

УДК 539.27

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИ НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. П. Спиридонов, А. А. Ищенко, Е. З. Засорин

Детально проанализированы полученные электронографическим методом данные о строении, а также функции потенциальной энергии молекул с особым видом внутримолекулярных движений — движениями большой амплитуды. Сформулированы основные особенности такого движения и условия его экспериментального обнаружения. Показаны важные структурно-химические следствия движений большой амплитуды и актуальность всестороннего исследования стереохимически нежестких молекул.

Библиография — 201 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	101
II. Общая характеристика движения большой амплитуды и условий его экспериментального обнаружения	102
III. Квазилинейные молекулы	106
IV. Бициклические молекулы	109
V. Органические молекулы с пятичленными циклами и неорганические галогениды	110
VI. Ян-теллеровские молекулы	117
VII. Бис(циклопентадиенил)бериллий	118
VIII. Молекулы солей кислородсодержащих кислот и некоторых комплексных галогенидов	118
IX. Заключение	121

I. ВВЕДЕНИЕ

Современная газовая электронография благодаря сравнительной простоте экспериментальной техники и методики, возможности изучать сложные молекулы (в том числе неполярные) имеет в молекулярном структурном анализе первостепенное значение. Главная информация, которую можно получить электронографическим методом, — это геометрические параметры, характеризующие пространственное строение, а также среднеквадратичные амплитуды колебаний пар ядер. Применение этого метода к изучению молекул органических и неорганических соединений привело к накоплению обширного экспериментального материала по структурам молекул в газовой фазе (см., например, сводку¹, а также обзорные статьи²⁻¹⁰).

К настоящему времени электронографическим методом лишь в сравнительно небольшом количестве молекул обнаружен особый вид внутримолекулярного движения ядер — так называемое движение большой амплитуды; однако важность детального изучения этого явления для многих областей современной химии трудно переоценить.

Движение ядер большой амплитуды характеризуется низкими частотами (обычно ниже 100 см⁻¹) и специфически отражается на структуре, дипольных моментах и других свойствах молекул, что проявляется при изучении спектров, термодинамических свойств, поведения молекул в электрических полях и других экспериментальных исследованиях. Рабо-

ты последних лет дают много примеров проявления сложных внутримолекулярных движений ядер в соединениях различных классов. В связи с этим проблема приобретает все более актуальное значение в химии при интерпретации данных разнообразных экспериментальных методов, теоретическом изучении геометрического и электронного строения многоатомных молекул, расчетах термодинамических функций веществ и др.

В настоящем обзоре затронута ограниченная тема — исследование молекул со сложным движением ядер (колебаниями большой амплитуды) электронографическим методом*, исключив из нее, в известной мере произвольно, исследования внутреннего вращения, поскольку по этому вопросу существует самостоятельная и исчерпывающая литература (см., например, обзор¹⁵ и монографию¹⁶).

II. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДВИЖЕНИЯ БОЛЬШОЙ АМПЛИТУДЫ И УСЛОВИЙ ЕГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ

Дать строгое определение понятия «движение большой амплитуды» затруднительно, так как величины ядерных смещений в молекулах изменяются непрерывно. Условно о движении ядер большой амплитуды принято говорить в тех случаях, когда имеют место значительно большие величины ядерных смещений по сравнению с обычными движениями для «квазижестких» молекул, в которых ядра совершают малые колебания около соответствующих положений равновесия^{17–19}. Большие величины ядерных смещений возникают тогда, когда в молекуле происходят периодические внутренние перегруппировки отдельных атомов или целых молекулярных фрагментов. Переходы системы ядер из одной пространственной конфигурации в другую — так называемое заторможенное движение — и представляют собой движение большой амплитуды, а молекулы, в которых происходят такие переходы, называют стереохимически нежесткими**.

В принципе, любые молекулы, в состав которых входят одинаковые ядра, имеют несколько возможных пространственных конфигураций, отличающихся перестановками ядер, если эти перестановки не эквивалентны вращению молекулы как целого. Помимо этого, каждая неплоская молекула может иметь левую и правую конфигурации, различающиеся инверсией. Таким образом, движение ядер в большинстве молекул, вообще говоря, характеризуется потенциальными функциями (в общем случае поверхностями) с двумя (или более) минимумами, соответствующими различным пространственным конфигурациям ядер и разделенными потенциальными барьерами.

Рассмотрим теперь условия, при которых принципиально возможно движение большой амплитуды и его экспериментальное обнаружение.

а) Если минимумы потенциальной функции достаточно глубоки (т. е. барьеры между минимумами высоки), то можно считать, что каждому минимуму потенциальной энергии соответствует определенная пространственная конфигурация ядер.

* Среди экспериментальных методов изучения процессов внутримолекулярного движения важную роль играет также спектроскопия ЯМР. В частности, с помощью этого метода получена обширная информация о движении ядер большой амплитуды в конденсированной фазе (см., например, обзоры^{11–14}).

** Термин «стереохимически нежесткие молекулы» введен в работах Мьюттертиза^{20–27}. В литературе по ЯМР при описании внутримолекулярного движения большой амплитуды широко используется и другая терминология, например, «флюктуирующие молекулы»¹¹, «вырожденная внутримолекулярная перегруппировка»^{13, 28}, «автоизомеризация»²⁹ и др.

Количественный критерий принципиальной различимости этой конфигурации ядерной системы имеет вид (см. ³⁰, стр. 192):

$$\tau \geq T \quad (1)$$

$$\Delta E \geq 2\hbar\omega, \quad (1a)$$

где τ — «время жизни» конфигурации, соответствующей минимуму потенциала; T — период колебаний в минимуме; ΔE — глубина минимума; ω — частота колебаний в минимуме. В случае выполнения условий (1) или (1a) конфигурация ядер, соответствующая данному минимуму, будет достаточно долгоживущей, квазистационарной и в принципе различимой экспериментально. Для приближенного описания движения ядер в конфигурации, соответствующей минимуму потенциальной энергии, тогда применима хорошо разработанная модель квазижестких молекул ¹⁷⁻¹⁹.

В рассматриваемом случае равновесная конфигурация, отвечающая минимуму потенциала, является характеристикой пространственного расположения ядер. Переходы системы из одного минимума в другой могут происходить за счет туннелирования сквозь потенциальный барьер, однако эти переходы не всегда проявляются в эксперименте.

Если тепловая энергия молекулы kT больше высоты потенциального барьера, то значительно возрастает заселенность верхних (надбарьерных) колебательных уровней. Для характеристики геометрической конфигурации молекулы в этих состояниях необходимы усредненные по колебаниям величины, которые будут значительно отличаться от равновесных значений, соответствующих минимумам потенциала. Типичным примером рассмотренного случая является молекула аммиака, у которой существует две равновесные конфигурации ядер, возникающие при выполнении операции отражения атома азота в плоскости, содержащей атомы водорода. Колебательный и вращательный спектры молекулы, а также электронографические данные удовлетворительно интерпретируются в предположении квазижесткой пирамидальной модели молекулы, в то время как туннелирование обнаруживается по инверсионному расщеплению колебательных уровней в спектрах.

Если все потенциальные барьеры, разделяющие энергетически эквивалентные конфигурации, очень высоки (практически непреодолимы), то можно игнорировать существование всех потенциальных минимумов, кроме одного. Состояние молекулы в таком минимуме будет стационарным и переходы системы из одного минимума в другой практически не будут иметь места.

б) Если минимумы потенциальной функции неглубоки (барьеры между минимумами невысоки), т. е. не выполняется соотношение (1a), то ядерная система не обладает определенной симметрией и не характеризуется устойчивой, стационарной конфигурацией, соответствующей минимуму потенциала. Равновесная конфигурация теряет смысл характеристики пространственного расположения ядер. В этом случае отдельные конфигурации, соответствующие разным минимумам такого типа, принципиально неразличимы и система совершает только периодические, практически беспрепятственные переходы из одной конфигурации в другую (другие), т. е. возникает движение большой амплитуды. В качестве иллюстрации можно привести молекулу циклопентана. В этой молекуле движение ядер цикла в процессе колебаний можно описать как непрерывные переходы между 10-ю конфигурациями симметрии C_2 и 10-ю конфигурациями симметрии C_s («псевдовращение» цикла; см. ниже, раздел V), ни одна из которых не является устойчивой равновесной конфигурацией цикла.

Из приводившихся выше примеров видно, что в действительности чаще всего встречаются случаи, когда полная функция потенциальной энергии имеет одновременно очень высокие барьеры, отделяющие друг от друга минимумы, переходами между которыми можно пренебречь, и один (или небольшое число) относительно невысоких барьеров. Поэтому, как правило, только часть молекулы является стереохимически нежесткой в указанном выше смысле, и ядерная система совершает движение большой амплитуды только вдоль одной или нескольких, но не всех колебательных координат.

Для молекул с движениями ядер большой амплитуды Торсон и Накагава³¹ ввели понятие квазисимметрии. Например, квазилинейными считаются молекулы, для которых характерен непрерывный обратимый переход от изогнутой конфигурации к линейной и обратно (квазилинейность относительно угла деформации; относительно других колебательных координат молекула квазижесткая).

Проанализируем подробнее условия, при которых движение большой амплитуды можно обнаружить экспериментально. Очевидно, что важную роль при этом должно играть характеристическое время используемого экспериментального метода. Действительно, отдельные ядерные конфигурации, соответствующие минимуму потенциала, будут экспериментально неразличимы, если τ' — характеристическое время данного экспериментального метода (время эффективного взаимодействия изучаемой молекулярной системы с внешним возмущением) больше времени жизни τ отдельных конфигураций (см.³⁰, стр. 190), т. е.

$$\tau' > \tau, \quad (2)$$

В этом случае за время измерения система успеет многократно перейти из одних конфигураций в другие и в эксперименте регистрируется некоторая усредненная картина. Легко видеть, что выполнению условия (2) способствуют малые значения τ , т. е. невысокие энергетические барьеры между отдельными конфигурациями.

Напротив, если

$$\tau' < \tau, \quad (3)$$

то при измерении проявится отдельная конфигурация с временем жизни τ (если она в принципе различима; см. выше). Времена τ' различны для разных экспериментальных методов (см. таблицу); поэтому результат измерений будет зависеть прежде всего от метода измерений (правило относительности к средствам наблюдения, см.³⁰, стр. 191).

С другой стороны, поскольку время жизни зависит от колебательного состояния v в минимуме потенциала ($\tau = \tau_v$), выполнение условий (2) или (3) будет определяться также условиями измерений, например, температурой (правило относительности к условиям измерений; см.³⁰, стр. 190). Так, при низких температурах τ_v велики, и для данного τ' может выполняться условие (3), т. е. в эксперименте проявится отдельная конфигурация с временем жизни τ_v . При более высоких температурах начинают заселяться более высокие колебательные уровни, величина τ_v уменьшается, что способствует переходу к выполнению условия (2), и в эксперименте проявится усредненная картина, отражающая движение большой амплитуды.

Как известно, знание потенциальной функции, описывающей движение ядер молекулы, позволяет получить полную характеристику поведения ядер, и в том числе движения большой амплитуды. Однако строгое квантовомеханическое решение задачи нахождения такой потенциальной функции в общем случае невозможно из-за непреодолимых пока

Характеристическое время τ' некоторых физико-химических методов ²⁰ *

Метод	τ' , сек
Электронография	10^{-18}
Нейтронграфия	10^{-18}
Рентгеноструктурный анализ	10^{-18}
УФ-спектроскопия	10^{-15}
Спектроскопия в видимой области	10^{-14}
ИК- и КР-спектроскопия	10^{-13}
ЭПР	$10^{-4}—10^{-8}$
ЯМР	$10^{-1}—10^{-9}$
ЯКР	$10^{-1}—10^{-8}$
γ -Спектроскопия (эффект Мёссбауэра)	10^{-7}
Отклонение молекулярных пучков в электрическом поле	10^{-6}

* Приведенная величина характеристического времени электронографического эксперимента получена авторами настоящей работы и отличается от значения (10^{-20} сек), указанного в 13, 20.

трудностей решения уравнения Шредингера для электронных состояний сложных молекул. Дополнительные трудности на пути решения этой задачи могут быть обусловлены возможными отступлениями от адиабатического приближения, так как имеются основания полагать, что в сложных внутримолекулярных движениях ядер большую роль играет электронно-колебательное взаимодействие, в особенности сильно проявляющееся при вырождении (эффекты Реннера, Яна — Теллера) или псевдо-вырождении (псевдоэффект Яна — Теллера) электронных состояний. Детально эти вопросы рассмотрены в работах Реннера³², Яна и Теллера³³, Ван Флека³⁴, Опики и Прайса³⁵, Лиры³⁶, Лонге-Хиггинса^{37, 38}, Берсукера^{30, 39—43} и многих других авторов (подробнее см. монографии^{30, 44, 45}, обзоры^{38, 43}). Несмотря на эти трудности, полезные сведения относительно функций потенциальной энергии можно получить путем расчета по методу МО ЛКАО^{30, 46}.

В настоящее время наиболее перспективный подход в количественном описании движения ядер в рассматриваемом случае заключается в отделении движения большой амплитуды от других ядерных движений, задании определенного вида потенциальной функции и решении соответствующего уравнения Шредингера для колебательных и вращательных состояний молекулы. Однако и эта, более частная, задача также сложна, так как хорошо разработанный аппарат расчетов в нормальных координатах и стандартное разложение функции потенциальной энергии по этим координатам в данном случае имеют лишь ограниченную применимость. Перспективный подход заключается в использовании более общих криволинейных координат с соответствующим усложнением выражения для оператора кинетической энергии и обобщением понятия приведенной массы. Однако эти методы до сих пор применялись к рассмотрению лишь трех-, четырех и пятиатомных молекул и молекул с псевдовращением в циклах (см., например,^{47—53}). Еще более осложненные случаи, когда невозможно отделить движение большой амплитуды от других ядерных движений, до сих пор не рассматривались.

Применение электронографического метода к изучению стереохимически нежестких молекул во всех случаях позволило получить качественную картину движения ядер, а иногда и полную количественную информацию относительно параметров потенциальных функций такого

движения. Количественные данные получены фактически лишь в тех относительно простых случаях, когда потенциальная функция зависит лишь от одной колебательной координаты (одномерная колебательная задача). В этом случае имеет место полная аналогия с внутренним вращением. Это дало возможность использовать в структурном анализе стереохимически нежестких молекул предложенную ранее в работах^{54, 55} применительно к внутреннему вращению классическую форму функции плотности вероятности. Для определения параметров функции потенциальной энергии в большинстве работ использовался метод наименьших квадратов. При этом сопоставлялись либо вычисленные и найденные экспериментально величины интенсивностей рассеяния (функции радиального распределения)⁵⁶⁻⁵⁸, либо вычисленные и найденные величины амплитуд колебаний или эффектов сокращения межъядерных расстояний⁵⁹.

Поскольку вклад в интенсивность рассеяния электронов от пар ядер, совершающих движение большой амплитуды, быстро затухает с ростом угла рассеяния, часто оказывается полезным и эффективным анализ рассеяния при малых углах⁶⁰⁻⁶².

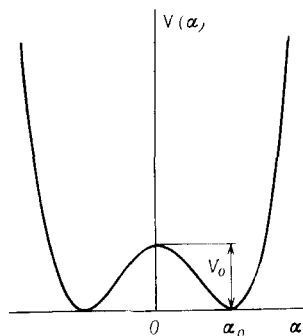


Рис. 1. Потенциальная функция деформационного колебания квазилинейных молекул

III. КВАЗИЛИНЕЙНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Движение ядер в квазилинейных молекулах является одним из простейших случаев движения большой амплитуды, поскольку единственной колебательной координатой, описывающей это движение, является изменение угла деформации α . Зависимость потенциальной энергии квазилинейной молекулы от α приведена на рис. 1. Необходимо отметить, что α меняется в области положительных значений $0 < \alpha < \pi/2$, поскольку конфигурации, отвечающие изображенным на рис. 1 минимумам потенциала, могут быть получены одна из другой

соответствующим поворотом молекулы как целого. Поэтому фактически колебательный потенциал имеет лишь один минимум, а два минимума кривой на рис. 1 возникают, если рассматривать сечение поверхности потенциала, учитывающего как деформационное колебание, так и вращение молекулы как целого. Подобная ситуация имеет место для любых плоских молекул (см.¹⁷, стр. 39, 239).

Наиболее подробно изученной молекулой, относящейся к классу квазилинейных, является молекула недоокиси углерода, C_3O_2 ($O(1) = C(2) = C(3) = C(4) = O(5)$). Уже в первом современном электронографическом исследовании молекулы C_3O_2 *⁶³ были обнаружены необычно большие величины так называемого «эффекта сокращения» (см.⁶⁴, гл. XIV) и амплитуд колебаний пар ядер, расстояния между которыми меняются при деформационном колебании. Измеренные величины не согласовались с теоретически вычисленными в приближении малых гармонических колебаний⁶⁵. Проведя эксперимент при разных температурах (237, 290 и 508° K), авторы⁶³ пытались на основе измеренных величин амплитуд колебаний и эффектов сокращения определить температуру пара C_3O_2 , истекающего из сопла. Несмотря на безуспешность этой попытки,

* Более ранние электронографические работы (см., например, сводку¹), нами не рассматриваются.

важным результатом работы⁶³ следует считать вывод о том, что деформационное колебание фрагмента $C=C=C$, ν_7 не описывается гармонической функцией. Уравнение для потенциала, предложенное в работе⁶³, имеет вид (рис. 1):

$$V(q) = Aq^4 + Bq^2, \quad (4)$$

где A, B — константы, а q представляет собой половину отклонения угла $C=C=C$ от линейного:

$$q = \frac{180^\circ - \angle(C=C=C)}{2}.$$

Согласно оценке авторов, величина барьера для линейной конфигурации лежит в интервале $40-255 \text{ см}^{-1}$.

В работе⁵⁹ молекула C_3O_2 вновь тщательно изучена электронографическим методом, причем основное внимание уделено потенциальной функции деформационного колебания фрагмента $C=C=C$. Используя эту функцию в виде (4), авторы⁵⁹ путем анализа экспериментальных данных получили следующее выражение

$$V(Q_7) = (24 \pm 5) Q_7^4 - (100 \pm 31) Q_7^2, \quad (5)$$

где $Q_7 = (\sin \alpha)/0,145$ — колебательная координата деформации фрагмента $C=C=C$ (α совпадает с q в прежнем обозначении). Положения минимумов потенциала соответствуют значению $\alpha_0 = \pm 12^\circ$, а высота барьера при $\alpha=0$ составляет $100 \pm 47 \text{ см}^{-1}$, причем электронографические данные оказались практически нечувствительными к наличию или отсутствию этого барьера.

Используя уравнение для потенциала в форме (5) для деформационного колебания фрагмента $C=C=C$ и гармоническое приближение для других типов колебаний, авторы⁵⁹ получили хорошее согласие вычисленных и найденных экспериментально величин среднеквадратичных амплитуд колебаний и эффектов сокращения. При помощи уравнения (5) была рассчитана также колебательно-вращательная полоса ν_7 , максимум которой оказался равным 70 см^{-1} , что слегка отличается от экспериментального значения $63 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ ^{66, 67}.

На основе спектроскопических и электронографических данных в работе⁶⁸ теоретически рассмотрено деформационное колебание фрагмента $C=C=C$. Используя метод Торсона и Накагавы³¹, авторы⁶⁸ путем решения уравнения Шредингера для колебательных и вращательных состояний молекулы установили, что потенциальная функция типа

$$V(r) = 2400r^2 + \frac{14000}{2,2 + r^2}, \quad (6)$$

где $r = \alpha r[C(3)=O(5)]$, имеющая минимумы при $\alpha_0 = \pm 10,8^\circ$ и барьер высотой $50,6 \text{ см}^{-1}$ при $\alpha=0$, удовлетворительно описывает одновременно как спектроскопические, так и электронографические данные. Расчет максимума полосы поглощения, соответствующей колебанию ν_7 , с помощью уравнения (6) дает значение, лежащее в интервале $69-65 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной $\nu_7 = 63 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ ^{66, 67}. Так же удовлетворительно согласовались с результатами электронографического эксперимента для температур 237 и 508°K параметры рассчитанного пика кривой радиального распределения, соответствующего расстоянию между атомами кислорода.

В работе⁶⁸ также сделан вывод о не слишком высокой чувствительности электронографических данных к детальной форме потенциала,

описывающего колебание ν_7 . Потенциальная функция (6) и уравнение типа

$$V(r) = \text{const}, \quad \text{при } |\alpha| < 10,8^\circ; \quad (7)$$

$$V(r) = 2400r^2 + \frac{14000}{2,2 + r^2}, \quad \text{при } |\alpha| \geq 10,8^\circ$$

практически с одинаковой степенью точности описывают экспериментальный пик кривой радиального распределения, соответствующий расстоянию между атомами кислорода.

Другой существенный результат, полученный в работе⁶⁸, заключается в том, что использование классической функции плотности вероятности

$$P(\alpha) = Ne^{-\frac{V(\alpha)}{kT}}$$

приводит практически к тем же величинам параметров пика кривой радиального распределения, соответствующего расстоянию между атомами кислорода, что и квантовомеханическое выражение, основанное на использовании 93-х колебательно-вращательных волновых функций в сочетании с больцмановским распределением.

Многочисленные спектроскопические исследования молекулы недоокиси углерода^{66, 67, 69–74} свидетельствуют о сложной структуре спектров поглощения. На основе потенциалов типа (4)–(6) для колебания ν_7 экспериментаторам удалось произвести отнесение полос поглощения, объяснить тонкую структуру и сложный вид полос, а также многочисленные «горячие» полосы. Поэтому проблема строения молекулы C_3O_2 казалась в основных чертах решенной.

Однако в 1973 г. был получен ИК-спектр высокого разрешения ($0,3 \text{ см}^{-1}$) в области $20\text{--}80 \text{ см}^{-1}$ и спектры комбинационного рассеяния молекулы C_3O_2 в парообразной фазе и кристаллическом состоянии⁷⁵. Анализ совокупности полученных экспериментальных данных позволил авторам⁷⁵ предположить, что наблюдаемая в области 61 см^{-1} частота поглощения может быть отнесена к колебательно-вращательному переходу $0,0 \rightarrow 2,2$. Частота ν_7 найдена равной 22 см^{-1} в отличие от результатов всех предыдущих исследований. Новое значение частоты ν_7 , полученное в наиболее прецизионной из известных работе⁷⁵, ставит под сомнение правильность интерпретации предыдущих спектроскопических и электронографических данных. Возможно, для устранения выявившегося расхождения электронографических и спектроскопических данных необходимо привлечь представление о наличии в молекуле C_3O_2 сильного электронно-колебательного взаимодействия (псевдоэффект Яна — Теллера). Во всяком случае, представляются целесообразными повторные электронографические и спектроскопические исследования молекулы недоокиси углерода, корректная обработка которых может послужить ключом к интерпретации экспериментальных данных для многих других молекул различных классов.

Из электронографических работ, в которых экспериментальные данные были также интерпретированы с позиций квазилинейной модели, следует отметить исследования молекул силилизоцианата $\text{H}_3\text{Si—N=C=O}$ и силилтиоизоцианата $\text{H}_3\text{Si—N=C=S}$ ⁷⁶, а также исследование субселенида и субтеллурида индия^{77, 78}. Для молекулы силилтиоизоцианата с экспериментальными данными согласуется обычное гармоническое приближение для потенциальной функции деформационного колебания

скелета, а для молекулы силилизоцианата — потенциал типа

$$V(\alpha) = -300\alpha^2 + 1090\alpha^4 \quad (8)$$

с минимумами при $\alpha_0 = \pm 28^\circ$ и барьером высотой 20 см^{-1} при $\alpha = 0$.

В электронографическом исследовании высокотемпературных паров субселенида и субтеллурида индия^{77, 78} установлено, что деформационные

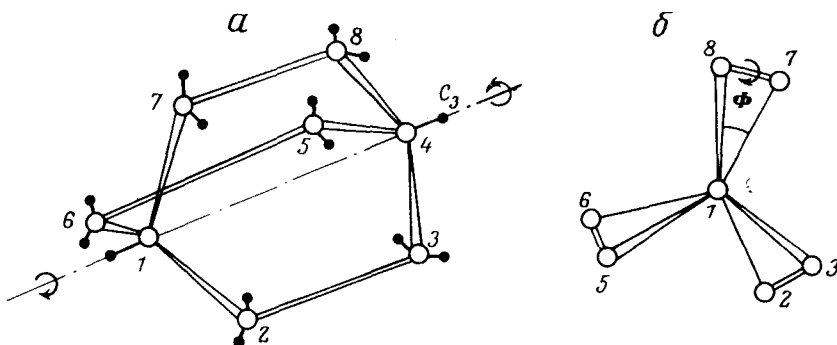


Рис. 2. Крутильные колебания в молекуле бицикло[2,2,2]октана; а — конфигурация симметрии D_3 («квази» — D_{3h}), б — вид вдоль оси C_3

колебания описываются потенциальными функциями

$$V(\alpha) = 12816\alpha^4 - 3280\alpha^2 (\text{In}_2\text{Se}), \quad (9)$$

$$V(\alpha) = 18080\alpha^4 - 3376\alpha^2 (\text{In}_2\text{Te}). \quad (10)$$

Первая функция имеет минимумы при $\alpha_0 = \pm 21^\circ$ и барьер высотой 210 см^{-1} при $\alpha = 0$. Аналогичные данные получены для второй функции: $\alpha_0 = \pm 18^\circ$, высота барьера 157 см^{-1} .

IV. БИЦИКЛИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ

Электронографические исследования бицикло[2,2,2]октана⁵⁷ и триэтилсиднамина⁷⁹ показали, что эти молекулы обладают «квази- D_{3h} »-симметрией, т. е. возможны торсионные колебания большой амплитуды вокруг оси C_3 (см. рис. 2). Эти колебания хорошо описываются потенциальной функцией типа

$$V(\Phi) = k_2\Phi^2 + k_4\Phi^4, \quad (11)$$

где Φ (для молекулы бицикло[2,2,2]октана) — диэдрический угол между плоскостями $\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)$ и $\text{C}(2)\text{C}(3)\text{C}(4)$ — так называемый торсионный угол. Аналогичную форму имеет и потенциал для молекулы триэтилсиднамина. Величины барьера для энергии крутильных колебаний установлены равными 35 см^{-1} ⁵⁷ и 30 см^{-1} ⁷⁹ для бицикло[2,2,2]октана и триэтилсиднамина соответственно, а среднеквадратичные значения угла Φ равны $12,8$ и $11,0^\circ$ соответственно.

Электронографические данные хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований этих молекул^{80, 81}. Замещение одного

атома водорода в бицикло[2,2,2]октане и триэтилендиамине на атом хлора увеличивает барьеры до 46,8 и 66,8 см⁻¹, а равновесные углы Φ_e соответственно равны 16,2 и 16,4°, как установлено в результате микроволновых исследований этих молекул^{82, 83}.

В. ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ С ПЯТИЧЛЕННЫМИ ЦИКЛАМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ

1. Псевдовращение в пятичленных циклах органических молекул

Понятие «псевдовращение» впервые введено Питцером и сотр.^{84–86} для объяснения высокого значения энтропии циклопентана в газовой фазе. Согласно концепции псевдовращения, в молекуле циклопентана происходят не просто неплоские колебания, а непрерывное перемещение («вращение») максимальной деформации плоскости цикла по кольцу. Эти колебания представляют собой движение ядер атомов без существенного вклада во вращательный момент молекулы. Псевдовращение пятичленных циклов представляет собой более сложное внутримолекулярное движение, чем описанная выше деформация линейных молекул или крутильные колебания в бициклических системах. Это движение может быть описано двумя колебательными координатами: Φ и q — фазой и амплитудой псевдовращения, связанными соотношением

$$Z_j = \sqrt{\frac{2}{5}} q \cdot \cos \left[2 \left(\frac{\pi}{5} j + \Phi \right) \right], \quad (12)$$

где q — отклонение ядра атома углерода от плоскости (двумерная колебательная задача).

Если предположить, что изменение координаты q описывается гармонической потенциальной функцией

$$V(q) = \frac{k}{2} (q - q_0)^2, \quad (13)$$

а псевдовращение происходит практически свободно, становится возможным разделить движение по обеим координатам. В таком приближении для молекулы циклопентана Питцер и сотр.⁸⁵ установили, что $q_0 = 0,472$ Å.

Дальнейшие термодинамические исследования циклопентана^{87–89}, а также полуэмпирические квантовомеханические расчеты энергии этого соединения^{90–92} подтвердили динамическую модель Питцера. Однако прямое экспериментальное подтверждение псевдовращения в циклопентане впервые получено при исследовании ИК-спектра этого соединения⁹³. В этом же исследовании⁹³ определено $q_0 = 0,479$ Å, что находится в хорошем согласии со значением, найденным ранее Питцером и сотр.^{84–86} термодинамически.

В соответствии с современными представлениями о строении пятичленных циклов, псевдовращение может рассматриваться как наложение двух движений: неплоских колебаний цикла, при которых один из атомов выходит из плоскости (конформация «конверта» симметрии C_s) и крутильных колебаний цикла, при которых из плоскости одновременно выходят два атома (конформация «полукресла» симметрии C_2)^{47, 94} (рис. 3). Поэтому псевдовращение можно описать как непрерывные переходы между конфигурациями симметрии C_2 и C_s (всего 10 конфигураций каждой симметрии на один цикл псевдовращения).

Электронографическое исследование цикlopentана, выполненное в работе⁹⁵, оказалось в полном соответствии с термодинамическими^{84–86} и спектроскопическим⁹³ исследованиями и подтвердило представления Питцера о сложном движении ядер молекулы. Однако авторы электронографического исследования⁹⁵ использовали несколько отличающуюся динамическую модель. В этой модели вводится вектор S_j ($j=1, 2, \dots, 5$), определяющий мгновенное положение атома углерода цикла. В процессе псевдovращения каждый атом углерода движется в вертикальной

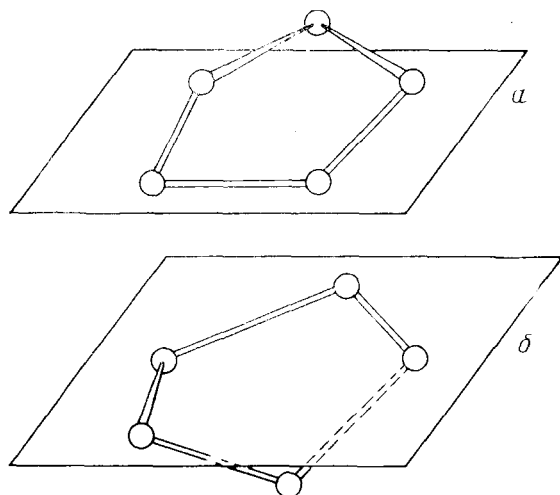


Рис. 3. Конформации пятичленных циклических молекул; а — типа «конверта» (симметрия C_s), б — типа «полукресла» (симметрия C_2)

плоскости, проходящей через данный атом и центр цикла, причем расстояние атома углерода от центра цикла остается неизменным. Псевдovращение описывается также двумя колебательными координатами q и Φ , однако в этой модели устраняется резкая зависимость длин связей С—С от смещения Z_j . Для эффективного смещения атома углерода из плоскости найдено значение $q_g=0,427 \text{ \AA}$ (индекс g означает усредненное по температуре значение для условий электронографического эксперимента), несколько меньшее, чем полученное ранее в работах Питцера и сотр.^{84–86} и в спектроскопическом исследовании⁹³. В работе⁹⁵ рассчитано также равновесное значение $q_c=0,438 \text{ \AA}$ для принятого значения постоянной ангармоничности неплоских колебаний $a=2,0 \text{ \AA}^{-1}$. Некоторое отличие величин q в электронографическом⁹⁵ и спектроскопическом⁹³ исследованиях возможно объяснить тем, что спектроскопически и электронографически определяемые молекулярные параметры имеют различный физический смысл (см., например,⁶).

Квантовомеханические расчеты *ab initio* молекулы цикlopentана⁹⁶ подтверждают вывод о том, что движение, зависящее от угла Φ , является практически свободным, а значение $q_c=0,43–0,48 \text{ \AA}$ хорошо согласуется с величиной, определенной электронографическим методом⁹⁵. Величина барьера, разделяющего две конфигурации, по оценке авторов⁹⁶, лежит в области 4–8 ккал/моль.

Электронографическим методом исследованы также молекулы, содержащие в пятичленном цикле двойную связь — тетрагидрофуран^{97–99} и 3-бромтетрагидрофуран¹⁰⁰. В первой работе⁹⁷, посвященной исследованию тетрагидрофурана и выполненной на раннем этапе развития элект-

тронографического метода, была рассмотрена только плоская модель молекулы. В более поздней работе⁹⁸ установлено, что молекула этого соединения неплоская. Однако для отдельных моделей симметрии C_s и C_2 (см. рис. 3) не было получено достаточно удовлетворительного согласования теоретических и экспериментальных кривых интенсивности. Наилучшее согласование было достигнуто для суперпозиции конформации «конверта» и «полукресла» $\alpha_1 C_s + \alpha_2 C_2$ (здесь α_1 и α_2 — процентное содержание форм симметрии C_s и C_2 соответственно), когда $\alpha_1 \approx \alpha_2$. Этот факт был интерпретирован авторами⁹⁸ как практически свободное псевдовращение, причем разность энергий двух конформеров C_s и C_2 мала и составляет величину 0—3 ккал/моль.

В электронографическом исследовании⁹⁹ при интерпретации экспериментальных данных для молекулы тетрагидрофурана использована модель псевдовращения пятичленного кольца, аналогичная модели, примененной в работе⁹⁵ для цикlopentана. И в этом случае модель устраняет резкую зависимость длин связей C—C и C—O от колебательных координат q и Φ . Средняя величина q_s найдена равной $0,38 \pm 0,02$ Å, что несколько меньше спектроскопического значения $q_0 = 0,470 \pm 0,025$ Å¹⁰¹.

Все же следует отметить, что результаты электронографических исследований не позволяют сделать вывод о том, является ли молекула статически искаженной или же в ней происходит свободное псевдовращение. Однако спектроскопически⁴⁸ установлено, что энергетически более выгодна C_2 -форма, а C_s -форма лежит на 1277 см⁻¹ выше.

В работе¹⁰⁰ кроме электронографического определения структуры молекулы 3-бромтетрагидрофурана выполнен также расчет энергий ее конформаций по методу Вестхаймера — Хендриксона. Установлено, что наилучшее согласование теоретически вычисленных и экспериментальных значений интенсивностей достигается в предположении почти свободного псевдовращения кольца. Низкие величины разницы энергий между различными конформациями (порядка 0,5 ккал/моль), найденные путем конформационного расчета, подтвердили результаты, полученные электронографическим методом.

Электронографические данные для других молекул с пятичленными циклами показывают, что замена кислородного атома на S, SiH₂, Se, CO, GeH₂ приводит к большей устойчивости C_2 -формы, причем гетероатом или атомная группа выходят из плоскости цикла при колебаниях приблизительно на 20°¹⁰². Разница энергий C_2 - и C_s -форм растет в приведенном выше ряду по данным спектроскопических исследований^{103–105}.

2. Псевдовращение в неорганических галогенидах

Трехмерным аналогом внутримолекулярного движения большой амплитуды в пятичленных циклических органических молекулах является псевдовращение в неорганических галогенидах. На примере этих молекул оказывается возможным проследить тот факт, что для наблюдения внутримолекулярных движений большой амплитуды существенным является характеристическое время эксперимента, различное для разных физико-химических методов, используемых для изучения этой проблемы (см. таблицу).

При электронографическом исследовании молекул PF₅^{106, 107} и PCl₅¹⁰⁷ установлено, что атомы галогена занимают два различных положения — аксиальное (a) и экваториальное (e). Модель молекул описывается точечной группой симметрии D_{3h} , а длины связей $P-X_{(a)} > P-X_{(e)}$ ($X=F, Cl$). Однако ЯМР-спектр PF₅¹⁰⁸ указывает на полную эквивалентность атомов фтора в положениях (a) и (e), что явилось

основанием для предположения о наличии внутримолекулярного обмена атомов фтора^{14, 109, 110}. Аналогичные результаты получены для молекулы PCl_5 ^{111–113}. Расхождение электронографических и ЯМР-измерений можно объяснить тем, что характеристическое время эксперимента в методе ЯМР (см. таблицу), по-видимому, существенно больше времени обмена атомов фтора. Поэтому в этом случае наблюдается лишь усредненная картина процесса внутримолекулярного движения. С другой стороны, возможно, что характеристическое время электронографиче-

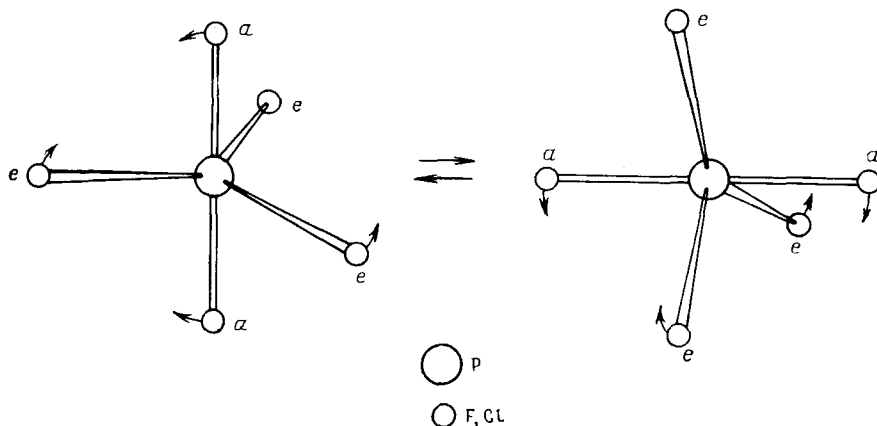


Рис. 4. Схематическое представление псевдовращения в молекулах пентагалогенидов фосфора PF_5 и PCl_5

ского эксперимента (см. таблицу) меньше времени обмена атомов галогенов. Из-за этого в каждый данный момент времени электронографический метод регистрирует лишь «мгновенную» картину процесса рассеяния, в которой атомы галогенов занимают лишь два наиболее вероятных положения по отношению к атому фосфора — (а) и (е). По этой же причине метод электронографии не в состоянии различить, происходит ли в молекулах PF_5 и PCl_5 внутримолекулярное движение, в результате которого атомы галогенов обмениваются местами, или же неэквивалентность положений этих атомов носит статический характер.

Берри¹⁰⁹ и другие авторы^{21–23, 25, 114–116} выдвинули предположение о том, что обмен аксиальных и экваториальных атомов галогена в галогенидах фосфора является трехмерным аналогом псевдовращения в пятичленных циклах органических молекул (см. рис. 4). Анализ спектров комбинационного рассеяния в газовой фазе молекулы PF_5 позволил установить величину барьера псевдовращения 5,7 ккал/моль¹¹⁷.

Аналогично пентагалогенидам фосфора, псевдовращение наблюдается в молекулах гектафторидов рения ReF_7 и иода IF_7 . В результате первоначального электронографического исследования молекулы IF_7 , выполненного в работе¹¹⁸ с использованием визуальной методики оценки интенсивностей рассеяния электронов, установлено, что ядерная конфигурация этой молекулы близка к пентагональной бипирамиде (симметрия D_{5h}), в которой пять атомов фтора располагаются в экваториальной плоскости, два атома фтора — на аксиальной оси, а атом иода — в центре. Согласно данным¹¹⁸, атомы фтора в экваториальной плоскости, образуя пятичленный цикл, совершают псевдовращательное движение, аналогичное описанному выше для атомов в циклах органических молекул.

Повторное электронографическое исследование молекулы IF_7 ^{119, 120}, а также ReF_7 ^{119, 121} выполнено Бартеллом и сотр. Анализ полученных данных позволил надежно установить, что геометрия этих молекул лишь приближенно соответствует симметрии D_{5h} . При сопоставлении теоретической кривой интенсивности, соответствующей предполагаемой модели симметрии D_{5h} , с экспериментальной наблюдались завышенные значения среднеквадратичных амплитуд колебаний для несвязанных атомов фтора (для ReF_7 получено $l_g(F_e \dots F_e) = 0,254 \text{ \AA}$; $l_g(F_a \dots F_e) = 0,236 \text{ \AA}$) по сравнению с обычно наблюдаемыми величинами амплитуд для несвязанных пар атомов (ср. с молекулой ReF_6 ¹²²: $l_g(F_e \dots F_e) \approx l_g(F_a \dots F_e) = 0,091 \text{ \AA}$).

Авторы ^{120, 121} для молекул IF_7 и ReF_7 рассматривают следующие два альтернативных типа моделей. В первом типе предполагается статическая деформация — выход атомов фтора из плоскости пятичленного цикла, которая описывается соотношением

$$\alpha_j = \alpha^0 \cos \left[2 \left(\frac{2}{5} \pi j + \Phi_e \right) \right], \quad (14)$$

$$j = 1, 2, \dots, 5$$

где α^0 — максимальное угловое отклонение атомов фтора от экваториальной плоскости, Φ_e — фаза смещения тех же атомов. При $j = n\pi/10$ (n — целое число) получаем модель молекулы симметрии C_s , при $j = (2n+1)\pi/10$ — модель симметрии C_2 .

Угловое смещение аксиальных атомов фтора описывается аналогичным соотношением

$$\beta_i = \beta^0 \cos \left[2 \left(\frac{2}{5} \pi i + \Phi_a \right) \right], \quad (15)$$

где β^0 — максимальное угловое смещение атомов фтора от оси C_5 , Φ_a — фаза смещения тех же атомов. Из соображений симметрии $\Phi_a = 4\Phi_e$. Для параметров α^0 и β^0 найдены значения $7,51$ и $4,55^\circ$ (для IF_7) и $8,78$ и $7,65^\circ$ (для ReF_7). Модели молекул изображены на рис. 5. Следует отметить, что как для моделей симметрии C_s и C_2 , так и для их суперпозиции $\alpha_1 C_s + \alpha_2 C_2$ с различными статистическими весами α_1 и α_2 , значения факторов рассогласования теоретических и экспериментальных кривых интенсивности оказались достаточно близкими, благодаря чему не представилось возможным выбрать какую-либо одну из этих моделей, либо их суперпозицию.

В качестве другой возможной интерпретации экспериментальных данных для молекул ReF_7 и IF_7 авторы ^{120, 121} выдвигают модель динамического псевдовращения, которое можно описать как непрерывный переход от конфигурации симметрии C_2 к конфигурации симметрии C_s (см. рис. 5). При этом движение атомов фтора в экваториальной плоскости происходит аналогично движению при псевдовращении в молекуле циклопентана. Вследствие сильного взаимодействия колебаний типа e_2'' и e_1' , движение атомов фтора в экваториальной плоскости коррелировано с движением аксиальных атомов. Такое взаимодействие можно представить как максимальное «избегание» аксиальными атомами фтора на координационной сфере центрального атома атомов фтора в экваториальном положении, участвующих в свободном псевдовращении.

Таким образом, электронографический метод и в данном случае не позволил однозначно установить, является ли наблюдаемое искажение молекул ReF_7 и IF_7 статическим или же имеет место динамическая мо-

дель псевдотворщения. Однако применение других экспериментальных методов свидетельствует в пользу динамической модели.

Методом отклонения молекулярного пучка в неоднородном электрическом поле ¹²³ обнаружен эффективный дипольный момент молекулы ReF_7 , возрастающий с понижением температуры. Аналогичный, но менее выраженный эффект в той же работе ¹²³ найден и для молекулы IF_7 .

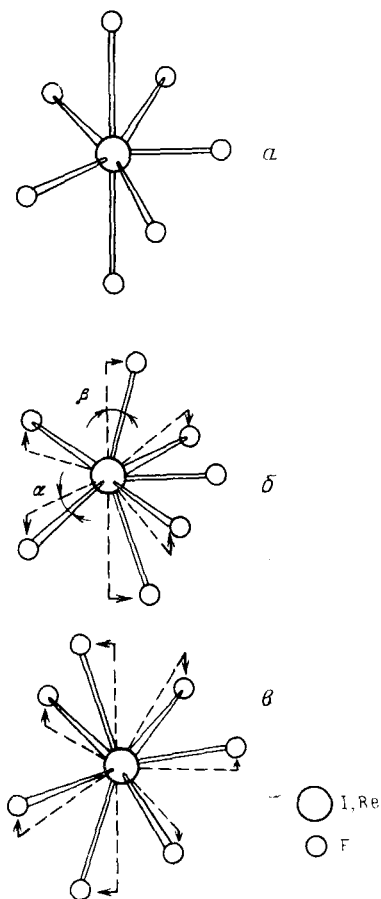


Рис. 5

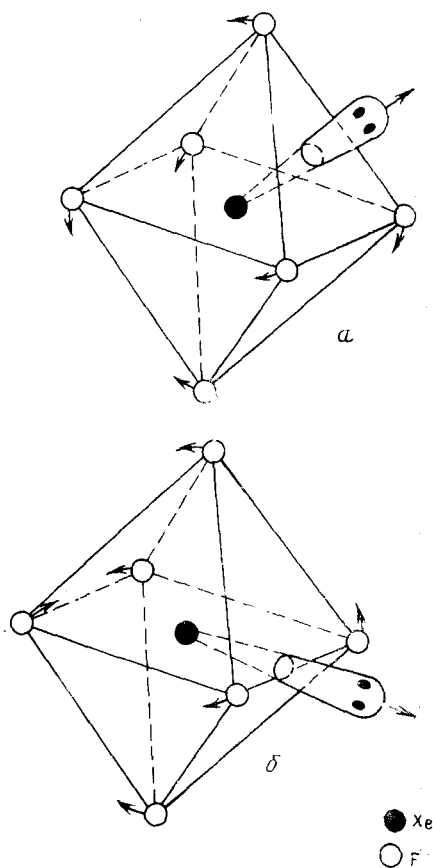


Рис. 6

Рис. 5. Модели молекул IF_7 и ReF_7 симметрии: а — D_{5h} , б — C_{2v} , в — C_s . Стрелками на рис. б и в показаны направления отклонений от конфигурации с симметрией D_{5h} .

Рис. 6. Модель молекулы XeF_6 . Показаны возможные положения неподеленной электронной пары на грани (а) и на ребре (б) октаэдра и направления вызванных ею искажений октаэдра.

Эти данные, отвергающие квазижесткую структуру и показывающие зависимость результатов измерений дипольного момента от температуры, свидетельствуют в пользу динамической стереохимической нежесткой модели молекулы. Более того, ЯМР-исследование расплавов Re^{19}F_7 и I^{19}F_7 ¹²⁴ указывает на полную эквивалентность атомов фтора в этих соединениях. Поэтому помимо псевдотворщения пятичленного цикла в этих молекулах можно ожидать еще и наличия внутримолекулярной перегруппировки, приводящей к обмену экваториальных и аксиальных атомов фтора.

Исследования ИК- и КР-спектров IF_7 ^{125, 126} и ReF_7 ^{125, 127} свидетельствуют в пользу молекулярной модели симметрии D_{5h} . Однако это не противоречит обсуждаемой динамической модели молекул, поскольку в спектроскопическом эксперименте проявляется, по-видимому, усредненная картина псевдовращения из-за того, что характеристическое время эксперимента (см. таблицу) превышает время, необходимое для внутримолекулярного обмена.

Псевдовращение еще более сложного типа можно предполагать в молекуле гексафторида ксенона. Вопрос о строении этой молекулы обсуждался в ряде работ^{128–131}. Однако на основании только теоретического анализа невозможно было сделать вывод о строении молекулы XeF_6 . Рентгеноструктурное исследование не могло разрешить этого вопроса, поскольку это соединение не кристаллизуется в виде монокристаллов¹³². Спектроскопические исследования^{133, 134} также не позволили сделать определенных структурных выводов. Электронографическим методом молекула XeF_6 исследовалась несколько раз^{135–139}. Особенно подробно и тщательно она исследована в работах Бартелла и Гэвина^{138, 139}. Поэтому ниже описаны результаты работ этих авторов.

Основной вывод, к которому пришли авторы^{138, 139}, заключается в том, что строение молекулы XeF_6 в газовой фазе не может быть описано с позиций квазижесткой модели симметрии O_h . При анализе разнообразных моделей молекулы (O_h , C_{2v} , C_{3v} , D_{3d} и C_s) и их линейных комбинаций авторы^{138, 139} установили, что с экспериментальными данными можно согласовать две альтернативные модели: 1) модель статического искажения (симметрии C_{2v} , C_{3v} , C_s); 2) динамическую модель. В соответствии с последней, в молекуле XeF_6 происходит взаимодействие деформационных колебаний симметрии t_{1u} и t_{2g} , приводящее к корреляции движений аксиальных и экваториальных атомов фтора и искажающее октаэдр до конфигураций симметрии C_{2v} , C_{3v} или C_{4v} . По утверждению авторов^{138, 139}, картина движения такого типа может объяснить практическое отсутствие электрического дипольного момента молекулы^{140, 141} (измерения дипольного момента производились по методу отклонения молекулярного пучка неоднородным электрическим полем), необычные контуры и аномальные полуширины полос инфракрасного поглощения¹³⁰, а также данные по энтропии¹⁴².

Характер динамических искажений в молекуле XeF_6 можно наглядно описать как некое подобие трехмерного псевдовращения, при котором атомы фтора отходят от октаэдрических положений на 5–10°, как бы стремясь избежать некоторых областей на координационной сфере атома Xe. В соответствии с теорией Гиллеса — Найхолма^{143, 144} (теория отталкивания электронных пар валентной оболочки) авторы^{138, 139} отождествляют эти области с положением неподеленной электронной пары атома Xe, которая непрерывно перемещается по координационной сфере центрального атома из положения на диагонали квадрата, образованного экваториальными атомами фтора, в центры граней октаэдра, образуемых одним аксиальным и двумя экваториальными атомами фтора (рис. 6).

Следует отметить, что хотя представление о стереохимически активной неподеленной электронной паре в общем верно объясняет тип искажений в этой молекуле, тем не менее теория отталкивания электронных пар валентной оболочки предсказывает значительно более сильные искажения октаэдра по сравнению с наблюдаемыми в эксперименте.

В работе Классена, Гудмана и Кима¹⁴⁵ исследованы ИК-, УФ- и КР-спектры XeF_6 в матрице и газовой фазе, причем КР-спектры в видимой и ультрафиолетовой областях изучены в зависимости от темпе-

ратуры. Авторы предполагают, что молекулы XeF_6 в условиях эксперимента существуют в трех электронных состояниях («электронные изомеры»¹⁴⁶): $^3A_{2u}$ (симметрия D_{3h}), 3A_u или 3B_u (симметрия C_{2v}) и A_{1g} (симметрия O_h). Авторы¹⁴⁵ показали, что все наблюдаемые ими спектры можно интерпретировать в предположении трех «электронных изомеров» молекулы XeF_6 , между которыми устанавливается термодинамическое равновесие при 100° в течение ~ 10 мин. Очевидно, несомненный интерес представляет повторная интерпретация электронографических данных с точки зрения существования молекулы XeF_6 в различных электронных состояниях. По существу в таком случае для интерпретации строения молекулы XeF_6 необходимо привлечь представление о псевдоэффекте Яна — Теллера, поскольку в этой молекуле могут осуществляться условия, при которых этот эффект проявляется^{146–149}.

Описанное выше динамическое псевдовращение в молекулах ReF_7 , IF_7 и XeF_6 , как следует ожидать, должно характеризоваться низкими частотами. Приведем оценки частот по электронографическим данным в рассматривавшихся молекулах: $4,4 \text{ см}^{-1}$ (ReF_7); 5 см^{-1} (IF_7); 10 см^{-1} (XeF_6). Следовательно, его вклад в термодинамические функции соответствующих веществ должен быть весьма значительным.

VI. ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ МОЛЕКУЛЫ *

Тетрахлорид ванадия. Исследование молекулы VCl_4 электронографическим методом^{150, 151} предпринято с целью установления возможных ян-теллеровских искажений этой молекулы, предсказанных как на основании изучения спектров этого соединения^{152–155}, так и теоретических расчетов^{45, 156–160}. В работах^{150, 151} не удалось обнаружить значимых отклонений структуры VCl_4 от правильного тетраэдра, хотя по данным¹⁵⁰ возможны отклонения тетраэдра на $0,05 \text{ Å}$ в направлении валентного колебания ν_2 . Однако значительно бо́льшая величина амплитуды колебаний пары ядер $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ в молекуле VCl_4 по сравнению с TiCl_4 наряду с некоторыми другими особенностями структуры и колебательного спектра VCl_4 , по мнению авторов¹⁵⁰, свидетельствует в пользу наличия этого эффекта. По-видимому, ян-теллеровские искажения геометрии VCl_4 малы и их измерение лежит на границе возможностей современного электронографического метода.

Гексакарбонил ванадия. В работе¹⁶¹ электронографическим методом изучены молекулы гексакарбониллов ванадия и хрома. При анализе полученных экспериментальных данных установлено, что в молекуле $\text{V}(\text{CO})_6$ среднеквадратичные амплитуды колебаний атома ванадия относительно окружения, состоящего из карбонильных групп, сильно завышены по сравнению с соответствующими величинами в молекуле $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Наблюдаемое завышение амплитуд объяснено наличием эффекта Яна — Теллера в молекуле $\text{V}(\text{CO})_6$. В работе¹⁶¹ испытано два типа моделей, соответствующих ян-теллеровским искажениям ядерной конфигурации: типа E_g (симметрия D_{4h}) и T_{2g} (симметрия D_{3d}). Наилучшее согласование достигнуто для модели симметрии D_{3d} , причем от-

* Используемая в настоящем обзоре классификация различных видов движений большой амплитуды является в значительной мере условной и соответствует стремлению авторов обзора отразить основные идеи, терминологию и объяснения наблюдаемых эффектов, содержащиеся в цитируемой литературе. Однако, как уже частично отмечалось, результаты многих из рассмотренных в разделах II—V исследований стереохимически нежестких молекул могут быть объяснены в предположении псевдоэффекта Яна — Теллера в этих молекулах и их можно считать ян-теллеровскими. То же относится и к дальнейшему изложению.

клонение группы СО по направлению к оси третьего порядка найдено равным $5,3^\circ$.

Гексафторид рения. В электронографическом исследовании молекулы ReF_6 ¹²² установлено, что геометрическая конфигурация этого соединения описывается точечной группой симметрии O_h . Однако спектроскопическая работа Бранда и сотр.¹⁶² указывает на возможность ян-теллеровского искажения этой молекулы, причем смещения ядер фтора приводят к тригональным (симметрия t_{2g}) искажениям октаэдра на $0,046 \text{ \AA}$. Величина энергии ян-теллеровских искажений найдена равной 74 см^{-1} . В настоящее время, по-видимому, затруднительно объяснить причину различия выводов спектроскопического¹⁶² и электронографического¹²² исследований. Тем не менее, можно указать, что в работе¹²² наблюдалось рассогласование теоретически вычисленных и экспериментальных интенсивностей, однако удовлетворительно объясненное авторами эффектами трехатомного внутримолекулярного рассеяния.

VII. Бис (ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ) БЕРИЛЛИЙ

В соответствии с электронографическими исследованиями^{163, 164}, два циклопентадиенильных кольца в молекуле $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}$ параллельны друг другу и имеют взаимное шахматное расположение, причем расстояние между ними равно $3,375 \pm 0,010 \text{ \AA}$. Атом Be находится на оси симметрии пятого порядка, совпадающей для обеих групп, и может занимать два альтернативных положения на расстоянии $h_1 = 1,472 \pm 0,006 \text{ \AA}$ от одного кольца и расстоянии $h_2 = 1,903 \pm 0,008 \text{ \AA}$ от другого.

Возможно, наблюдаемые в электронографическом эксперименте особенности строения этого соединения обусловлены проявлением псевдоэффекта Яна — Теллера, и атом бериллия осциллирует между циклопентадиенильными кольцами вдоль оси симметрии пятого порядка. Потенциальная кривая, описывающая такое движение, имеет два минимума, соответствующие различным расстояниям атома бериллия от плоскостей циклопентадиенильных колец. Такая интерпретация электронографических данных^{163, 164} позволяет определить «время жизни» каждой из конфигураций, которое, по данным работы¹⁶⁵, равно 10^{-12} — 10^{-13} сек , а наиболее вероятное значение величины барьера для перехода между двумя конфигурациями лежит в пределах $1,4$ — $2,9 \text{ ккал/моль}$.

VIII. МОЛЕКУЛЫ СОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИХ КИСЛОТ И НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

В электронографических исследованиях молекул ряда метаборатов^{166—168}, сульфатов^{169—171}, хроматов¹⁶⁹, перренатов^{172, 173}, молибдатов^{171, 174}, нитратов^{175—178}, щелочных элементов (и одновалентного таллия), а также комплексных соединений типа $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Hal}_4$ ^{179—181} и $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Hal}_3$ ¹⁸² (Hal — галоген, M^{I} , M^{II} , M^{III} — металлы I—III групп периодической системы) получены экспериментальные данные, обладающие рядом общих характерных особенностей. В частности, обнаружено, что дифракционная картина при электронографическом исследовании этих соединений содержит лишь ограниченную информацию о положении атома металла по отношению к кислотному остатку в молекулах солей кислородсодержащих кислот и фрагменту $\text{M}^{\text{III}}\text{Hal}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{Hal}_3$) в комплексных соединениях, проявляющуюся главным образом в области малых углов рассеяния. Такая ситуация наблюдается как для легких, так и для тяжелых атомов и не может быть объяснена просто их слабой рассеивающей способностью. Подобное явление получило название

эффекта «вымывания»¹⁸³. По-видимому, во многих случаях его можно объяснить увеличением среднеквадратичных амплитуд колебаний некоторых пар ядер вследствие роста заселенности возбужденных колебательных уровней молекулы¹⁸³. Это представляется вполне естественным следствием влияния высокой температуры эксперимента, в особенности если в молекуле имеются низкочастотные колебания.

Однако такое объяснение, справедливое в рамках квазижесткой модели молекулы, в случае солей кислородсодержащих кислот и молекул комплексных соединений оказывается недостаточным, поскольку трудно объяснить отмеченные выше особенности экспериментальных данных просто ростом заселенности возбужденных колебательных уровней. Гораздо более естественным представляется предположение о непрерывном изменении конфигурации молекул вследствие перемещения атома металла относительно квазижесткого фрагмента (кислотного остатка, $M^{III}Hal$, $M^{IV}Hal_2$). По-видимому, такая динамическая стереохимически нежесткая модель молекул является общей характерной особенностью строения многих солей кислородсодержащих кислот и комплексных галогенидов, а возможно, и соединений других классов. Остановимся теперь на результатах электронографических исследований более подробно.

Дифракционная картина, наблюдаемая в электронографических исследованиях метаборатов щелочных элементов^{166–168}, в основном соответствует линейному симметричному фрагменту VO_2 , а малый вклад в общее рассеяние рассеяния от атома металла затрудняет определение его положения. В электронографических исследованиях сульфатов цезия^{169, 171}, калия¹⁶⁹ и одновалентного таллия^{170, 171}, хромата калия¹⁶⁹, а также нитрата таллия^{177, 178} согласование экспериментальной и теоретической кривых интенсивности в рамках единственной квазижесткой модели было достигнуто лишь для аномально высоких значений амплитуд колебаний атома металла по отношению к атомам кислорода кислотного остатка ($l_s = 0,15–0,25$ Å). При этом фрагмент кислотного остатка имеет структуру, близкую к правильному тетраэдру для солей типа M_2EO_4 ($E = S, Cr$; $M = K, Cs, Tl$) или правильному треугольнику для нитрата одновалентного таллия (в работах^{166–171} неэквивалентность углов у центрального атома оценивается в $\pm 5^\circ$, возможная неравноценность длин связей не превышает 0,1 Å). В электронографическом исследовании молекулы $TlNO_3$ установлено¹⁷⁷, что наилучшее согласование теоретической и экспериментальной кривых интенсивности достигается для суперпозиции моделей этой молекулы различной симметрии ($\alpha_1 C_s + \alpha_2 C_{2v} + \alpha_3 C_{3v}$) с наибольшим вкладом модели симметрии C_{2v} ($\alpha_2 = 71\%$).

Таким образом, в соответствии с электронографическими данными, в приведенных выше соединениях солей кислородсодержащих кислот имеет место высокая симметрия кислотного остатка в сочетании с высокой подвижностью атома металла. Подобная картина строения ряда солей кислородсодержащих кислот подтверждается спектральными данными. Так, в исследованиях ИК-спектров паров метаборатов некоторых элементов^{184–186} частота колебания атома металла относительно фрагмента VO_2 не обнаружена, а наблюдаемые частоты в области $600–1940$ cm^{-1} относятся к колебаниям VO_2 -группы и практически не зависят от присоединенного атома металла. Сходные результаты, свидетельствующие о слабой зависимости частот колебаний NO_3^- - и SO_4^{2-} -групп от природы атома металла, получены и при исследовании ИК-спектров нитратов в матрице¹⁸⁷ и в газовой фазе¹⁸⁸ и сульфатов¹⁸⁹ одновалентных элементов.

Практически аналогичные результаты получены в электронографическом исследовании молекул NaAlF_4 ¹⁷⁹, KAlCl_4 ¹⁸⁰, K_2YCl_4 и TlInCl_4 ¹⁸¹. Установлено, что фрагменты MHal_4 этих соединений обладают конфигурацией, близкой к правильному тетраэдру (в пределах ошибки в измерении углов, оцениваемой в работах¹⁷⁹⁻¹⁸¹ в $\pm 5^\circ$ и возможной неэквивалентности длин связей $\text{M}^{\text{III}}-\text{Hal} < 0,1 \text{ \AA}$). Атомы одновалентного металла располагаются на перпендикуляре к одному из ребер тетраэдра. В электронографическом исследовании молекул $\text{M}^{\text{I}}\text{BeF}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$)¹⁸²

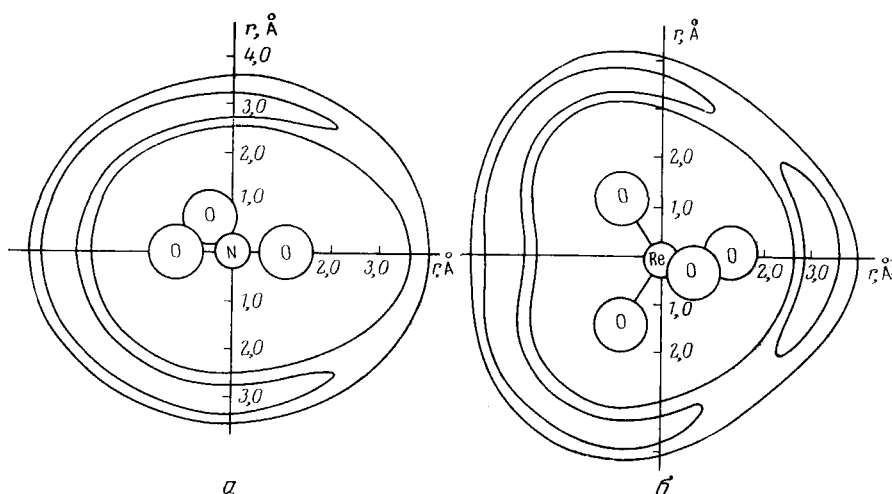


Рис. 7. Карта поверхности потенциальной энергии движения атома металла относительно фрагмента кислотного остатка; а — CsNO_3 , б — TiReO_4

найденно, что фрагмент BeF_3 обладает конфигурацией, близкой к правильному треугольнику, а атом металла располагается в плоскости треугольника на перпендикуляре к одной из его сторон. Характерная особенность исследований комплексных солей обоих типов — аномально высокие амплитуды колебаний атома металла относительно квазижесткого фрагмента $\text{M}^{\text{III}}\text{Hal}_4$ или $\text{M}^{\text{II}}\text{Hal}_3$ (например, $0,19 \text{ \AA}$ в TlInCl_4 ¹⁸¹). Это позволяет рассматривать найденные конфигурации как наиболее вероятные, и строение молекул этих соединений следует описывать при помощи динамической стереохимически нежесткой модели молекулы, полностью аналогичной модели, рассмотренной выше на примере солей кислородсодержащих кислот.

В связи с обсуждаемой проблемой несомненный интерес представляют результаты квантовохимических расчетов *ab initio* молекулы LiNC , выполненных Клементи и сотр.^{190, 191}, расчеты *ab initio* молекулы LiBO_2 ¹⁹², расчеты по полуэмпирическому методу МО ЛКАО молекул LiNO_3 и TlNO_3 ¹⁹³, а также расчеты зависимости электростатической энергии взаимодействия катиона и аниона от пространственного положения иона металла для молекул CsNO_3 и TiReO_4 , выполненные в работе¹⁹⁴ с применением ионной модели (рис. 7).

В работе¹⁹¹ расчет электронного строения молекулы LiNC проводился при варьировании положения атома металла относительно фрагмента NC . Рассчитанные карты энергетических поверхностей для движения атома Li показывают, что практически не существует энергетического барьера между конфигурациями $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{Li}-\text{N}\equiv\text{C}$. При тер-

мическом возбуждении (энергия около 0,3 эв) атом Li свободно вращается вокруг группы NC.

Практически аналогичные результаты получены и в квантовохимических расчетах молекул LiBO_2 ¹⁹² и TlNO_3 ¹⁹³.

Таким образом, результаты квантовохимических расчетов полностью подтвердили выводы электронографических исследований о стереохимической нежесткости молекул ряда солей кислородсодержащих кислот.

На этом список электронографических работ, в которых экспериментальные данные были бы явно интерпретированы с точки зрения стереохимически нежесткой модели молекул, пока исчерпывается. Однако не исключено, что экспериментальные исследования ряда органических и неорганических соединений, в объяснении результатов которых была использована модель квазижестких молекул, можно интерпретировать и с позиции модели стереохимически нежестких молекул.

IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имеющийся в настоящее время обширный экспериментальный материал, полученный электронографическим методом в согласии с результатами других физико-химических методов исследований показывает, что в молекулах разных классов совершаются сложные ядерные движения — движения большой амплитуды. Эти движения приводят к важным химическим следствиям.

Прежде всего это касается классического представления о геометрических конфигурациях молекул и их симметрии. Классическая структурная теория базируется по существу не на физически определенных пространственных положениях ядер молекулы, а на значениях координат минимумов многомерной поверхности потенциальной энергии, совокупность которых образует фиксированную геометрическую конфигурацию определенной точечной симметрии. Поэтому, если ядра молекулы совершают движение большой амплитуды, то при определенных условиях (см. раздел II) положения минимумов потенциальной энергии утрачивают смысл пространственных характеристик ядерной системы, и структуру молекулы принципиально невозможно описать неизменной во времени геометрической конфигурацией с фиксированными положениями ядер (и ее точечной симметрией). В этом случае только решение соответствующего волнового уравнения для движения ядер (с учетом, если необходимо, неадиабатических поправок) и нахождение функции плотности вероятности распределения ядер дает адекватную (хотя и не столь наглядную) картину структуры. При помощи этой функции в принципе можно рассчитать вероятность любого местоположения ядер. В этой связи необходимо упомянуть работу Лира³⁶, в которой подвергнута серьезной критике квазижесткая модель молекул и сделана попытка развития более общего подхода к описанию ядерных подсистем, включающего в себя построение полной поверхности потенциальной энергии.

Следующий вопрос, на котором следует остановиться, касается характера химической связи в стереохимически нежестких молекулах. Рассмотрим это на примере солей кислородсодержащих кислот и комплексных соединений. Выше было показано, что в молекулах этих соединений совершается почти свободное движение атома металла вокруг кислотного остатка или фрагментов $\text{M}^{\text{III}}\text{NaI}_4$ и $\text{M}^{\text{II}}\text{NaI}_3$. Это свидетельствует о том, что теория химической связи, в особенности теория направленной валентности, для описания электронной структуры этих молекул оказывается неприемлемой.

Специфической особенностью химической связи атома металла в рассматриваемых соединениях является ее делокализация в молекуле, ее динамический, распределенный характер. Это не связь между парой каких-либо атомов, а связь атома металла со всем кислотным остатком (или фрагментами $M^{III}Hal_4$, $M^{II}Hal_3$) в целом. Чтобы оттенить эту особенность связи, авторы¹⁹¹ предложили назвать ее политопной, а молекулы, содержащие такие связи, «политопными» или «политопическими». По своему характеру политопная связь, по-видимому, близка к связи в ионных кристаллах, где также отсутствует выраженная направленность связей.

Другая характерная особенность рассматриваемой химической связи заключается в относительно слабом искажающем влиянии атома металла на кислотный остаток (фрагмент $M^{III}Hal_4$, $M^{II}Hal_3$), являющимся следствием миграции атома металла. Однако на основании термодинамических исследований (см., например,¹⁹⁵) нет оснований считать эту связь энергетически непрочной, а соответствующую молекулу термически нестабильной.

Следует отметить, что имеющиеся сейчас экспериментальные и теоретические исследования по существу только поставили проблему политопных связей, и множество возникших вопросов еще ожидает своего решения. К числу такого рода проблем можно отнести, например, выяснение роли электронно-колебательных взаимодействий в движениях большой амплитуды. Если электронно-колебательное взаимодействие велико, то электронную структуру молекул нельзя рассматривать отдельно от движения ядер, что приведет к необходимости коренного пересмотра представлений о характере химической связи.

Накопление экспериментального материала по стереохимически жестким молекулам имеет важное значение и для ряда других проблем химии. Так, эффекты туннелирования играют значительную роль в кинетике химических реакций, в особенности при низких температурах. Впервые этот вопрос был поставлен в 1929 г. Бургином¹⁹⁶. Подробный теоретический анализ этой проблемы дан в работах^{197–200}. Пирсон²⁰¹ сделал попытку рассмотрения энергии активации моно- и бимолекулярных реакций на основе анализа орбитальной симметрии электронных состояний участвующих в реакции молекул и влияния близлежащих возбужденных электронных состояний. Такой подход весьма важен для понимания механизма внутримолекулярных перегруппировок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tables of interatomic distances and configuration in Molecules and Ions, ed. L. Sutton, London, 1958, Supplement 1956–1959, Spec. publ. № 18, London, 1965.
2. Л. В. Вилков, Н. Г. Рамбиди, В. П. Спиридонов, Ж. структур. химии, 8, 786 (1967).
3. S. H. Bauer, in Physical Chemistry, An Advanced Treatise, v. 4, ed. D. Henderson, Acad. Press, N. Y.—London, 1970, chapt. 14.
4. R. L. Hilderbrandt, R. A. Bonham, Ann. Rev. Phys. Chem., 22, 279 (1971).
5. L. S. Bartell, in Physical Methods in Chemistry, v. 1, part III D, eds. A. Weissberger, B. Rossiter, Wiley-Intersci., N. Y., 1972.
6. K. Kuchitsu, S. Cyvin, in Molecular Structures and Vibrations, ed. S. J. Cyvin, Elsevier, Amsterdam, 1972.
7. K. Kuchitsu, MTP International Review of Science, Physical Chemistry, Ser. 1, v. 2, ed. G. Allen, Med. Techn. Publ. Co., London, 1972, chapt. 6.
8. H. M. Seip, in Molecular Structure by Diffraction Methods, v. 1, eds. G. A. Sim, L. E. Sutton, Chemical Society, London, 1973, p. 7.
9. J. Karle, in Determination of Organic Structures, eds. F. C. Nachod, J. J. Zuckerman, Acad. Press, N. Y., 1973.
10. В. П. Спиридонов, в сб. Современные проблемы физической химии, т. 9. Изд-во МГУ, 1976, стр. 226.

11. F. A. Cotton, Acc. Chem. Res., **1**, 257 (1968).
12. H. Booth, in Progress in NMR Spectroscopy, v. 6, eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, 1970, p. 149.
13. Н. М. Сергеев, Успехи химии, **42**, 769 (1973).
14. N. M. Sergeev, in Progress in NMR Spectroscopy, v. 9, part II, eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, 1973, p. 71.
15. O. Bastiansen, H. M. Seip, J. E. Boggs, in Perspectives in Structural Chemistry, v. 4, eds. J. L. Dunitz, J. A. Ibers, John Wiley, N. Y., 1971, p. 60.
16. Внутреннее вращение молекул. Под ред. В. Дж. Орвил-Томаса, «Мир», М., 1977.
17. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
18. Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, М., 1960.
19. М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, «Наука», М., 1972.
20. E. L. Muetterties, Inorg. Chem., **4**, 769 (1965).
21. E. L. Muetterties, R. A. Schuman, Quart. Rev. (London), **20**, 245 (1966).
22. E. L. Muetterties, Inorg. Chem., **6**, 635 (1967).
23. E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., **20**, 5097 (1968).
24. E. L. Muetterties, W. H. Knoth, Polyhedral Boranes, ed. M. Dekker, N. Y., 1968.
25. E. L. Muetterties, Acc. Chem. Res., **3**, 266 (1970).
26. E. L. Muetterties, Rec. Chem. Progr., **31**, 51 (1970).
27. E. L. Muetterties, MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, ser. 1, v. 9, ed. M. L. Tode, Med. Techn. Publ. Co., London, 1972, p. 37.
28. W. von E. Doering, W. R. Roth, Angew. Chem, **75**, 27 (1963).
29. I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, Acc. Chem. Res., **4**, 288 (1971).
30. И. Б. Берсукер, Строение и свойства координационных соединений, «Химия», Л., 1971.
31. W. R. Thorson, I. Nakagawa, J. Chem. Phys., **33**, 994 (1960).
32. R. Renner, Z. Phys., **92**, 172 (1934).
33. Н. А. Яхн, Е. Теллер, Proc. Roy. Soc., **161**, 220 (1937); (см. перевод в кн. Р. Нокс, А. Голд, Симметрия в твердом теле, «Наука», М., 1970, стр. 209).
34. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., **7**, 72 (1939).
35. U. Opik, H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc., **A238**, 425 (1957).
36. A. D. Liehr, J. Phys. Chem., **67**, 471 (1963).
37. H. C. Longuet-Higgins, Molec. Phys., **6**, 445 (1963).
38. H. C. Longuet-Higgins, Adv. Spectrosc., **2**, 242 (1961).
39. И. Б. Берсукер, ДАН СССР, **132**, 578 (1960).
40. И. Б. Берсукер, Ж. структ. химии, **2**, 250 (1961).
41. И. Б. Берсукер, Теор. и эксп. химия, **2**, 518 (1966).
42. И. Б. Берсукер, Ж. эксп. и теор. физики, **43**, 1315 (1962).
43. И. Б. Берсукер, В. Г. Вехтер, И. Я. Огурцов, Успехи физ. наук, **116**, 605 (1975).
44. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», М., 1969.
45. R. Englman, The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals, Wiley-Intersci., London — N. Y. — Sydney — Toronto, 1972.
46. В. Г. Дашевский, Успехи химии, **42**, 2097 (1973).
47. D. O. Harris, G. G. Engerholm, C. A. Tolman, A. C. Luntz, R. A. Keller, H. Kim, W. D. Gwinn, J. Chem. Phys., **50**, 2438 (1969).
48. G. G. Engerholm, A. C. Luntz, W. D. Gwinn, D. O. Harris, Там же, **50**, 2446 (1969).
49. J. T. Hougen, P. R. Bunker, J. W. C. Johns, J. Molec. Spectrosc., **34**, 136 (1970).
50. N. L. Shinkle, J. B. Coon, Там же, **40**, 217 (1971).
51. F. B. Brown, N. G. Charles, J. Chem. Phys., **55**, 4481 (1971).
52. P. R. Bunker, J. M. R. Stone, J. Molec. Spectrosc., **41**, 310 (1972).
53. J. M. R. Stone, Там же, **54**, 1 (1975).
54. D. A. Swick, J. Karle, J. Chem. Phys., **22**, 1242 (1954).
55. Y. Morino, E. Hirota, Там же, **28**, 185 (1958).
56. J. Karle, Там же, **45**, 4149 (1966).
57. A. Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 2017 (1970).
58. S. H. Bauer, A. L. Andreassen, J. Phys. Chem., **76**, 3099 (1972).
59. M. Tanimoto, K. Kuchitsu, Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 2776 (1970).
60. Y. Morino, K. Kuchitsu, J. Chem. Phys., **28**, 175 (1958).
61. M. Abe, K. Kuchitsu, T. Shimanouchi, J. Molec. Struct., **4**, 245 (1969).
62. A. Yokozeki, K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 2926 (1971).
63. A. Almenningen, S. P. Arnesen, O. Bastiansen, H. M. Seip, R. Seip, Chem. Phys. Letters, **1**, 569 (1968).
64. С. Сивин, Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды, «Мир», М., 1971.
65. J. Brunvoll, S. J. Cyvin, I. Elvebredd, O. Hagen, Chem. Phys. Letters, **1**, 566 (1968).

66. F. A. Miller, W. G. Fateley, *Spectrochim. Acta*, **20**, 253 (1964).
67. F. A. Miller, D. H. Lemmon, R. E. Witkowski, Там же, **21**, 1709 (1965).
68. A. Clark, H. M. Seip, *Chem. Phys. Letters*, **6**, 452 (1970).
69. H. D. Rix, *J. Chem. Phys.*, **22**, 429 (1954).
70. D. A. Long, F. S. Murfin, R. L. Williams, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A223**, 251 (1954).
71. B. P. Stoicheff, *Adv. Spectrosc.*, **1**, 124 (1959).
72. W. J. Lafferty, A. G. Maki, E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, **40**, 224 (1964).
73. W. H. Smith, J. J. Barrett, Там же, **51**, 1475 (1969).
74. K. S. Pitzer, S. J. Strickler, Там же, **41**, 730 (1964).
75. L. A. Carreira, B. Carter, J. R. Durig, Там же, **59**, 1028 (1973).
76. C. Glidewell, A. R. Robiette, G. M. Sheldrick, *Chem. Phys. Letters*, **16**, 526 (1972).
77. Г. В. Романов, А. А. Ищенко, А. П. Сарвин, В. А. Годик, В. П. Спиридонов, В. Ф. Шевельков, *Вестн. Моск. ун-та, сер. химия*, в печати.
78. В. А. Годик, В. Ф. Шевельков, А. А. Ищенко, В. П. Спиридонов, Г. В. Романов, Там же, **1977**, 384.
79. A. Yokozeki, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 72 (1971).
80. G. Ermer, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1861 (1969).
81. G. S. Weiss, A. S. Parkes, E. R. Nixon, R. E. Huges, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3759 (1964).
82. A. H. Nethercot, A. Javan, Там же, **21**, 363 (1953).
83. E. Hirota, *J. Molec. Spectrosc.*, **38**, 367 (1971).
84. J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2483 (1947).
85. J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer, Там же, **80**, 6697 (1968).
86. K. S. Pitzer, W. E. Donath, Там же, **81**, 3213 (1959).
87. R. S. Spitzer, G. M. Huffman, Там же, **69**, 211 (1947).
88. J. P. McCullough, R. E. Pennington, J. C. Smith, J. A. Hossenlopp, G. Weddington, Там же, **81**, 5880 (1959).
89. J. P. McCullough, *J. Chem. Phys.*, **29**, 966 (1958).
90. K. S. Pitzer, *Science*, **101**, 672 (1945).
91. J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4537 (1961).
92. S. Lifson, A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5116 (1968).
93. J. R. Durig, D. W. Wertz, Там же, **49**, 2118 (1968).
94. T. Ueda, T. Shimanouchi, Там же, **47**, 4042, 5018 (1967).
95. W. J. Adams, H. J. Geise, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5013 (1970).
96. J. R. Hoyland, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2775 (1969).
97. J. Y. Beach, Там же, **9**, 54 (1941).
98. A. Almenningsen, H. M. Seip, T. Willadsen, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2748 (1969).
99. H. J. Geise, W. J. Adams, L. S. Bartell, *Tetrahedron*, **25**, 3045 (1969).
100. Z. Smith, H. M. Seip, B. Nahlousky, D. A. Kohl, *Acta Chem. Scand.*, **A29**, 513 (1975).
101. L. A. Carreira, G. J. Jiang, W. B. Person, J. N. Wills, Jr., *J. Chem. Phys.*, **56**, 1440 (1972).
102. H. M. Seip, Там же, **54**, 4406 (1971).
103. W. H. Green, A. B. Harvey, J. A. Greenhouse, Там же, **54**, 850 (1971).
104. J. Laane, Там же, **50**, 1946 (1969).
105. J. Laane, *Vibrat. Spectra and Struct.*, **1**, 25 (1975).
106. K. W. Hausen, L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, **4**, 1775 (1965).
107. Г. В. Романов, В. П. Спиридонов, *Ж. структ. химии*, **8**, 159 (1967).
108. H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 279 (1954).
109. R. S. Berry, Там же, **32**, 933 (1960).
110. F. A. Miller, R. J. Capwell, *Spectrochim. Acta*, **27A**, 125 (1971).
111. J. K. Wilmschurst, H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **27**, 661 (1957).
112. J. J. Downs, R. F. Johnson, Там же, **22**, 143 (1954).
113. J. J. Downs, R. F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2098 (1955).
114. R. Schmutzei, *Adv. Fluorine Comp.*, **5**, 31 (1965).
115. R. R. Holmes, R. H. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5021 (1968).
116. P. C. Lanterbut, F. Ramirez, Там же, **90**, 6722 (1968).
117. J. D. Witt, L. A. Carreira, J. D. Durig, *J. Molec. Struct.*, **18**, 157 (1973).
118. R. E. LaVilla, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, **33**, 182 (1960).
119. H. B. Thompson, L. S. Bartell, *Trans. Amer. Cryst. Soc.*, **2**, 190 (1960).
120. W. J. Adams, H. B. Thompson, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4040 (1970).
121. J. Jacob, L. S. Bartell, Там же, **53**, 2333 (1970).
122. J. Jacob, L. S. Bartell, Там же, **53**, 2231 (1970).
123. E. W. Kaiser, J. S. Muentner, W. Klemperer, W. E. Falconer, Там же, **53**, 53 (1970).
124. N. Bartlett, S. Beaton, L. W. Reeves, E. J. Wells, *Canad. J. Chem.*, **42**, 2531 (1964).
125. H. H. Claasen, E. L. Gasher, H. Selig, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1803 (1968).
126. R. C. Lord, M. A. Lynch, Jr., W. C. Schumb, R. J. Slowinski, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 522 (1950).
127. H. H. Claasen, H. Selig, *J. Chem. Phys.*, **43**, 103 (1965).
128. *Noble Gas Compounds*, ed. H. H. Hyman, University of Chicago Press, Chicago, 1963.
129. J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S. A. Price, *Chem. Rev.*, **65**, 199 (1965).

130. H. H. Claassen, The Noble Gases, Raytheon Educ. Co., Boston, 1966.
131. D. S. Urch, J. Chem. Soc., 1964, 1442.
132. P. A. Argon, C. K. Johnson, H. A. Levy, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1, 145 (1965).
133. D. E. Smith, in Noble Gas Compounds, ed. H. H. Hyman, University of Chicago Press, Chicago, 1963, p. 93.
134. J. A. Ibers, Ann. Rev. Phys. Chem., 16, 373 (1965).
135. L. S. Bartell, R. M. Gavin, Jr., H. B. Thompson, C. L. Chernick, J. Chem. Phys., 43, 2547 (1965).
136. K. Hedberg, S. H. Peterson, R. R. Ryan, Там же, 44, 1726 (1966).
137. W. Harshbarger, R. K. Bohn, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., 89, 6466 (1967).
138. R. M. Gavin, Jr., L. S. Bartell, J. Chem. Phys., 48, 2460 (1968).
139. L. S. Bartell, R. M. Gavin, Jr., Там же, 48, 2466 (1968).
140. W. E. Falconer, A. Büchler, J. L. Stauffer, W. Klemperer, Там же, 48, 312 (1968).
141. L. S. Bernstein, K. Pitzer, Там же, 62, 2530 (1975).
142. B. Weinstock, E. E. Weaver, C. P. Knopp, Inorg. Chem., 5, 2189 (1966).
143. R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, Quart. Rev. (London), 11, 339 (1957).
144. Р. Гуллеци, Геометрия молекул, «Мир», М., 1975.
145. H. H. Claassen, G. L. Goodman, H. Kim, J. Chem. Phys., 56, 5042 (1972).
146. G. L. Goodman, Там же, 56, 5038 (1972).
147. S. Y. Wang, L. L. Lohr, Там же, 60, 3901 (1974).
148. S. Y. Wang, L. L. Lohr, Там же, 62, 2013 (1975).
149. L. S. Bartell, Там же, 46, 4530 (1967).
150. Y. Morino, H. Uehara, Там же, 45, 4533 (1966).
151. В. П. Спиридонов, Г. В. Романов, Ж. структ. химии, 8, 160 (1967).
152. F. A. Blankenship, R. L. Belford, J. Chem. Phys., 36, 633, 675 (1962).
153. E. L. Grubb, R. L. Belford, Там же, 39, 244 (1963).
154. F. Pennella, W. J. Taylor, J. Molec. Spectrosc., 11, 321 (1963).
155. R. B. Johannessen, J. Chem. Phys., 48, 5544 (1968).
156. C. J. Ballhausen, J. Heer, Там же, 43, 4304 (1965).
157. E. L. Grubb, F. A. Blankenship, R. L. Belford, J. Phys. Chem., 67, 1562 (1963).
158. C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, Acta Chem. Scand., 15, 775 (1961).
159. Physical Chemistry, An Advanced Treatise, v. 4, ed. D. Henderson, Acad. Press, N. Y.—London, 1970.
160. H. Uehara, J. Chem. Phys., 45, 4539 (1967).
161. D. G. Schmidling, J. Molec. Struct., 24, 1 (1975).
162. J. C. D. Brand, G. L. Goodman, B. Weinstock, J. Molec. Spectrosc., 38, 449 (1971).
163. A. Almenningen, O. Bastiansen, A. Haaland, J. Chem. Phys., 40, 3434 (1964).
164. A. H. Haaland, Acta Chem. Scand., 22, 3030 (1968).
165. С. П. Ионов, Г. В. Ионова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2836.
166. Ю. С. Ежов, С. М. Толмачев, В. П. Спиридонов, Н. Г. Рамбиди, Теплофизика высоких температур, 6, 68 (1968).
167. Ю. С. Ежов, С. М. Толмачев, Н. Г. Рамбиди, Ж. структ. химии, 13, 972 (1972).
168. Ю. С. Ежов, С. А. Комаров, Там же, 16, 662 (1974).
169. В. П. Спиридонов, Б. И. Лутошкин, Вестник Моск. ун-та, сер. хим., 1970, 509.
170. В. В. Угаров, Ю. С. Ежов, Н. Г. Рамбиди, Ж. структ. химии, 14, 548 (1973).
171. V. V. Ugarov, Yu. S. Ezhov, N. G. Rambidi, J. Molec. Struct., 25, 357 (1975).
172. В. П. Спиридонов, А. Н. Ходченков, П. А. Акишин, Вестник Моск. ун-та, сер. химия, 1965, 34.
173. Н. М. Роддатис, С. М. Толмачев, В. В. Угаров, Н. Г. Рамбиди, Ж. структ. химии, 15, 693 (1974).
174. С. М. Толмачев, Н. Г. Рамбиди, Там же, 12, 203 (1971); 13, 3 (1972).
175. А. Н. Ходченков, В. П. Спиридонов, П. А. Акишин, Там же, 6, 765 (1965).
176. P. Akishin, N. Rambidi, V. Spiridonov, in: The characterisation of high temperature vapors, ed. J. L. Margrave, Wiley, N. Y., 1967, chap. 14.
177. А. А. Ищенко, В. П. Спиридонов, Е. З. Засорин, Ж. структ. химии, 15, 300 (1974).
178. А. А. Ищенко, В. П. Спиридонов, Е. З. Засорин, Изв. ВУЗов СССР, химия и хим. технология, 17, 138 (1974).
179. В. П. Спиридонов, Е. В. Ерохин, Ж. неорг. химии, 14, 636 (1969).
180. В. П. Спиридонов, Е. В. Ерохин, Б. И. Лутошкин, Вестник Моск. ун-та, сер. химия, 1971, 296.
181. В. П. Спиридонов, Ю. А. Брезгин, М. И. Шахпаронов, Ж. структ. химии, 12, 1080 (1971); 13, 320 (1972).
182. В. П. Спиридонов, Е. В. Ерохин, Ю. А. Брезгин, Там же, 13, 321 (1972).
183. Н. Г. Рамбиди, Там же, 5, 179 (1964).
184. A. Büchler, E. P. Marrat, J. Chem. Phys., 39, 292 (1963).
185. K. S. Seshadri, L. A. Nimon, D. White, J. Molec. Spectrosc., 30, 128 (1969).
186. А. М. Шаповалов, В. Ф. Шевельков, А. А. Мальцев, Ж. структ. химии, 14, 560 (1973).
187. D. Smith, D. W. James, J. P. Devlin, J. Chem. Phys., 54, 4437 (1971).

188. А. М. Шаповалов, В. Ф. Шевельков, А. А. Мальцев, Вестн. Моск. ун-та, сер. химия, 1973, 151.
189. А. Н. Беляева, М. И. Дворкин, Л. Д. Щерба, Оптика и спектроскопия, 34, 585 (1971); 38, 308 (1975).
190. B. Bak, E. Clementi, R. N. Kortzeborn, J. Chem. Phys., 52, 764 (1970).
191. E. Clementi, H. Kistenmacher, H. Popkie, Там же, 58, 2460 (1973).
192. A. Dementiev, D. Kracht, Chem. Phys. Letters, 35, 243 (1975).
193. А. А. Ищенко, С. С. Будников, В. П. Спиридонов, И. Б. Берсукер, Теор. и экспер. химия, 11, 740 (1975).
194. N. G. Rambidi, J. Molec. Struct., 20, 77, 89 (1975).
195. D. Cubicciotti, High Temp. Sci., 2, 131 (1970).
196. D. G. Bourgin, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1929, № 15, 357.
197. S. Z. Roginsky, L. Rosenkevich, Z. Phys. Chem., 10B, 47 (1930).
198. R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. (A), 1933, 139, 466; 1935, 148, 245; 1937, 128, 158.
199. В. И. Гольданский, ДАН СССР, 124, 1261 (1959); 127, 1037 (1959).
200. В. И. Гольданский, Успехи химии, 44, 2121 (1975).
201. R. G. Pearson, Pure and Appl. Chem., 27, 145 (1971).

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
Химфак
