

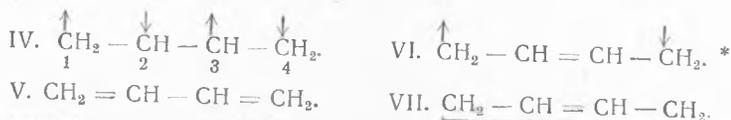
Принятие принципа альтернации спинов дает нам возможность построить спин-электронные формулы, совмещающие условно в одной схеме одновременно все неполярные (не ионные) структуры. Выводы из подобных формул производятся при помощи следующих правил взаимодействия:

(а) Каждые два атома в четном положении по отношению друг к другу (1,2; 1,4; 1,6 и т. д.) π -электронной цепи или цикла, имеющие противоположные спины, находятся в связи между собой.

(б) Связи между нечетными атомами (1,3; 1,5 и т. д.) π -электронной цепи невозможны (одинаково направленные спины!).

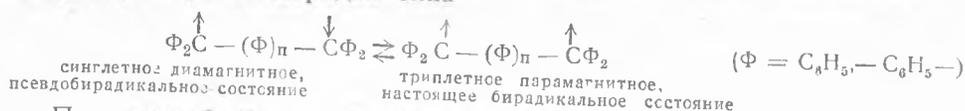
(в) π -связь между четными атомами π -электронной системы тем слабее, чем дальше отстоят атомы. Между атомами в более отдаленных положениях по отношению друг к другу (1,6; 1,8) непосредственная обменная связь практически невозможна.

Пример 1. Бутадиен IV



На основании правила (а) мы видим в формуле IV одновременное наличие связей 1,2 и 3,4 (структура V), наличие связей 2,3 и 1,4 (структура VI). Все эти связи, как показывает схема IV, сосуществуют одновременно. Далее, согласно правилу (в) мы видим в формуле IV, что связь 1,4 должна быть выражена слабее, чем связи 1,2; 2,3; 3,4, вследствие большей отдаленности π -электронов.

Для „структур с растянутой связью“ VII, XII более подходящими названиями представляются „предрадикальная“ или лучше „псевдобирадикальная“ VI, XIII. Подобно тому, как псевдокислоты могут переходить в настоящие кислоты, так псевдобирадикальные структуры при наличии определенных структурных и энергетических условий (возбуждение) ⁽¹¹⁾ способны переходить в настоящие бирадикалы, как, например, в углеводородах типа



Пример 2. Бензол. Формулы VIII, IX демонстрируют в одной схеме сосуществование всех пяти канонических структур резонанса, плоскую структуру и перпендикулярность к плоскости молекулы осей облаков π -электронов.



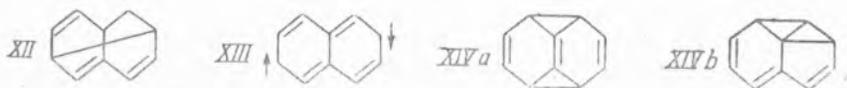
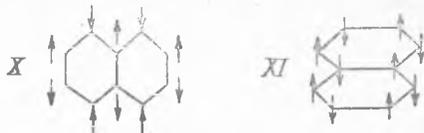
Согласно правилу (а), мы видим наличие одновременно всех связей для пяти структур резонанса: двух структур Кекуле (связи 1,2; 3,4; 5,6 и 2,3; 4,5; 6,1) и трех структур Дюэра (со связями 1,4; 2,5 и 3,6).

Непосредственно из формулы, согласно правилу (в), явствует, что дюэровские связи должны иметь меньший вес вследствие большей отдаленности взаимодействующих π -электронов и что главную роль в мезосостоянии бензола должны играть структуры Кекуле.

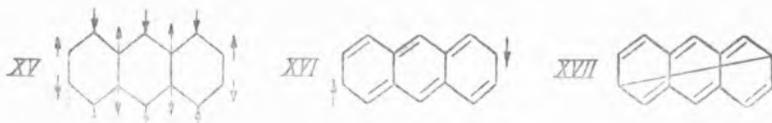
Пример 3. *m*-хиноидные структуры. В литературе обсуждаются *m*-хиноидные формулы со связями между нечетно стоящими С-атомами ⁽²⁻⁶⁾. Согласно правилу (б), такие структуры невозможны (параллельные спины в положении 1,3).

* Эту формулу мы встретили позже в книге Wheland ⁽³⁾, но она была выведена нами независимо еще в 1944 г.

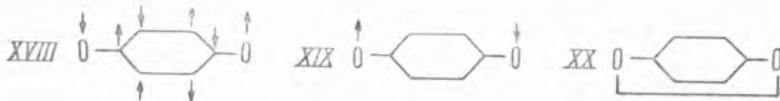
Пример 4. Нафталин. π -структурная формула нафталина X, XI содержит в себе все возможные неполярные структуры резонанса. Мы видим, например, в ней наличие не только структуры Эрленмейера — Гребе (связи 1,2; 3,4; 5,6; 7,8; 9,10) и „о-хиноидных“ структур, но и наличие структур с „растянутыми связями“ типа 2,6; 1,5 и т. д., выведенных Я. К. Сыркиным и М. Е. Дяткиной (5,9). Однако непосредственной связи здесь нет, и более подходящим нам представляется формулирование таких „псевдобирадикальных структур“ (с ничтожно малой в данном случае вероятностью перехода) при помощи спин-электронных формул XIII вместо XII *. „Структуры с перемычками“ (5, 9) (XIV) со связью между электронами с параллельными спинами невозможны.



Пример 5. Антрацен. XV включает в себе и структуру с мезосвязью 9,10. Неудовлетворительность формул с растянутыми связями (XVII) здесь особенно очевидна (ср. XVI, с весьма малым весом).

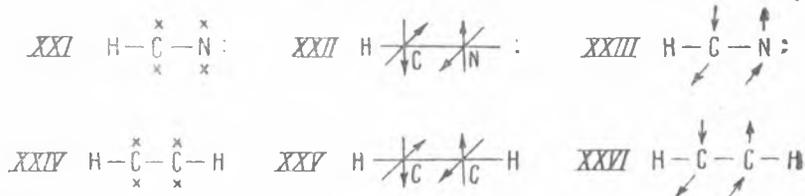


Пример 6. Хинон. Формула XVIII совмещает в себе обычную хинонную структуру и бензоидную структуру с псевдобирадикальным состоянием O-атомов (XIX вместо XX „с растянутой связью“).



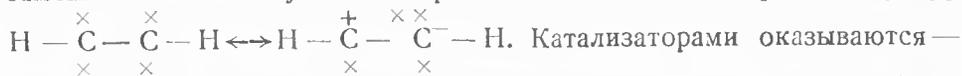
Примеры 7 и 8. Цианистоводородная кислота и ацетилен. Наличие в $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}:$ и $\text{HC}\equiv\text{CH}$ двух отдельных пар π -электронов может быть показано π -структурой XXI и XXIV (раздельное расположение пар π -электронов). Спин-электронные схемы XXII и XXV или, упрощенно, XXIII и XXVI наглядно показывают раздельное расположение двух π -связей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

В отличие от XXII, образование изоацетилена путем простой миграции протона $\text{HC}\equiv\text{CH} \rightleftharpoons \text{:C}=\text{CH}_2$ без перестройки π -электронной системы XXV невозможно вследствие отсутствия готового дублета



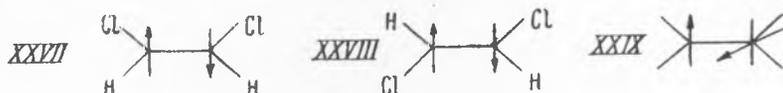
* Для полноты анализа мезостроения нафталина необходимо, однако, учитывать полярные структуры резонанса (10) вследствие наличия поляризующего фактора ($>\text{C} <$ по отношению к $=\text{CH}-$).

для принятия протона. Допущение образования изоацетилена для объяснения механизма реакции представляется более целесообразным заменить гипотезой участия в реакции ацетилена полярных структур



Катализаторами оказываются Hg, Cu, как раз атомы, являющиеся в комплексах акцепторами дублета полярной структуры.

Пример 9. Цис-транс-изомерия может быть наглядно представлена следующими схемами XXVII, XXVIII, XXIX (неустойчивое настоящее бирадикальное состояние).



Пример 10. Молекула кислорода. По известным сообщениям (парамагнетизм, спектроскопические данные) вместо $\text{O}=\text{O}$: была предложена формула с двумя трехэлектронными связями: $\text{O} \overset{\cdot\cdot}{\text{---}} \text{O} \overset{\cdot\cdot}{:}$. Возникновение такой структуры XXX может быть наглядно выведено при помощи спин-электронных формул XXXI (или XXXII), если допустить ацетиленоподобное расположение трехэлектронных связей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Оси некомпенсированных π -электронов находятся в разных плоскостях и поэтому не могут образовать связи.



Схемы, подобные IV, VIII, X, XV, не следует рассматривать как особые структуры резонанса. Они являются лишь условной записью в одной схеме совокупности всех возможных неполярных структур резонанса. При выводе подобных спин-электронных схем можно исходить из любой канонической структуры. Во всех случаях в результате разрыва π -связей получается одна и та же схема с одинаковым относительным распределением антипараллельных спинов.

Вследствие обмена электронов определенным атомам не могут быть приписаны электроны с определенными спинами (2). В принципе альтернации допускается лишь закрепление относительного распределения спинов в неполярных структурах.

Московский городской педагогический институт им. В. П. Потемкина

Поступило 17 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Измаильский, Тр. 4-го совещ. анилино-крас. химии и техники, 14 X 1939, изд. АН СССР, 41 (1940); ЖРХО, 47, 100 (1915). ² E. Hückel, Z. Elektr., 43, 752, 827 (1937). ³ G. Wheland, Theory of Resonance, N. Y., 1945, pp. 14, 173. ⁴ N. Sidgwick — T. Taylor — W. Baker, Chemistry of Nitrogen, Oxford, 1937, pp. 69, 74, 267. ⁵ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946, стр. 107; Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина и А. А. Жуховицкий, Усп. хим., 10, 40, 143 (1941). ⁶ L. Brooker, Resonance and Org. Chemistry, Frontiers in Chemistry, 3, 75 (1945). ⁷ L. Pauling, Nature of Chemical Bond, 1944, p. 273; J. Am. Chem. Soc., 53, 3225 (1931). ⁸ В. А. Измаильский и А. М. Симонов, ЖОХ, 16, 1663 (1946). ⁹ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, ЖОХ, 11, 626 (1941); Acta physicochim. URSS, 14, № 1, 112 (1941). ¹⁰ В. А. Измаильский, ДАН, 29, № 2 (1940). ¹¹ М. Е. Дяткина и Я. К. Сыркин, Усп. хим., 16, 29 (1947).