи. Исследование интенсивностей ИК полос поглощения акрилонитрила ²⁸¹ показало, что взаимное влияние кратных углеродных связей и нитрильной группы, не вызывая значительной делокализации π -электронов, приводит к существенно иному, чем это имеет место как у простых молекул, так и у альтернантных углеводородов, распределению электронной плотности. Расчет электрооптических параметров дает для двойной связи в акрилонитриле дипольный момент $\sim 1,0 D$ с отрицательным зарядом на атоме $C_{(2)}$, т. е. направление моментов двойных связей в акрилонитриле и в бутадиене и винилацетилене противоположны. Двойные связи в системах $C=C-C\equiv N$ и $C=C-C\equiv C$ (или $C=C-C=C$) отличаются величинами π -порядков, характером распределения электронной плотности вдоль связи и способностью к миграции заряда в процессе колебания (в акрилонитриле она значительно меньше, чем в винилацетилене и бутадиене). У рассматриваемых сопряженных нитрильных соединений смещение электронной плотности в сторону $C\equiv N$ происходит главным образом в пределах отдельных связей. Могут быть случаи, когда за счет индуктивного эффекта электроны выйдут за пределы «собственных» связей. Для этого необходимо иное, чем в акрилонитриле и цианацетилене, соотношение донорных и акцепторных способностей взаимодействующих атомных групп. Такие условия имеются, например, в молекуле цианамида, где вследствие индуктивного эффекта осуществляется делокализация электронов неподеленных пар азота и изменение его валентного состояния ²⁸².

Распределение электронной плотности в акрилонитриле недавно было исследовано Халпером и сотр. ²⁸³ простым методом Хюккеля с учетом перекрывания. Полученные результаты хорошо согласуются с данными анализа интенсивностей ИК полос поглощения. Дипольный момент связи $C=C$, определенный на основе найденных в работе ²⁸³ π -зарядов на атомах, составил $\sim 0,7 D$ (из ИК спектров $\sim 1,0 D$ ²⁸¹).

Исследование распределения электронной плотности в бутадиене, диациетилене, винилацетилене, а также в более высокомолекулярных полиенах и полиацетиленах показывает, что делокализация электронов в этих молекулах приводит к поляризации связей. В то же время у молекул с заведомо поляризованными связями (дициан, цианацетилен и цианэтилены) делокализация π -электронов существенно меньше, и, вероятно, вызвана иными причинами. Как уже отмечалось, смещение электронной плотности кратных связей в этих молекулах под влиянием индуктивного

эффекта акцепторной нитрильной группы происходит в обратном направлении, чем в аналогичных связях у чисто углеродных сопряженных соединений. Следовательно, эффект делокализации и индуктивный эффект противоположны по своему влиянию на распределение π -электронной плотности. Вероятно, благодаря этому обстоятельству, а также вследствие поляризации связей при делокализации и возникновения индуктивного взаимодействия, в линейных полиенах и полиацетилене сохраняется альтернирование связей. Степень альтернирования, т. е. порядки кратных и ординарных связей, определяются конкуренцией двух эффектов. В ароматических соединениях, например в бензоле, полная выравнированность связей объясняется невозможностью их поляризации при делокализации π -электронов, т. е. действием только одного эффекта.

Перейдем теперь к рассмотрению спектров комбинационного рассеяния сопряженных систем.

Спектры комбинационного рассеяния эфиров полиеновых α -, ω -дикарбоновых кислот $C_2H_5OOC(CH=CH)_nCOOC_2H_5$ ($n=2\div 8$) и дифенилполиенов $C_6H_5(CH=CH)_nC_6H_5$ ($n=5,6$) детально были изучены Шорыгиным и Ивановой^{251, 284, 285}. Оказалось, что по мере увеличения n интенсивность различных Раман-линий полиенов возрастает не в одинаковой степени. В спектрах коротких полиенов ($n=2\div 4$) число наблюдаемых линий, относящихся к колебаниям цепи, точно соответствует предсказанию теории для centrosymmetricheskikh молекул. С ростом n частота возбуждающего света приближается к области собственных частот электронных переходов и при совпадении частот, т. е. при возбуждении в области резонанса и вблизи него, из всех колебаний полиеновой цепи, в принципе активных в спектрах КР, наблюдаются только два нормальных колебания (~ 1600 и 1140 см^{-1}) и их обертоны и составные частоты (до четвертого порядка). Интересно отметить, что максимальные отклонения частот высшего порядка от кратных основным тонам, обусловленные ангармоничностью, невелики и составляют $\sim 30\text{ см}^{-1}$. Линии ~ 1600 и 1140 см^{-1} характеризуются необыкновенно высокими коэффициентами интенсивности. Приблизительно такие же частоты обнаружены в колебательной структуре ближних полос поглощения и полос флуоресценции у ряда других полиеновых соединений²⁸⁶. Эти линии имеются и в спектрах КР полиенов с различными заместителями в α - и ω -положениях²⁸⁷. При увеличении числа двойных связей частота в области 1600 см^{-1} закономерно снижается, стремясь к определенному пределу, частота 1140 см^{-1} не зависит от длины цепи. Расчет полиенов^{243, 245} показал, что такое поведение частот в спектрах КР не связано с выравниванием связей. Причиной особой активности симметричных колебаний ~ 1600 и 1140 см^{-1} по сравнению с другими разрешенными по симметрии колебаниями системы сопряженных двойных связей заключается в том, что только в этих колебаниях принимает участие вся полиеновая цепь. В результате они сопровождаются максимальным изменением поляризуемости молекулы.

Причина значительного снижения частот $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ по мере увеличения длины цепи ($\sim 100\text{ см}^{-1}$ при переходе от $n=2$ к $n=8$) без изменения характера связей и сохранения в этих условиях частоты 1140 см^{-1} была выяснена²⁸¹ путем сопоставления нулевых амплитуд двойных (\bar{Q}) и ординарных (q) связей. Оказалось, что отношение \bar{Q}/q при колебаниях $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ падает с увеличением длины цепи, причем в большей степени у первых членов винилогического ряда, а при колебаниях 1140 см^{-1} остается практически постоянным. Поскольку общее изменение двойных и ординарных связей при этих колебаниях мало зависит от длины цепи, то уменьшение с ростом n относительного участия в колебании

$\sim 1600\text{ см}^{-1}$ более жестких двойных связей приводит к снижению частоты без изменения характера связей. Неизменность частоты 1140 см^{-1} в спектрах различных полиенов возможна при условии постоянства отношения Q/q только в случае сохранения упругих свойств связей независимо от длины цепи²⁸⁸.

3. Передача влияния по цепи сопряженных связей

В литературе широко распространено представление о молекулах с чередующимися кратными и ординарными углеродными связями как о системах, передающих влияние заместителей без существенного ослабления (винилология). Однако анализ имеющихся данных по физическим и химическим свойствам сопряженных соединений свидетельствует о малой обоснованности таких взглядов. Так, расчеты колебаний линейных полиенов и полиацетиленов^{243, 245, 255} показали, что значительное взаимодействие имеет место лишь между ближайшими кратными связями. По мере увеличения числа промежуточных звеньев взаимодействие быстро ослабляется и практически не обнаруживается у кратных связей, разделенных более чем двумя атомами углерода. Естественно предположить, что в такой же степени будет ослабляться и взаимное влияние заместителей в α - и ω -положениях. Вопрос о передаче влияния через систему сопряженных связей был рассмотрен Ивановой и авторами^{243, 253} при анализе колебательных спектров эфиров полиеновых α -, ω -дикарбоновых кислот ($n=2\div 8$), несимметричных полиенов $X-(CH=CH)_nCOOC_2H_5$ ($X=CH_3$, NO_2 и CHO , $n=2\div 4$) и α -, ω -динитрилов $NC-(CH=CH)_n-CN$ ($n=4,5$). Исследование показало, что значения частот и интенсивностей валентных колебаний $C=O$ в ИК спектрах эфиров $C_2H_5OOC(CH=CH)_nCOOC_2H_5$ не зависят от длины цепи и совпадают с соответствующими значениями у α -, β -ненасыщенных эфиров карбоновых кислот ($RCH=CHCOOR$, $R=Alk$ ²⁸⁹). Не было обнаружено больших изменений частот и интенсивностей полос поглощения карбонильной группы в спектрах $X-(CH=CH)_nCOOC_2H_5$ при изменении X и n . Это свидетельствует о том, что сопряженная система углеродных связей в основном электронном состоянии молекулы слабо передает влияние заместителей. Такой вывод подтверждается совпадением частот ν_s и ν_{as} колебаний $C=O$ в спектрах полиеновых диэфиров и колебаний $C\equiv N$ в спектрах полиеновых динитрилов. Как известно^{290, 291}, отсутствие расщепления частот симметричных и антисимметричных колебаний эквивалентных атомных групп в спектрах симметричных молекул свидетельствует об отсутствии механического и электронного взаимодействий между группами. Заключение о весьма ограниченной сфере влияния заместителей на концах полиеновой цепи согласуется с данными Хатчинсона и Саттона¹⁷⁹ по дипольным моментам серии полиенов $(H_3C)_2N-(CH=CH)_n-CHO$ ($n=0\div 4$) и данными Яновской²⁹² по константам ионизации полиеновых моно- и дикарбоновых кислот. Характер изменений как дипольных моментов, так и констант ионизации при увеличении длины цепи показывает, что взаимное влияние заместителей, разделенных сопряженной цепью, быстро ослабляется. Оно практически не обнаруживается методами диэлькометрии, потенциометрии и колебательной спектроскопии уже у полиенов с $n\geq 3$. Затухание влияния заместителей наблюдали Шорыгин и Иванова^{293, 294} с помощью спектров КР и у некоторых других классов сопряженных соединений. Длинная система сопряженных связей слабо передает влияние даже в том случае, когда на одном конце цепи находится заместитель с ярко выраженными электронодонорными свойствами (например, R_2N-), а на другом — заместитель с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами ($-NO_2$).

4. Классификация силовых и электрических полей органических соединений

В настоящее время накоплен большой материал по силовым полям различных классов органических соединений. Его анализ позволил авторам²⁶⁶ разделить силовые поля (первоначально на основе чисто внешних признаков) на несколько типов, названных условно несопряженным, ароматическим, мезомерным и индуктивным. Оказалось, что такое разделение находится в соответствии с электронным строением молекул. Каждый тип силового поля обусловлен вполне определенным характером распределения электронной плотности.

В табл. 3 приведены силовые постоянные связей и постоянные их взаимодействия у простейших молекул.

Мы уже отмечаем характерные особенности силовых полей насыщенных углеводов и соединений с изолированными кратными связями, а также особенности силовых полей ароматических соединений, линейных полиенов и полиацетиленов. Определенную специфику имеют силовые поля сопряженных молекул, содержащих электроноакцепторные группы. Как следует из приведенных данных для молекул акрилонитрила и цианацетилена, поляризация кратных углеродных связей мало сказывается на величинах диагональных элементов, но приводит к увеличению недиагональных элементов взаимодействия связей.

Совокупность силовых постоянных каждого типа описывают колебательные спектры большого числа молекул с соответствующим распределением электронной плотности. Силовые постоянные несопряженного типа удовлетворяют алканам, алкенам и алкинам; ароматического типа — производным бензола и конденсированным ароматическим соединениям; мезомерного типа — полиенам, полиацетиленам и винилацетиленам; индуктивного типа — большому ряду нитрильных соединений (см. обзор²⁹⁵, а также^{295, 264, 265}). Каждый тип силового поля характеризуется определенными величинами силовых постоянных связей и величинами постоянных взаимодействия связей. Изменения постоянных взаимно обусловлены. Так, уменьшение постоянных кратных связей в линейных полиенах и полиацетиленах (вследствие делокализации π -электронов) сопровождается увеличением постоянных ординарных связей и постоянных взаимодействия связей (вследствие образования многоцентровых орбиталей). Изменение характера распределения электронной плотности влечет за собой изменение всей совокупности силовых постоянных. Однако в пределах одного типа силового поля постоянные обладают свойством переносимости.

Классификация силовых полей способствует решению двух задач. При известном силовом поле установление его принадлежности к тому или иному типу уже включает в себе получение информации об электронном строении молекулы. С другой стороны, знание только характера распределения электронной плотности в молекуле значительно увеличивает достоверность определения силовых постоянных. Наличие соответствия между строением и силовым полем молекулы накладывает на решение обратной спектральной задачи ряд дополнительных условий. В качестве примера в работе²⁶⁶ рассмотрены молекулы циклооктатетраена (C_8H_8) и бугатриена (C_4H_4). Частоты колебаний этих весьма сложных молекул были определены с помощью силовых полей, составленных на основе данных о распределении в них электронной плотности. Расчет колебаний C_8H_8 и C_8D_8 в согласии с квантовомеханическим расчетом²⁴ подтвердил отсутствие значительной делокализации π -электро-

нов в циклооктатетраене, несмотря на формальное сходство молекулы с альтернантными углеводородами. В расчете бутатриена предполагалось, что характер распределения электронной плотности в одной из плоскостей молекулы подобен бутадиену, а в другой (перпендикулярной первой) — изолированной двойной связи. В соответствии с этим предположением силовое поле бутатриена было составлено путем наложения полей двух типов — мезомерного и несопряженного. При определении численных значений силовых постоянных были приняты величины порядков кумулированных связей, полученных для бутатриена по методу МО²²¹, и использованы зависимости между силовой постоянной, гибридным типом и порядком связи (рис. 7 и 8). Рассчитанные при этих условиях частоты колебаний бутатриена хорошо совпали с наблюдаемыми. Недавно была предпринята попытка на основе предложенной классификации силовых полей рассчитать частоты колебаний винилацетилена и четырех метильных производных винилацетилена с помощью постоянных, выбранных на основе определенного предположения о распределении электронной плотности в системе $C=C-C\equiv C$ ²⁵⁹. При этом получено совпадение всех вычисленных и опытных частот (более 120) только при использовании силового поля мезомерного типа. Однако следует иметь в виду, что предложенная в работе²⁶⁶ классификация силовых полей до некоторой степени условна. Четкого разделения силовых полей органических молекул, особенно молекул с гетероатомами, не может быть сделано. При сильном внутримолекулярном взаимодействии между отдельными атомными группами силовое поле молекулы может предстать в новом качестве или обладать чертами сразу нескольких типов. Примерами здесь могут служить молекула α -ненасыщенных кетонов²⁹⁶ и молекула цианамид²⁸². Тем не менее и в сложных случаях необходимо знание силовых полей предельных структур.

Значительно более полное представление об электронном строении молекулы в основном состоянии можно получить при совместном анализе силового поля и электрического поля. Сейчас имеются данные по электрическим полям сравнительно большого числа молекул разных классов органических соединений^{256, 275, 281, 297–304}. Они были получены в одинаковом приближении и в рамках единой расчетной схемы Грибова²⁷⁴. Выполненные расчеты показали, что электрооптические параметры характеризуют свойства только электронной оболочки молекулы и в этом смысле подобны силовым постоянным. В работе одного из авторов настоящего обзора³⁰⁵ выполнена классификация электрических полей органических молекул и установлено соответствие между спецификой электронного строения и особенностями электрического поля.

Расчет интенсивностей ИК полос поглощения насыщенных углеводородов и соединений с изолированными кратными связями^{256, 298–301} показал, что с помощью электрооптических параметров групп $-CH_3=$, $=CH_2$ и $\equiv CH$, найденных для простых молекул, можно удовлетворительно описать интенсивности более сложных молекул алканов, алкенов и алкинов. Таким образом, в ряду этих соединений электрооптические параметры перечисленных групп, как и их силовые постоянные, обладают свойством переносимости. Группы $-CH_3=CH_2$ и $\equiv CH$ в молекулах данного ряда в значительной степени сохраняют неизменными свои механические и полярные свойства, т. е. имеют приблизительно одинаковое распределение электронной плотности. Для электрических полей алканов, алкенов и алкинов характерны также малые значения дипольных моментов и поляризаций связей углерод—углерод. Участие в колебаниях молекул чисто углеродных связей не вносит существенного вклада в ин-

тенсивность ИК полос поглощения. Отсюда следует на первый взгляд парадоксальный вывод, что ИК спектры рассматриваемых классов соединений существуют главным образом за счет электрооптики связей СН.

К иному типу относятся электрические поля линейных сопряженных молекул. Бутадиен²⁷⁵, диацетилен²⁷⁶, винилацетилен²⁷⁶ и более высокомолекулярные полиены²⁵² и полиацетилены²⁵⁵ характеризуются значительными дипольными моментами и величинами поляризаций углеродных связей. В системах $C=C-C=C$, $C=C-C\equiv C$ и $C\equiv C-C\equiv C$ избыточные отрицательные заряды находятся на атомах $C_{(1)}$ и $C_{(4)}$. Электрооптические параметры одинаковых атомных групп в молекулах сопряженных углеводов имеют близкие значения. Поэтому электрическое поле винилацетилена может быть почти полностью составлено из параметров соответствующих атомных групп бутадиена и диацетилена^{276, 305}, а электрические поля полиенов — из параметров бутадиена²⁵². В таком смысле электрооптические параметры бутадиена и диацетилена обладают переносимостью и могут быть использованы для составления электрических полей более сложных линейных молекул с чередующимися кратными и ординарными углеродными связями. Выше отмечалось, что в этом же ряду соединений аналогичным свойством обладают и силовые постоянные бутадиена и диацетилена. Таким образом, у сопряженных молекул, как и у несопряженных, переносимость одних параметров сопровождается переносимостью других. Соответствие между электрическими и силовыми полями наблюдается и у молекул других классов органических соединений. Во всех случаях каждому типу электрического поля отвечает вполне определенный тип силового поля.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований сопряженных углеводов позволяют, по мнению авторов, сделать следующие выводы об их строении и некоторых свойствах.

1. Линейные полиены и полиацетилены представляют собой системы сопряженных альтернирующих связей. Увеличение длины цепи не приводит к заметному выравниванию углеродных связей. Высокомолекулярные полиены и полиацетилены имеют приблизительно такие же длины и порядки кратных и ординарных связей, как соответственно бутадиен и диацетилен.

2. Органические красители (полиметины, цианины и оксонолы) имеют выравненные связи. При увеличении цепи длины и порядки связей приближаются к длинам и порядкам связей бензола.

3. Кумулены представляют собой сопряженные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях системы двойных связей, причем увеличение цепи не приводит к изменению их длин и порядков. В кумулене с длинной цепью все связи (за исключением концевых) имеют одинаковые длины и порядки. Как и у других соединений с выравненными связями, в УФ спектрах кумуленов при добавлении нового звена λ смещается на постоянную величину.

4. Длины и энергии связей углерод — углерод не одинаково чувствительны к порядку связи во всем интервале его возможных изменений. Сохранение длин и энергий связей одного гибридного типа в молекулах органических соединений не может служить основанием для отрицания π -электронной делокализации.

5. Делокализация π -электронов и связанные с ней изменения порядков кратных и ординарных связей не приводят в полиенах и полнацетиленах к заметному изменению длин и энергий связей. Повышение энергии ординарных связей и их укорочение в альтернирующих углеводородах обусловлены главным образом валентным состоянием атомов углерода.

6. Длины и энергии связей в полиметинах, цианинах, оксонолах и в ароматических соединениях зависят почти исключительно от порядков связей, причем соответствующие зависимости практически линейны.

7. Делокализация π -электронов в полиенах и полнацетиленах приводит к неэквивалентному распределению электронной плотности вдоль каждой связи (за исключением центральной). У бутадиена, винилацетилена и диацетилена положительными концами диполей кратных связей являются центральные атомы углерода. При увеличении длины цепи сохраняется альтернирование не только порядков связей, но и зарядов на атомах.

8. Взаимное влияние атомных групп, разделенных цепью сопряженных углеродных связей, быстро ослабляется с увеличением числа промежуточных звеньев.

▲ 9. Особенности силовых и электрических полей сопряженных углеводородов обусловлены главным образом делокализацией π -электронов.

▲ 10. Методы квантовой химии и колебательной спектроскопии приводят к одинаковому представлению о строении сопряженных углеводородов.

* * *

За последнее время, когда рукопись находилась уже в редакции, в литературе появился ряд интересных экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию строения сопряженных углеводородов. Сейчас мы имеем возможность лишь весьма кратко указать на те из них, которые имеют самое непосредственное отношение к обсуждаемому выше вопросу.

К стр. 258. Траттебергом³⁰⁶ была вновь исследована структура циклооктатетраена. Найденная им длина связи C—C в этой молекуле (1,475 Å) оказалась больше ранее определенной величины (1,460 Å)²³; теперь она практически не отличается от длины ординарной углеродной связи в бутadiене.

К стр. 268. К исследованиям, подтверждающим альтернирование зарядов на атомах и порядков связей в полиенах, можно добавить появившиеся в последнее время следующие работы: расчет Флари и Белла³⁰⁷ методом ССП-МОЛКАО в приближении Паризера — Парра — Попла с включением резонансных интегралов, характеризующих несоседние взаимодействия; расчеты Мисуркина и Овчинникова³⁰⁸ методом обобщенного самосогласованного поля Хартри — Фока; расчеты α, ω -дифенилполиенов Форстера³⁰⁹ методом Паризера — Парра — Попла; расчеты полиенов модифицированным методом с самосогласованием Адамса и Миллера³¹⁰; расчеты диенов и гексатриена методом Паризера — Парра, выполненные Аллингером, Тайем и Стюартом³¹¹; расчеты полиенов Катцельнига³¹² в рамках простого хюккелевского приближения с применением метода возмущений.

Альтернирование длин связей получено Хагеном и Траттебергом³¹³ при исследовании с помощью метода электронной дифракции 1,3-бутадиена ($L_{C=C}$ 1,343 Å и $L_{C=C}$ 1,467 Å) и транс-1,3,5-гексатриена ($L_{C=C}$ 1,345 Å и $L_{C=C}$ 1,450 Å).

К стр. 271. Дёне и Леупольдом³¹⁴ опубликована обзорная статья по расчету электронных спектров красителей различных классов.

К стр. 279. Недавно Черняк и Костейн³¹⁵ методом микроволновых спектров показали, что связи C—C в транс-акролеине и в 1,3-бутадиене имеют приблизительно одинаковые длины (1,470 Å).

К стр. 283. Данные о неэквивалентном распределении π -электронной плотности вдоль углеродного скелета 1,3-бутадиена получены Хобгудом и Голдштейном³¹⁶ при анализе спектров ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. O. Kermack, R. Robinson, J. Chem. Soc., **121**, 427 (1922).
2. C. K. Ingold, E. H. Ingold, Там же, **1926**, 1310.
3. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Tetrahedron, **5**, 166 (1959).
4. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Там же, **11**, 96 (1960).
5. М. Дьюар, Сверхсопряжение, «Мир», М., 1965.
6. A. Burawoy, Trans. Faraday Soc., **40**, 537 (1944).
7. G. R. Somayajulu, J. Chem. Phys., **31**, 919 (1959).
8. M. G. Brown, Trans. Faraday Soc., **55**, 694 (1959).
9. Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1379.
10. В. М. Mikhailov, Tetrahedron, **21**, 1277 (1965).
11. Б. М. Михайлов, ДАН, **162**, 1097 (1965).
12. Б. М. Михайлов, ЖОХ, **36**, 365 (1966).
13. L. Pauling, H. D. Sprigall, K. J. Palmer, J. Am. Chem. Soc., **61**, 927 (1939).
14. R. S. Mulliken, C. A. Rieke, W. G. Brown, Там же, **63**, 41 (1941).
15. C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc., **A207**, 91 (1951).
16. В. М. Татевский, ДАН, **74**, 287 (1950).
17. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, 1953.
18. G. Herzberg, B. P. Stoicheff, Nature, **175**, 79 (1955).
19. C. C. Costain, B. P. Stoicheff, J. Chem. Phys., **30**, 777 (1959).
20. H. Y. Bernstein, J. Phys. Chem., **63**, 565 (1959).
21. O. Bastiansen, Acta chem. Scand., **3**, 408 (1949).
22. A. Almendingen, O. Bastiansen, Kgl. Norske Videnskab. Selskabs. Skrifter, **4**, 1 (1958).
23. O. Bastiansen, L. Hedberg, K. Hedberg, J. Chem. Phys., **27**, 1311 (1957).
24. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, «Мир», М., 1965.
25. R. S. Mulliken, Tetrahedron, **6**, 68 (1959).
26. C. A. Coulson, V. Henry, Memorial Volume Liege, p. 15, 1948.
27. D. R. Lide, Tetrahedron, **17**, 125 (1962).

28. J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953).
29. H. Kon, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **28**, 275 (1955).
30. C. M. Moser, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3455.
31. R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1660 (1957).
32. R. G. Parr, R. S. Mulliken, *Там же*, **18**, 1338 (1950).
33. R. S. Mulliken, *Там же*, **23**, 1841 (1955).
34. R. S. Mulliken, *Там же*, **23**, 2343 (1955).
35. R. Parizer, R. G. Parr, *Там же*, **21**, 466 (1953).
36. R. Parizer, R. G. Parr, *Там же*, **21**, 466 (1953).
37. W. E. Moffit, *Proc. Roy. Soc., A*, **210**, 224 (1951).
38. W. E. Moffit, *Там же*, **A. 120**, 245 (1951).
39. M. J. S. Dewar, N. L. Sabelli, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2310 (1962).
40. D. Clarkson, C. A. Coulson, T. H. Goodwin, *Tetrahedron*, **19**, 2153 (1963).
41. L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3497 (1959).
42. L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **32**, 827 (1960).
43. L. S. Bartell, *Tetrahedron*, **17**, 177 (1962).
44. А. И. Китайгородский, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **15**, 157 (1951).
45. А. И. Китайгородский, *Органическая кристаллохимия*, Изд. АН СССР, М., 1955.
46. А. И. Китайгородский, *ДАН*, **124**, 1267 (1959).
47. А. И. Китайгородский, *Tetrahedron*, **9**, 183 (1960).
48. А. И. Китайгородский, *Там же*, **14**, 230 (1961).
49. В. Г. Дашевский, *Ж. структ. химии*, **4**, 637 (1963).
50. В. Г. Дашевский, *Там же*, **6**, 888 (1965).
51. В. Г. Дашевский, *Там же*, **7**, 93 (1966).
52. C. A. Coulson, C. W. Haigh, *Tetrahedron*, **19**, 527 (1963).
53. К. А. Коулсон, *Сб. Теоретическая органическая химия*, ИЛ, М., 1963, стр. 66.
54. Ф. Уэстгеймер, *Сб. Пространственные эффекты в органической химии*, ИЛ, М., 1960, стр. 529.
55. E. B. Wilson, мл., *Tetrahedron*, **17**, 191 (1962).
56. L. Pauling D. M. Iost, *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash.*, **18**, 414 (1932).
57. Т. Коттрел, *Прочность химических связей*, ИЛ, М., 1956.
58. Дж. Уэланд, *Теория резонанса и ее применение в органической химии*, ИЛ, М., 1948.
59. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 146 (1936).
60. J. Klopman, *Tetrahedron*, **19**, 111 (1963).
61. R. S. Mulliken, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1271 (1951).
62. H. A. Skinner, G. Pither, *Quart. Rev.*, **17**, 264 (1963).
63. J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Wooley, F. C. Brickwedde, *J. Chem. Phys.*, **14**, 67 (1946).
64. W. B. Smith, J. L. Massingil, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4301 (1961).
65. N. L. Allinger, M. A. Miller, *Там же*, **86**, 2811 (1964).
66. O. Sovers, W. Kauzmann, *J. Chem. Phys.*, **38**, 813 (1963).
67. H. Mackle, P. A. G. O'Hare, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1521 (1961).
68. J. E. Bloor, S. Gartside, *Nature*, **184**, 1313 (1959).
69. H. J. Bernstein, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2285 (1962).
70. L. S. Bartell, *Tetrahedron*, **20**, 139 (1964).
71. J. D. Cox, *Там же*, **18**, 1337 (1962).
72. J. D. Cox, *Там же*, **19**, 1175 (1963).
73. *Сб. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов*, вып. 3, Гостоптехиздат, М., 1951.
74. К. Мортимер, *Теплоты реакций и прочность связей*, «Мир», М., 1964.
75. А. А. Введенский, *Термодинамические расчеты нефтехимических процессов*, Изд. нефт. и горнотопл. литер., М., 1960.
76. J. Fischer-Hjalmars, *Tetrahedron*, **19**, 1805 (1963).
77. T. H. Goodwin, D. A. Morton-Blake, *Theoret. Chim. Acta*, **1**, 458 (1963).
78. L. S. Bartell, *Tetrahedron*, **17**, 265 (1962).
79. G. B. Robertson, *Nature*, **191**, 593 (1961).
80. A. Hargreaves, S. Hasan Rizvi, *Acta Cryst.*, **15**, 365 (1962).
81. G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, W. W. Ranson, *J. Chem. Phys.*, **6**, 900, (1938).
82. K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., N. Y., 1953.
83. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. U. S.*, **44**, 211 (1958).
84. Л. Полинг, *Сб. Теоретическая органическая химия*, ИЛ, М., 1963.
85. A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 60 (1947).
86. Ч. Коулсон, *Валентность*, «Мир», 1965.
87. A. J. Petro, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4230 (1958).

88. C. W. Sherr, J. Chem. Phys., **21**, 1582 (1953).
89. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Rev. sci., **85**, 929 (1947).
90. Г. К. Семин, ДАН, **158**, 1169 (1964).
91. Н. Д. Соколов, С. Я. Уманский, ЭТХ, **2**, 171 (1966).
92. P. G. Lykos, J. Chem. Phys., **32**, 625 (1960).
93. C. P. Poole, R. S. Anderson, Там же, **31**, 346 (1959).
94. В. В. Воеводская, С. П. Солодовников, В. М. Чибрикин, ДАН, **129**, 1082 (1959).
95. С. П. Солодовников, Ж. структ. химии, **2**, 282 (1961).
96. А. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
97. Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
98. Дж. Робертс, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1961.
99. J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., A, **158**, 280 (1937).
100. J. E. Lennard-Jones, C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc., **35**, 811 (1939).
101. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc., A, **158**, 306 (1937).
102. C. A. Coulson, Там же, A, **164**, 383 (1938).
103. C. A. Coulson, Там же, A, **169**, 413 (1939).
104. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **7**, 121, (1939).
105. R. S. Mulliken, Там же, **7**, 364 (1939).
106. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **31**, 144 (1948).
107. K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, Ztschr. phys. Chem., **B. 29**, 363 (1935).
108. K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, Там же, **B. 29**, 371 (1935).
109. K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, Там же, **B. 29**, 384 (1935).
110. K. W. Hausser, R. Kuhn, E. Kuhn, Там же, **B. 29**, 417 (1935).
111. K. W. Hausser, A. Smakula, Angew. Chem., **47**, 657 (1935).
112. K. W. Hausser, A. Smakula, Там же, **48**, 152 (1935).
113. S. F. Mason, Quart. Rev., **15**, 287 (1961).
114. H. Kuhn, Chimia, **2**, 1 (1948).
115. H. Kuhn, J. Chem. Phys., **17**, 1198 (1949).
116. H. Kuhn, W. Huber, G. Handschig, H. Martin, F. Schäfer, F. Bär, Там же, **32**, 470 (1960).
117. M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., **1952**, 3546.
118. J. R. Platt, J. Chem. Phys., **25**, 80 (1956).
119. H. Labhart, Там же, **27**, 957 (1957).
120. X. С. Багдасарьян, ЖФХ, **28**, 1098 (1954).
121. J. Ooshika, J. Phys. Soc., Japan, **12**, 1238 (1957).
122. J. Ooshika, Там же, **12**, 1246 (1957).
123. S. Huzinaga, T. Hasino, Progr. Theoret. Physics., **18**, 649 (1957).
124. R. D. Brown, F. A. Matsen, J. Chem. Phys., **21**, 1298 (1953).
125. G. N. Lewis, M. Calvin, Chem. Rev., **25**, 273 (1939).
126. P. Naylor, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1955**, 3037.
127. W. Kuhn, Helv. Chem. Acta, **31**, 1780 (1948).
128. K. Hirayama, J. Am. Chem. Soc., **77**, 373 (1955).
129. W. T. Simpson, Там же, **73**, 5363 (1951).
130. W. T. Simpson, Там же, **77**, 6164 (1955).
131. W. T. Simpson, Там же, **78**, 3585 (1956).
132. M. B. Robin, W. T. Simpson, J. Chem. Phys., **36**, 580 (1962).
133. J. N. Murrel, Там же, **37**, 1162 (1962).
134. H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, Proc. Roy. Soc., A, **251**, 172 (1959).
135. Г. К. Лонге-Хиггинс, Сб. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 17.
136. J. A. Pople, S. H. Walmsley, Trans. Faraday Soc., **58**, 441 (1962).
137. W. T. Dixon, Tetrahedron, **18**, 875 (1962).
138. C. A. Coulson, W. T. Dixon, Там же, **17**, 215 (1962).
139. A. Almenningen, O. Bastiansen, M. Traetteberg, Acta Chem. Scand., **12**, 1221 (1958).
140. D. J. Marais, N. Sheppard, B. P. Stoicheff, Tetrahedron, **17**, 163 (1962).
141. J. H. Merz, P. A. Straub, E. Heilbrouner, Chimia, **19**, 302 (1965).
142. H. C. Longuet-Higgins, J. N. Murrel, Proc. Phys. Soc., A, **68**, 601 (1955).
143. M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, J. Am. Chem. Soc., **87**, 692 (1965).
144. М. Дж. Дьюар, Усп. химии, **34**, 356 (1965).
145. M. J. S. Dewar, C. E. Wulfin, J. Chem. Phys., **29**, 158 (1958).
146. В. М. Татевский, В. В. Коробов, Э. А. Менджерицкий, ДАН, **74**, 743 (1950).

147. O. W. Adams, R. Z. Miller, J. Am. Chem. Soc., **88**, 404 (1966).
148. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960.
149. W. Dreuth, E. H. Wiebeng, Acta Cryst., **8**, 755 (1955).
150. N. S. Bayliss, Quart. Rev., **6**, 319 (1952).
151. R. Hoffmann, Tetrahedron, **22**, 521 (1966).
152. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, L. A. Smith, G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1116 (1940).
153. L. G. S. Brooker, F. L. White, G. H. Reyes, L. A. Smith, P. F. Oesper, Там же, **63**, 3192 (1941).
154. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, Там же, **63**, 3203 (1941).
155. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, Там же, **63**, 3214 (1941).
156. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, W. W. Williams, Там же, **64**, 199 (1942).
157. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, Там же, **67**, 1869 (1945).
158. L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, Van Lare, Van Zandt, F. L. White, W. W. Williams, Там же, **67**, 1875 (1945).
159. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, H. W. J. Cressman, Там же, **67**, 1889 (1945).
160. L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, Там же, **73**, 1087 (1951).
161. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, Van Dyke, Van Lare, Van Zandt, F. L. White, H. W. J. Cressman, S. G. Dent, Там же, **73**, 5332 (1951).
162. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, D. W. Haseltine, Там же, **73**, 5350 (1951).
163. T. Förster, Ztschr. Physik. Chem., **B. 47**, 245 (1940).
164. K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys., **10**, 508 (1942).
165. A. L. Sklar, Там же, **10**, 521 (1942).
166. K. F. Herzfeld, A. L. Sklar, Rev. Mod. Phys., **14**, 294 (1942).
167. M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., **1950**, 2329.
168. K. Fukui, C. Nagata, T. Ionezawa, J. Chem. Phys., **21**, 186 (1953).
169. S. Oldzewsky, Acta Phys. Polon., **16**, 211 (1957).
170. S. Oldzewsky, J. Chem. Phys., **26**, 1205 (1957).
171. W. T. Simpson, Там же, **16**, 1124 (1948).
172. S. P. McGlynn, W. T. Simpson, Там же, **28**, 297 (1958).
173. S. S. Malhotra, M. C. Whiting, Там же, **32**, 3812 (1960).
174. D. Leupold, Ztschr. Physik. Chem. (Leipzig), **223**, 405 (1963).
175. G. Leroy, J. Nys, Bull. Soc. Chim. Belges, **73**, 673 (1964).
176. D. Leupold, S. Dähne, Theoret. Chim. Acta (Berl.), **3**, 1 (1965).
177. Г. А. Коган, Л. А. Яновская, Р. Н. Степанова, В. Ф. Кучеров, ЭТХ, **1**, 414 (1965).
178. M. Klessinger, Theoret. Chim. Acta, **5**, 251 (1966).
179. M. Hutchinson, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1958**, 4382.
180. J. Pouradier, J. Chim.-Phys. et Phys.-Chim. Biol., **61**, 1107 (1964).
181. B. Pullman, G. Berthier, Bull. Soc. Chim. France, **16**, 145 (1949).
182. H. C. Longuet-Higgins, F. H. Burkitt, Trans. Faraday Soc., **48**, 1077 (1952).
183. H. Schlubach, V. Franzen, Ann., **573**, 110 (1951).
184. F. Bohlmann, Angew. Chem., **63**, 388 (1953).
185. F. Bohlmann, Ber., **85**, 63 (1953).
186. F. Bohlmann, Ber., **85**, 657 (1953).
187. F. Bohlmann, K. Kieslich, Abhandl. Branschweig. Wiss. Ges., **9**, 147 (1957).
188. H. Krauch, J. Chem. Phys., **28**, 898 (1958).
189. F. Klages, Lehrbuch der organischen Chemie, Berl., **V. 2**, 1954.
190. A. Julg, J. Chim.-Phys. et Phys.-Chim. Biol., **57**, 19 (1960).
191. A. Julg, A. Pellegatti, Theoret. Chim. Acta (Berl.), **2**, 202 (1964).
192. A. Pellegatti, C. r., **259**, 2235 (1964).
193. A. Pellegatti, J. Liantard, A. Julg, J. Chim.-Phys. et Phys.-Chim. Biol., **62**, 1311 (1965).
194. J. Simon, L. Pudjol, C. r., **261**, 2107 (1965).
195. Е. М. Шусторович, Ж. структ. химии, **4**, 462 (1963).
196. Е. М. Шусторович, Там же, **4**, 773 (1963).
197. Е. М. Шусторович, Там же, **5**, 325 (1964).
198. Е. М. Шусторович, Н. А. Попов, Там же, **5**, 770 (1964).
199. Е. М. Шусторович, Там же, **6**, 123 (1965).
200. Н. А. Попов, Е. М. Шусторович, Там же, **6**, 286 (1965).
201. Н. А. Попов, Е. М. Шусторович, Там же, **6**, 596 (1965).
202. Е. М. Шусторович, Там же, **6**, 600 (1965).
203. Е. М. Шусторович, Химическая связь в органических соединениях, «Знание», М., 1966.

204. B. P. Stoicheff, *Canad. J. Phys.*, **33**, 811 (1955).
205. A. Almenningsen, O. Bastiansen, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1699 (1959).
206. B. P. Stoicheff, *Canad. J. Phys.*, **35**, 837 (1957).
207. A. Almenningsen, O. Bastiansen, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1557 (1961).
208. M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, **6**, 838 (1953).
209. J. H. Calomon, B. P. Stoicheff, *Canad. J. Phys.*, **35**, 373 (1957).
210. G. A. Jeffrey, J. S. Rollet, *Proc. Roy. Soc., A*, **213**, 86 (1952).
211. C. A. Coulson, Там же, **A. 207**, 101 (1951).
212. J. M. Robertson, Там же, **A. 207**, 101 (1951).
213. L. S. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1865 (1963).
214. L. H. Sutcliffe, A. D. Walsh, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1210 (1951).
215. R. Kuhn, H. Fisher, O. Fisher, *Chem. Ber.*, **97**, 1760 (1964).
216. F. Bohlmann, K. Kieslich, *Chem. Ber.*, **87**, 1363 (1954).
217. C. K. Ingold, G. W. King, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2702.
218. C. K. Ingold, G. W. King, Там же, **1953**, 2708.
219. K. K. Innes, *J. Chem. Phys.*, **22**, 863 (1954).
220. G. J. Pontrelli, Там же, **43**, 2571 (1965).
221. A. Julg, A. Pellegatti, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **2**, 396 (1964).
222. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, *Усп. химии*, **32**, 509 (1963).
223. П. Кадьо, В. Ходкевич, Ж. Раусс-Годино, Там же, **32**, 617 (1963).
224. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc., A*, **193**, 456 (1948).
225. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, *Опт. и спектр.*, **16**, 228 (1964).
226. H. C. Longuet-Higgins, D. A. Brown, *J. Inorg. Chem.*, **1**, 60 (1955).
227. H. Hartmann, G. Gliemann, *Ztschr. phys. Chem.*, **15**, 108 (1958).
228. F. Grein, *Theoret. Chem. Acta*, **1**, 52 (1962).
229. S. Bratoz, M. Allavena, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2138 (1962).
230. M. Allavena, S. Bratoz, Там же, **38**, 1199 (1963).
231. M. Scrocco, *Ric. sci.*, **34**, (II A), 573 (1964).
232. M. Scrocco, Там же, **34**, (II A), 595 (1964).
233. M. Scrocco, *Spectrochim. Acta*, **22**, 201 (1966).
234. M. Allavena, *Theoret. Chim. Acta*, **5**, 21 (1966).
235. J. G. Acton, G. Szasz, H. W. Wooley, F. C. Brickwedde, *J. Chem. Phys.*, **14**, 67 (1946).
236. C. M. Richards, J. R. Nielsen, *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 438 (1950).
237. Ю. Н. Панченко, Ю. А. Пентин, В. И. Тюлин, В. М. Татевский, *Опт. и спектр.*, **15**, 992 (1964).
238. Л. М. Свердлов, Н. В. Тарасова, Там же, **9**, 304 (1960).
239. Л. М. Свердлов, Н. В. Тарасова, Там же, **16**, 123 (1963).
240. Г. С. Коптев, Ю. Н. Панченко, В. И. Тюлин, В. М. Татевский, Там же, **19**, 194 (1965).
241. S. M. Ferigle, A. Weber, *J. Chem. Phys.*, **21**, 722 (1953).
242. A. Weber, S. M. Ferigle, Там же, **23**, 579 (1955).
243. Е. М. Попов, Г. А. Коган, Т. М. Иванова, *ЖПС*, **1**, 123 (1964).
244. Б. Г. Ковалев, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Г. А. Коган, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 145.
245. Е. М. Попов, Г. А. Коган, *Опт. и спектр.*, **17**, 670 (1964).
246. Г. А. Коган, Е. М. Попов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1964**, 139.
247. Л. М. Свердлов, Н. Л. Пахомова, *ДАН*, **91**, 51 (1953).
248. Л. М. Свердлов, *ДАН*, **106**, 80 (1956).
249. Л. М. Свердлов, О. Н. Виноходова, *ДАН*, **100**, 45 (1955).
250. E. R. Lippincott, C. E. White, J. P. Sibilis, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2926 (1958).
251. Т. М. Иванова, Л. А. Яновская, П. П. Шорыгин, *Опт. и спектр.*, **18**, 206 (1965).
252. Г. А. Коган, Т. М. Иванова, Е. М. Попов, *Ж. прикл. спектроск.*, **2**, 51 (1965).
253. Г. А. Коган, Т. М. Иванова, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Е. М. Попов, *Тр. XV совещ. по спектр.*, Минск, 1963.
254. М. А. Ковнер, *ЖЭТФ*, **26**, 598 (1954).
255. Е. М. Попов, Е. Д. Лубуж, *Ж. прикл. спектроск.*, **5**, 498 (1966).
256. Е. М. Попов, Л. А. Грибов, *Опт. и спектр.*, **12**, 703 (1962).
257. Е. Д. Лубуж, Е. М. Попов, *Ж. прикл. спектроск.*, **5**, 239 (1966).
258. П. П. Шорыгин, Е. М. Попов, *ЖФХ*, **38**, 1429 (1964).
259. Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Г. А. Коган, В. В. Жогина, *ЭТХ*, **4**, 533 (1967).
260. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Стеланов, *Колебания молекул*, ГИТТЛ, М.—Л., 1949.

261. М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, ДАН, **32**, 481 (1941).
262. Л. М. Свердлов, М. Г. Борисов, Опт. и спектр., **9**, 432 (1960).
263. Л. С. Маянц, Б. В. Локшин, Г. Б. Шалтупер, Там же, **13**, 317 (1962).
264. Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Г. А. Коган, В. В. Жогина, ЭТХ, **2**, 461 (1966).
265. Е. М. Попов, Г. А. Коган, ЭТХ, **1**, 295 (1965).
266. Е. М. Попов, Г. А. Коган, Ж. структ. химии, **8**, 471 (1967).
267. A. D. McLean, J. Chem. Phys., **37**, 627 (1962).
268. E. Clementi, A. D. McLean, Там же, **36**, 563 (1962).
269. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., **66**, 2306 (1962).
270. L. Burnelle, Theoret. chim. Acta, **2**, 177 (1963).
271. J. B. Moffat, Canad. J. Chem., **42**, 1323 (1964).
272. Б. Н. Шварц, Изв. АН БССР, сер. ФТН, **1964**, 86.
273. A. J. Vuzeman, Proc. Roy. Soc., **A63**, 827 (1950).
274. Л. А. Грибов, Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул, Изд. АН СССР, М., 1963.
275. Е. М. Попов, Г. А. Коган, Опт. и спектр., **18**, 377 (1965).
276. Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Е. Д. Лубуж, Г. А. Коган, Ж. прикл. спектроск. (в печати).
277. C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, Proc. Cambridge Phil. Soc., **36**, 193 (1940).
278. R. McWeeny, J. Chem. Phys., **19**, 1614 (1951).
279. V. W. Maslen, C. A. Coulson, J. Chem. Soc., **1957**, 4041.
280. K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, K. Morokita, A. Imamura, S. Nagata, Bull. Chem. Soc., Japan, **35**, 38 (1962).
281. Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Г. А. Коган, ЭТХ, **3**, 165 (1967).
282. Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Ж. структ. химии, **9**, 54 (1968).
283. J. Halper, W. D. Closson, H. B. Gray, Theoret. Chim. Acta, **4**, 1/4 (1966).
284. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, ДАН, **150**, 533 (1963).
285. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, Опт. и спектр., **15**, 176 (1963).
286. K. W. Haussner, R. Kuhn, E. Kuhn, Ztschr. physik. Chem., **B29**, 417 (1935).
287. J. Behringer, J. Brandmüller, Ann. Phys., **7**, 234 (1959).
288. Е. М. Попов, Докт. диссертация, ИОХ, М., 1965.
289. G. M. Barrow, J. Chem. Phys., **21**, 2008 (1953).
290. Е. М. Попов, А. Х. Хоменко, П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 51.
291. П. П. Шорыгин, Е. М. Попов, ДАН, **146**, 1132 (1962).
292. Л. А. Яновская, Докт. диссертация, ИОХ, М., 1965.
293. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, ДАН, **121**, 70 (1958).
294. П. П. Шорыгин, В. П. Рошупкин, В. А. Петухов, З. С. Егорова, ЖФХ, **35**, 259 (1961).
295. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Усп. химии, **35**, 531 (1966).
296. Л. М. Эпштейн, Е. М. Попов, ЭТХ, **3**, 365 (1967).
297. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Опт. и спектр., **12**, 546 (1962).
298. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Там же, **13**, 663 (1962).
299. Е. М. Попов, Л. А. Грибов, Опт. и спектр., Сб. II, молек. спектр., **1963**, 82.
300. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Там же, стр. 87.
301. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, ДАН, **146**, 59 (1962).
302. Е. М. Попов, В. П. Рошупкин, Опт. и спектр., Сб. II, молек. спектр., **1963**, 166.
303. В. П. Рошупкин, Е. М. Попов, Опт. и спектр., **15**, 202 (1963).
304. Е. М. Попов, В. А. Шляпочников, Там же, **14**, 779 (1963).
305. Е. М. Попов, Ж. структ. химии, **8**, 640 (1967).
306. M. Traetteberg, Acta chem. Scand., **20**, 1724 (1966).
307. R. L. Flurry, I. I. Bell, J. Am. Chem. Soc., **89**, 525 (1967).
308. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, ТЭХ, **3**, 341 (1967).
309. L. S. Forster, Theor. Chim. Acta, **5**, 81 (1966).
310. O. W. Adams, R. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., **88**, 404 (1966).
311. N. L. Allinger, J. C. Tai, T. W. Stuart, Theor. Chim. Acta, **8**, 101 (1967).
312. W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta, **4**, 417 (1966).
313. W. Haugen, M. Traetteberg, Acta Chem. Scand., **20**, 1726 (1966).
314. S. Dähne, D. Leopold, Angew. Chem., **78**, 1029 (1966).
315. E. A. Cherniak, C. C. Costain, J. Chem. Phys., **45**, 104 (1966).
316. R. T. Hobgood, I. H. Goldstein, J. Mol. Spectry, **12**, 76 (1964).