

---

Я. Г. ДОРФМАН

СОВРЕМЕННЫЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
ФИЗИКИ

*Серия выпускается под общим руководством  
редакционной коллегии журнала  
«Успехи физических наук»*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1961

ДИАМАГНЕТИЗМ  
И  
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1961

## АННОТАЦИЯ

Книга посвящена магнетохимии диамагнитных веществ. Дается критический обзор существующих методов изучения строения диамагнитных веществ на основе данных о магнитной восприимчивости. Предлагается новый метод анализа опытных данных, который применяется к изучению строения различных типов химической связи в молекулах и кристаллах.

Книга рассчитана на научных работников, аспирантов и студентов старших курсов вузов — физиков и химиков.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	7
Глава I. Основы теории диамагнетизма . . . . .	9
§ 1. Диамагнетизм атомов . . . . .	9
§ 2. Диамагнетизм многоатомных систем . . . . .	12
§ 3. Магнитные свойства и вращательные микроволновые спектры диамагнитных молекул . . . . .	28
Глава II. Магнетохимия как метод исследования строения химических связей . . . . .	34
§ 1. Схема магнетохимии Паскаля . . . . .	34
§ 2. Новый метод магнетохимического исследования диамагнитных веществ . . . . .	42
Глава III. Магнитные свойства и строение ионной связи в молекулах и кристаллах . . . . .	62
§ 1. Общие особенности ионных связей . . . . .	62
§ 2. Соединения, состоящие из простых ионов . . . . .	66
§ 3. Соединения, содержащие молекулярные ионы . . . . .	85
§ 4. Общие выводы . . . . .	91
Глава IV. Магнитные свойства и строение ковалентной ординарной связи в молекулах и кристаллах . . . . .	92
§ 1. Основные особенности ординарной ковалентной связи . . . . .	92
§ 2. Молекула водорода и некоторые простейшие молекулы . . . . .	96
§ 3. Предельные углеводороды . . . . .	102
§ 4. Простые предельные спирты и эфиры . . . . .	113
§ 5. Амины . . . . .	117
§ 6. Металлалкилы . . . . .	119
§ 7. Галоидные производные предельных углеводородов . . . . .	126
§ 8. Атомные кристаллы . . . . .	131
§ 9. Общие выводы . . . . .	133



Глава V. Магнитные свойства и строение кратных ковалентных связей в молекулах . . . . .	135
§ 1. Основные особенности кратных связей . . . . .	135
§ 2. Связи C=C и C≡C . . . . .	139
§ 3. Связи C=O, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ , $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ и подобные им . . . . .	152
§ 4. Связи N=O и $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ . . . . .	165
§ 5. Связи C≡N и C=N . . . . .	169
§ 6. Связи S=O . . . . .	172
§ 7. Общие выводы . . . . .	174
Глава VI. Магнитные свойства и строение ароматической связи . . . . .	176
§ 1. Общие характеристики ароматической связи . . . . .	176
§ 2. Ароматические связи в бензоле и многоядерных углеводородах . . . . .	178
§ 3. Производные бензола . . . . .	184
§ 4. Производные бифенила . . . . .	196
§ 5. Гетероциклические соединения . . . . .	200
§ 6. Общие выводы . . . . .	203
Глава VII. Некоторые выводы и применения . . . . .	207
§ 1. Восприимчивости ковалентных связей . . . . .	207
§ 2. Применение нового магнетохимического метода к явлениям магнитного резонанса . . . . .	209
Приложение . . . . .	222
Литература . . . . .	228

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Огромное большинство тел, миллионы известных нам как органических, так и неорганических веществ обнаруживают диамагнитные свойства. Лишь в сравнительно небольшой горсточке веществ диамагнетизм, присущий всей природе, перекрывается парамагнетизмом, ферромагнетизмом или антиферромагнетизмом. Это преобладание диамагнетизма объясняется тем, что ненарушенная химическая связь характеризуется, как правило, взаимной компенсацией электронных спинов.

Казалось бы, изучение диамагнетизма должно пролить яркий свет на характерные особенности строения химических связей. В этом заключается, по нашему мнению, основная задача магнетохимии на данном историческом этапе. Однако до сих пор изучение магнитных свойств диамагнитных веществ не позволяло делать почти никаких других выводов, кроме чисто технической проверки структурных формул.

Не существовало метода, который позволил бы применять опытные данные о диамагнетизме для углубленного проникновения в химическое строение вещества. Главной причиной такого положения в магнетохимии диамагнитных веществ являлось полувековое засилие устарелых представлений, фактически оторванных от современной физической теории.

Настоящая монография посвящена большей частью разработанному нами новому методу магнетохимического исследования диамагнитных веществ и его практическим применениям. Вначале излагается вкратце современная теория диамагнетизма. Затем рассматривается магнетохимия как метод исследования строения и природы химических связей. В этой связи подробно анализируется общеизвестная эмпирическая аддитивная схема Паскаля. Ставится вопрос о необходимости разработки более совершенного метода, базирующегося на представлениях современной физики. Подробно излагаются основы предлагаемого нами нового приближенного метода,

сочетающего использование как измеренной на опыте магнитной восприимчивости, так и поляризуемости (или рефракции). На многочисленных примерах сопоставляются результаты этого метода с данными более строгих расчетов, а также с экспериментом, и дискутируется правомерность нового метода, области и границы его применения.

Далее, новый метод магнетохимического исследования применяется нами для анализа имеющегося опытного материала о магнитной восприимчивости диамагнитных веществ с самыми разнообразными видами химической связи. Наконец, суммируются некоторые результаты этого исследования, и на примере их приложения к анализу данных ядерного резонанса иллюстрируются возможности нового магнетохимического метода в решении более глубоких вопросов химической физики.

Мы полностью отдаем себе отчет в том, что содержание этой книги представляет лишь первый шаг на намеченном пути, но мы не считали полезным ждать с опубликованием этой книги до тех пор, покуда будут решены все еще невыясненные вопросы, требующие, прежде всего, постановки длительных экспериментальных исследований.

Настоящая монография не претендует на роль исчерпывающей книги по проблеме диамагнетизма.

Основным нашим намерением является сдвинуть с мертвой точки магнетохимию диамагнитных веществ, показать некоторые новые, пока еще несовершенные, но многообещающие пути анализа опытных данных магнитных исследований. Учитывая, что данная книга не является учебником, мы не считаем необходимым избегать спорных высказываний. Мы надеемся, что читатель оценит наше стремление привлечь внимание специалистов к некоторым вопросам.

В заключение хотелось бы выразить нашу искреннюю признательность прежде всего доц. Т. К. Ребане за обстоятельную дискуссию изложенных здесь вопросов, просмотр рукописи и ряд ценных критических замечаний и указаний, а также проф. М. В. Волькенштейну за просмотр рукописи и полезную критику, проф. А. Г. Самойловичу и доц. Л. Л. Коренблиту за дискуссии и полезные указания, а также многим другим товарищам, к которым мы обращались в процессе подготовки книги.

## ГЛАВА I

### ОСНОВЫ ТЕОРИИ ДИАМАГНЕТИЗМА

#### § 1. Диамагнетизм атомов

Для того чтобы заранее исключить влияние ориентационного парамагнетизма, вызванного собственным магнитным моментом атома или молекулы, мы рассмотрим частицы, заведомо лишенные как спинового, так и орбитального магнитного момента.

Действие магнитного поля на атом в  $^1S_0$ -состоянии описывается теоремой Лармора [1]. Теорема Лармора утверждает, что в присутствии магнитного поля  $H$  угловые скорости всех электронов изменяются на одну и ту же величину. Пусть в атоме имеется  $n$  электронов. Будем описывать их движение в цилиндрической системе координат, начало которой  $O$  находится в ядре, а ось  $z$  совпадает с направлением поля  $H$ . Движение каждого электрона характеризуется координатами  $\rho$ ,  $z$ ,  $\varphi$  (рис. 1).

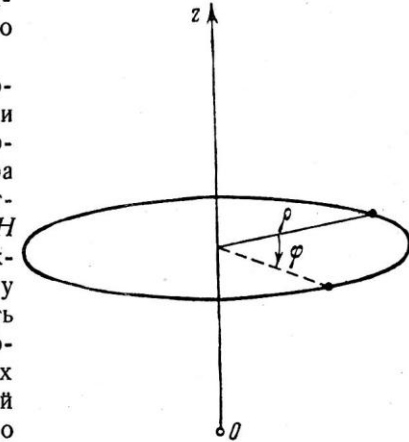


Рис. 1. К теореме Лармора.

Итак, угловые скорости  $\Omega_i$  электронов, существовавшие до включения поля  $H$ , изменяются после включения поля в первом приближении на одну и ту же величину

$$\omega_i = -\frac{eH}{2mc}. \quad (1)$$

Знак минус означает, что вектор угловой скорости  $\omega$  направлен параллельно полю  $H$ ,  $m$  и  $c$  соответственно масса покоя электрона и скорость света в вакууме,  $e$  — заряд электрона. Таким образом, в новой системе координат, вращающейся по отношению к первоначальной покоящейся системе с постоянной угловой скоростью  $\omega$  вокруг оси  $z$ , все движения электронов атома остаются такими же, какими они были при  $H=0$ . Иными словами, вся совокупность электронов атома прецессирует как целое вокруг направления поля  $H$  с постоянной угловой скоростью  $\omega = -\frac{eH}{2mc}$ .

Необходимо подчеркнуть, что теорема Лармора справедлива при следующих условиях: 1) если эффекты, пропорциональные  $H^2$  и более высоким степеням  $H$ , пренебрежимо малы и 2) если ядро атома можно считать покоящимся. Теорема Лармора вытекает непосредственно из двух обстоятельств. Во-первых, из того, что потенциальная энергия электронов атома, зависящая от их координат, очевидно, не изменяется при согласованном вращении всех электронов вокруг оси, проходящей через ядро. Во-вторых, на каждый электрон в поле  $H$  действует лоренцова сила  $F_{Li} = \frac{e}{c} [\mathbf{v}_{0i} H]$ , где  $\mathbf{v}_{0i}$  — скорость электрона в покоящейся системе координат. Лоренцова сила численно равна, но противоположна по знаку кориолисовой силе, действующей на электроны в системе, вращающейся с постоянной угловой скоростью  $\omega = -\frac{eH}{2mc}$ .

В самом деле, во вращающейся системе координат на каждый электрон действует кориолисова сила  $F_{Ki} = 2m [\mathbf{v}_i \omega]$ . Если скорость электрона во вращающейся системе равна  $\mathbf{v}_i$ , то  $\mathbf{v}_{0i} = \mathbf{v}_i - \omega \rho_i$ .

Пренебрегая членами, пропорциональными  $H^2$ , можно написать  $F_{Ki} = 2m [\mathbf{v}_{0i} \omega]$ . Подставляя сюда значение  $\omega$ , мы получаем

$$F_{Ki} = -\frac{e}{c} [\mathbf{v}_{0i} H].$$

Таким образом, найденная нами кориолисова сила равна с обратным знаком лоренцовой силе. Это просто означает, что прецессия атома вокруг оси  $z$  вызвана не чем иным, как лоренцовой силой, действующей на движущиеся в атоме электроны.

Если обозначить через  $\varphi_i(t)$  угловую скорость движения  $i$ -го электрона вокруг оси  $z$  в отсутствие поля, то его момент количества движения  $j_i = m\rho_i^2 \varphi_i(t)$ . Момент количества движения всех электронов атома

$$J = \sum m\rho_i^2 \varphi_i(t).$$

Поскольку моменту количества движения  $J$  отвечает магнитный момент  $\mu = \frac{e}{2mc} J$ , то суммарному моменту количества движения атома  $J$  должен отвечать магнитный момент  $M_0 = \frac{e}{2mc} J$ . Как мы видели, в магнитном поле  $H$  угловые скорости движения электронов вокруг оси  $z$  становятся равными  $\varphi_i(t) = \frac{eH}{2mc}$ , а магнитный момент

$$M_H = M_0 - \frac{e}{2c} \sum \rho_i^2 \frac{eH}{2mc}. \quad (2)$$

Но, как было указано в самом начале, мы ограничиваемся рассмотрением атомов, у которых  $M_0 = 0$ , т. е. собственный электронный магнитный момент в нормальном состоянии отсутствует. Следовательно, в присутствии поля  $H$  атом приобретает магнитный момент

$$\rho_H = \frac{e^2 H}{4mc^2} \sum \rho_i^2. \quad (3)$$

Магнитная восприимчивость одного моля атомов

$$\chi = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \overline{\sum \rho_i^2}, \quad (4)$$

где  $N$  — число Авогадро\*). Черта над суммой означает, что берется средняя по времени  $\overline{\sum \rho_i^2}$  по всем возможным ориентациям атома в его нормальном состоянии. Если расстояние  $i$ -го электрона от ядра атома  $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$ , то в отсутствие поля, когда все направления равноправны и равновероятны,

$$\overline{x_i^2} = \overline{y_i^2} = \overline{z_i^2} = \frac{\overline{r_i^2}}{3}.$$

\*) Молярная восприимчивость  $\chi$  имеет размерность  $см^3/моль$ .

С другой стороны,  $\bar{\rho}_i^2 = \bar{x}_i^2 + \bar{y}_i^2$ , значит,  $\bar{\rho}_i^2 = \frac{2}{3} \bar{r}_i^2$ . Подставляя это значение  $\bar{\rho}^2$  в (4), получаем [2]

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum \bar{r}_i^2. \quad (5)$$

Необходимо еще раз подчеркнуть, что эта формула применима исключительно к тем системам, к которым применима теорема Лармора, а именно к системам, обладающим либо шаровой симметрией, либо осевой симметрией относительно оси, точно совпадающей с направлением поля  $H$ . Этим условиям удовлетворяют прежде всего атомы и отдельные сферически симметричные электронные облака в молекулах (о которых речь будет ниже).

## § 2. ДИАМАГНЕТИЗМ МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим магнитные свойства многоатомной системы, электронный магнитный момент которой  $M_z$  в нормальном состоянии и при отсутствии внешнего магнитного поля  $H$  равен нулю. Магнитная восприимчивость данной системы представляет собою тензор. Средняя по направлениям восприимчивость (молярная)  $\chi$  численно равна следу

$$\chi = \frac{1}{3} (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}), \quad (6)$$

где  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{yy}$ ,  $\chi_{zz}$  — главные восприимчивости системы. При этом величина  $\Delta$ , именуемая «диамагнитной анизотропией» системы, определяется выражением:

$$2\Delta^2 \chi = (\chi_{xx} - \chi_{yy})^2 + (\chi_{xx} - \chi_{zz})^2 + (\chi_{yy} - \chi_{zz})^2. \quad (7)$$

Рассматривая квантовомеханически, методом теории возмущений магнитную восприимчивость многоатомных систем, лишенных собственного постоянного электронного магнитного момента, Фан-Флек [3] получил следующее выражение:

$$\chi_{uv} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_i \left[ (k | r_i^2 \delta_{uv} - u_i v_i | k) + \right. \\ \left. + 2N \sum_{l \neq k} \frac{\left( l \left| \sum_i \frac{e_i}{2m_i c} M_{iu} \right| k \right) \left( k \left| \sum_i \frac{e_i}{2m_i c} M_{iv} \right| l \right)}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} \right], \quad (8)$$

где  $u$  и  $v$  соответствуют координатам  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Здесь для любого оператора  $P$  имеет место соотношение

$$(k | P | l) = \int \psi_k^{(0)*} P \psi_l^{(0)} d\tau, \quad (9)$$

где  $\psi^{(0)}$  — невозмущенные волновые функции системы. Разность  $E_l^{(0)} - E_k^{(0)}$  есть разность энергий между нормальным ( $k$ ) и соответствующими возбужденными ( $l$ ) состояниями невозмущенной молекулы. Средняя (по направлениям) восприимчивость  $\chi$  равна следу тензора восприимчивостей, т. е.

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i (k | r_i^2 | k) + \frac{2}{3} N \sum_{l \neq k} \frac{\left| \left( k \left| \sum_i \frac{e_i}{2m_i c} M_i \right| l \right) \right|^2}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (10)$$

Здесь первый член соответствует ларморовой прецессии электронных облаков молекулы и определяет «чистый» диамагнетизм молекулы. Второй член (8) и (10) характеризует квантовомеханический эффект виртуальной деформации электронных облаков, возникающей в молекуле под влиянием внешнего магнитного поля. Величина  $\left( k \left| \sum_i \frac{e_i}{2m_i c} M_i \right| l \right)$  есть

так называемый недиагональный матричный элемент оператора магнитного момента (в направлении поля  $H$ ), связывающий основное состояние  $k$  с возбужденным состоянием  $l$ .

Выражения (9) и (10) выведены Фан-Флеком по методу теории возмущений с учетом того, что в поле  $H$  деформируются все волновые функции, как функция основного состояния  $\psi_k^{(0)}$ , так и функции возбужденных состояний  $\psi_l^{(0)}$ . Таким образом, в присутствии поля  $H$  волновая функция основного состояния  $\psi_k^{(0)}$  переходит в  $\psi'_k$ , где

$$\psi'_k = \psi_k^{(0)} + \sum_{l \neq k} \frac{H(l | M_z | k)}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_l^{(0)}. \quad (11)$$

функция возбужденного  $l$ -го состояния

$$\psi'_l = \psi_l^{(0)} + \sum_{k \neq l} \frac{H(k | M_z | l)}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}. \quad (12)$$

Расчет восприимчивости по (8) или (10) предполагает, что нам известны все волновые функции  $\psi_k^{(0)}$ ,  $\psi_l^{(0)}$ , ... и собственные значения рассматриваемой системы в отсутствие возмущающего поля  $H$ . Поскольку этим знанием мы практически не обладаем почти никогда, то мало-мальски точный расчет второго члена выражений (8) и (10) оказывается обычно исключенным. В силу этого обстоятельства многие авторы попросту игнорировали второй член. Разумеется, такой метод способен привести лишь к грубейшим ошибкам, в чем мы сможем вскоре убедиться.

Единственный вид молекул, для которых волновые функции нам в настоящее время в некоторой мере известны, это двухатомные молекулы.

Однако восприимчивость молекул может быть рассчитана в квантовой механике не только методом теории возмущений, но и так называемым вариационным методом, впервые примененным для этой цели в 1935 г. Гансом и Мровкой [4], затем независимо Тийё в 1957 г. [5].

В этом методе предполагается, что нам известна только функция основного состояния  $\psi_0$  в отсутствие поля  $H$ . При наличии поля эта функция превращается в

$$\psi' = \psi_0(1 + qH) = \psi_0(1 + q_x H_x + q_y H_y + q_z H_z).$$

Значения коэффициентов  $q_x$ ,  $q_y$ ,  $q_z$  определяются посредством вариационного метода при условии, что энергия молекулы в поле  $H$  имеет минимум. Степень приближения определяется видом функций  $q(x, y, z)$ . Ганс и Мровка [4], а также Тийё [5] приняли для  $q$  весьма упрощенный вид:  $q = a(u, v)$ . Таким образом, для компонент тензора восприимчивости Тийё получает выражение

$$\chi_{uv} = -\frac{e^2}{4mc^2} \sum_i (\psi_0 | r_i^{2\delta} uv - u_i v_i | \psi_0) + \frac{h^2}{4\pi^2 m} (\psi_0 | \text{grad } q_u \text{ grad } q_v | \psi_0). \quad (13)$$

Дальнейшее вычисление осуществляется путем представления электронной оболочки молекулы как совокупности, с одной стороны, некоторого числа связей, из которых каждая осуществляется одной парой электронов, и, с другой стороны, электронов, спаренных на внутренних оболочках атомов.

Характерной особенностью всех квантовомеханических формул для восприимчивости  $\chi$  молекул, лишенных собственного электронного магнитного момента, является наличие двух членов — первого чисто диамагнитного  $\chi_d$ , выражающего ланжевеновский диамагнетизм, и второго  $\chi_p$ , имеющего обратный знак, а потому именуемого парамагнитным. Формулы (9) и (10) означают, что в молекулах из-за отклонения симметрии электронного облака от осевой ларморова прецессия затруднена. Второй член по своему воздействию на восприимчивость эквивалентен некоему парамагнетизму, который не зависит от температуры и не связан с ориентацией собственных электронных моментов (собственный электронный момент рассматриваемых молекул по условию равен нулю). Этот «парамагнетизм» мы называем *фанфлековским* или *поляризационным* парамагнетизмом.

Фан-флекс показал, что для электронных облаков, обладающих сферической симметрией, или осевой симметрией относительно поля  $H$ , парамагнитный член  $\chi_p$  равен нулю. Таким образом, оказывается, что парамагнитный член связан с асимметрией электронной плотности. Выражая

$$\chi = \chi_d + \chi_p,$$

мы приходим к выводу, что  $\chi_d$  зависит от усредненных габаритов электронного облака, между тем как  $\chi_p$  зависит от характера его симметрии.

Ганс и Мровка [4] впервые показали, что магнитная восприимчивость многоатомных анизотропных систем приближенно может быть представлена в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{xx} &= -\frac{Ne^2}{4mc^2} k \left[ \bar{y}^2 + \bar{z}^2 - \frac{(\bar{y}^2 - \bar{z}^2)^2}{\bar{y}^2 + \bar{z}^2} \right], \\ \chi_{yy} &= -\frac{Ne^2}{4mc^2} k \left[ \bar{z}^2 + \bar{x}^2 - \frac{(\bar{z}^2 - \bar{x}^2)^2}{\bar{z}^2 + \bar{x}^2} \right], \\ \chi_{zz} &= -\frac{Ne^2}{4mc^2} k \left[ \bar{x}^2 + \bar{y}^2 - \frac{(\bar{x}^2 - \bar{y}^2)^2}{\bar{x}^2 + \bar{y}^2} \right], \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

где

$$\bar{x}^2 = \frac{1}{k} \sum_1^k x_k^2; \quad \bar{y}^2 = \frac{1}{k} \sum_1^k y_k^2; \quad \bar{z}^2 = \frac{1}{k} \sum_1^k z_k^2.$$



причем  $k$  — полное число электронов в системе (молекуле), а  $x, y, z$  — их расстояния до оси прецессии. Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} \chi_{d_{xx}} &= -\frac{Ne^2}{4mc^2} k [\bar{y}^2 + \bar{z}^2], \\ \chi_{d_{yy}} &= -\frac{Ne^2}{4mc^2} k [\bar{z}^2 + \bar{x}^2], \\ \chi_{d_{zz}} &= -\frac{Ne^2}{4mc^2} k [\bar{x}^2 + \bar{y}^2]. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

и

$$\left. \begin{aligned} \chi_{p_{xx}} &= \frac{Ne^2}{4mc^2} \frac{(\bar{y}^2 - \bar{z}^2)^2}{\bar{y}^2 + \bar{z}^2}, \\ \chi_{p_{yy}} &= \frac{Ne^2}{4mc^2} \frac{(\bar{z}^2 - \bar{x}^2)^2}{\bar{z}^2 + \bar{x}^2}, \\ \chi_{p_{zz}} &= \frac{Ne^2}{4mc^2} \frac{(\bar{x}^2 - \bar{y}^2)^2}{\bar{x}^2 + \bar{y}^2}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Соотношения (16) позволяют выразить  $\chi_{p_{xx}}$ ,  $\chi_{p_{yy}}$  и  $\chi_{p_{zz}}$  через соответствующие компоненты диамагнитной восприимчивости  $\chi_{d_{xx}}$ ,  $\chi_{d_{yy}}$ ,  $\chi_{d_{zz}}$ :

$$\left. \begin{aligned} \chi_{p_{xx}} &= \frac{(\chi_{d_{zz}} - \chi_{d_{yy}})^2}{\chi_{d_{xx}}}, \\ \chi_{p_{yy}} &= \frac{(\chi_{d_{xx}} - \chi_{d_{zz}})^2}{\chi_{d_{yy}}}, \\ \chi_{p_{zz}} &= \frac{(\chi_{d_{yy}} - \chi_{d_{xx}})^2}{\chi_{d_{zz}}}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Из-за предположений, сделанных при выводе, формулы (17) применимы только в случае небольших отклонений от сферической симметрии. Соотношения (17) наглядно показывают, что фанфлековский парамагнетизм является прямым следствием анизотропии ланжевеновского диамагнетизма. Эта анизотропия характеризуется разностями

$$\begin{aligned} \Delta\chi_{d_{zy}} &= (\chi_{d_{zz}} - \chi_{d_{yy}}); & \Delta\chi_{d_{xz}} &= (\chi_{d_{xx}} - \chi_{d_{zz}}); \\ \Delta\chi_{d_{yx}} &= (\chi_{d_{yy}} - \chi_{d_{xx}}). \end{aligned}$$

Соотношения (17) показывают, что именно отклонение электронной плотности системы от шаровой симметрии приводит к появлению парамагнетизма Фан-Флека.

Средняя (по направлениям) ланжевеновская диамагнитная восприимчивость равна, очевидно,

$$\bar{\chi}_d = -\frac{Ne^2}{6mc^2} k [\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2]. \quad (18)$$

а фанфлековская средняя восприимчивость

$$\bar{\chi}_p = \frac{1}{3} \left[ \frac{(\Delta\chi_{d_{zy}})^2}{\chi_{d_{xx}}} + \frac{(\Delta\chi_{d_{xz}})^2}{\chi_{d_{yy}}} + \frac{(\Delta\chi_{d_{yx}})^2}{\chi_{d_{zz}}} \right]. \quad (19)$$

Уравнение (19) значительно упрощается, если данная система обладает осевой симметрией. Допустим, например, что ось  $z$  является осью симметрии системы. В таком случае  $\chi_{d_{yy}} = \chi_{d_{xx}}$ ;  $\Delta\chi_{d_{yx}} = 0$ , т. е.  $\chi_{p_{zz}} = 0$  и  $\Delta\chi_{d_{zy}} = \Delta\chi_{d_{xz}} = \Delta\chi_d$ , так что, если обозначить  $\chi_{d_{xx}} = \chi_{d_{yy}} = \chi_{d_{\perp}}$ , а  $\chi_{d_{zz}} = \chi_{d_{\parallel}}$ , то

$$\bar{\chi}_p = \frac{2}{3} \frac{(\Delta\chi_d)^2}{\chi_{d_{\perp}}}. \quad (20)$$

С другой стороны, в этом случае

$$\bar{\chi}_d = \frac{1}{3} (2\chi_{d_{\perp}} + \chi_{d_{\parallel}}). \quad (21)$$

Приближенно можно принять в выражении (20), что

$$\chi_{d_{\perp}} \cong \bar{\chi}_d, \quad (22)$$

так как по предположению отклонения от сферической симметрии малы, т. е.  $|\bar{\chi}_p| \ll |\bar{\chi}_d|$ . И тогда уравнение (20) может быть заменено приближенным соотношением

$$\bar{\chi}_p \cong \frac{2}{3} \frac{(\Delta\chi_d)^2}{\bar{\chi}_d}. \quad (23)$$

Характерной особенностью  $\chi_d$  и  $\chi_p$  является их одинаковая независимость от температуры (при не слишком высоких температурах).

Таблица I  
 Восприимчивости пар электронов в связях C—H и C—C  
 (Тийё [5])

Гибридизация атома C	$-\chi_{dzz} \cdot 10^6$	$-\chi_{dz} \cdot 10^6$	$-\chi_{dy} \cdot 10^6$	$-\chi_{p_{yy}} \cdot 10^6$	$-\chi_{yy} \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\Delta = (\chi_{yy} - \chi_{xx}) \times 10^6$	
C—H связи	Тетраэдрическая . . . . .	2,77—4,07	2,51—4,68	4,55—6,07	0,03—1,80	4,32—4,50	4,02—4,35	0,24—1,50
	Тригональная . . . . .	3,41—3,98	2,27—2,37	3,97—4,26	0,02—0,08	3,90—4,24	3,74—4,16	0,26—0,48
	Диагональная . . . . .	3,71—4,27	1,37—1,41	3,22—3,54	0,07—0,15	3,15—3,40	3,33—3,69	—0,56—0,87
C—C связи	Тетраэдрическо-тетраэдрическая . . . . .	2,29—3,51	2,11—3,71	3,86—4,86	0,03—1,36	3,50—3,83	3,10—3,73	—0,32—1,21
	Тригонально-тригональная . . . . .	2,04—3,54	1,36—2,45	3,13—3,47	0,05—0,59	2,88—3,08	2,60—3,23	—0,84—+0,46
	Диагонально-диагональная . . . . .	1,81—4,35	1,63—2,53	3,43—3,81	0,08—0,77	2,66—3,73	2,38—3,94	—0,85—+0,62
	Тетраэдрическо-тригональная . . . . .	2,24	3,56	4,68	1,28	3,40	3,01	—1,16
	Тетраэдрическо-диагональная . . . . .	2,07	4,18	5,22	1,90	3,32	2,91	—1,25

Как впервые отметил Фан-Флек [3], если  $|\chi_p| > |\chi_d|$ , то мы имеем парамагнетизм, независимый от температуры\*). Такого рода парамагнетизм наблюдается у ряда веществ, содержащих атомы переходных элементов, у которых при учете  $\psi$ -функций возбужденных состояний необходимо принимать во внимание виртуальные переходы на незаполненные  $d$ - или  $f$ -уровни. Мы этих веществ вообще рассматривать не будем, т. е. мы ограничиваемся случаями, когда  $|\chi_p| < |\chi_d|$ .

Воспользовавшись вышеприведенными формулами, Тийё, как уже указывалось, численно рассчитал соответствующие значения компонент тензора восприимчивости пар электронов для различных связей (C—H, C—C, C=C, C≡C и т. д.). При расчете использовались волновые функции слэтеровского типа. Как известно, параметры этих функций рассчитывались различными авторами (Слэтер [6], Коулсон [7], Крэг [8] и др.). Применение различных параметров приводит Тийё к результатам для восприимчивостей, отличающимся друг от друга примерно на 10%, как это можно видеть из табл. I.

Как и следовало заранее ожидать из теоретических соображений, наиболее сильно колеблются значения компонент фанфлековской парамагнитной восприимчивости  $\chi_p$  и значения анизотропии  $\Delta$ . Однако одни значения расчетных параметров нельзя предпочесть другим, ибо методы расчетов Слэтера, Коулсона, Крэга и др. почти равноценны. Так обстоит дело с  $\sigma$ -связями C—C, C—H и т. п.

Как можно видеть из табл. IV, вычисленные с помощью данных табл. I восприимчивости соединений, не содержащих кратных связей, близки к экспериментальным. Тийё отмечает, что, согласно этим данным, параметры Коулсона лучше всего согласуются с опытом. Попытки Тийё вычислить тем же способом восприимчивости  $\pi$ -связей (см. табл. II, способ расчета I) привели к явно завышенным значениям восприимчивости. Так, например, для тетраметилэтилена  $C_6H_{12}$  получено было из расчета от  $-69,34$  до  $-72,92 \cdot 10^{-6}$ , между тем как на опыте измерено  $-65,90 \cdot 10^{-6}$ ; для пропена из расчета получено было от  $-34,90 \cdot 10^{-6}$  до  $-37,79 \cdot 10^{-6}$ , между тем как измерено от  $-30,7$  до  $31,5 \cdot 10^{-6}$ .

\*) В этом случае формула (23), разумеется, вообще неприменима.

Таблица II

Восприимчивость пар электронов в  $\pi$ -связях C=C и C $\equiv$ C (Тийё [5])

	$-\chi_{d_x} \cdot 10^6$	$-\chi_{d_y} \cdot 10^6$	$-\chi_{d_z} \cdot 10^6$	$-\chi_{d_{xx}} \cdot 10^6$	$-\chi_{d_{yy}} \cdot 10^6$	$-\chi_{d_{zz}} \cdot 10^6$	$\chi_{p_{xx}} \cdot 10^6$	$\chi_{p_{yy}} \cdot 10^6$	$\chi_{p_{zz}} \cdot 10^6$	
$\pi$ -связь <chem>C=C</chem>	Способ расчета I	4,25—4,32	—	5,57—5,53	6,91—7,97	9,33—10,85	4,85—5,76	2,53—3,55	0,21—0,46	1,21—1,44
	Способ расчета II	0,92—0,93	1,21—1,44	5,70—6,53	6,91—7,97	6,62—7,47	2,13—2,37	2,91—3,25	3,45—4,20	0,04—0,11
$\pi$ -связь <chem>C#C</chem>	Способ расчета II	1,09—1,38	1,39—1,44	4,97—5,79	6,35—7,23	6,05—7,17	5,55—5,76	2,02—2,63	2,48—2,71	—

	$-\chi_{xx} \cdot 10^6$	$-\chi_{yy} \cdot 10^6$	$-\chi_{zz} \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	
$\pi$ -связь <chem>C=C</chem>	Способ расчета I	4,00—4,60	8,88—10,40	3,63—4,32	5,50—6,38
	Способ расчета II	4,00—4,72	3,15—3,27	2,09—2,27	3,08—3,42
$\pi$ -связь <chem>C#C</chem>	Способ расчета II	4,34—4,60	3,57—4,46	5,55—5,76	4,49—4,94

Имея в виду, что расхождение это обусловлено вычисленным по способу I значением восприимчивости  $\pi$ -связей, Тийё применил для расчета этих связей способ II. Этот способ состоит в том, что восприимчивость вычисляется только для одной половины полупространства (по одну сторону узловой плоскости волновой функции  $\pi$ -связи), а затем результат удваивается. Иными словами, в способе II молекулярная  $\pi$ -связь механически заменяется двумя изолированными атомными связями. Тийё получает при этом меньшие значения восприимчивостей, что позволяет ему согласовать расчет с опытом (см. табл. II, способ расчета II). Метод, примененный к  $\sigma$ -связям C—C и C—H, был в дальнейшем распространен Бодэ, Тийё и Ги [9] на  $\sigma$ -связи C—N, C—O, N—H и O—H (см. табл. III). На этот раз использовались только параметры волновых функций Коулсона, которые дают, как правило, наименьшие значения для восприимчивостей связей и приводят к значениям восприимчивостей молекул, хорошо согласующимся с опытом. Однако необходимо подчеркнуть, что это согласие отнюдь не означает, что численные параметры Коулсона нужно предпочесть расчетным параметрам других авторов. По-видимому, надо полагать, что общий метод расчета, примененный Бодэ, Тийё и Ги, дает точность порядка 10% в применении к ординарным связям (см. табл. IV).

Таблица III

 $\sigma$ -связи C—N, C—O, N—H, O—H (Бодэ, Тийё, Ги [9])

Связи	Гибридизация атомов	$-\chi_{d_{yy}} \cdot 10^6$	$-\chi_{d_{zz}} \cdot 10^6$	$\chi_{p_{yy}} \cdot 10^6$	$-\Delta = (\chi_{yy} - \chi_{zz}) \times 10^6$
C—N	Тетраэдрическая . . . .	4,41	2,42	0,90	1,09
C—O	»	3,78	2,11	0,74	0,93
N—H	»	3,76	3,41	0,03	0,32
N—H	Ортогональная	5,15	3,55	0,50	1,10
O—H	Тетраэдрическая . . . .	3,47	3,13	0,03	0,31
O—H	Ортогональная	4,66	3,27	0,42	0,97



Таблица IV.

## Сопоставление вычисленных и измеренных значений восприимчивости

(Тийё [5]; Бодэ, Тийё, Ги [9])

Вещество	$-\chi_{\text{выч}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{экспер}}^*) \cdot 10^6$	Примечания
н. Гексан . . . . .	72,68—78,91	74	
2-метилпентан . . . . .	72,68—78,91	75,26	
2, 2-диметилбутан . . . . .	72,68—78,91	76,24	
н. Гептан . . . . .	83,97—91,27	85,5	
2-метилгексан . . . . .	83,97—91,27	86,24	
2, 2, 3-триметил- бутан . . . . .	83,97—91,27	88,36	
н. Нонан . . . . .	106,65—115,99	108	
Циклогексан . . . . .	67,74—74,16	66,09	
Метилциклогексан . . . . .	79,03—86,52	78,91	
Пропан . . . . .	32,42—35,31	31,5	Для расчета
Трансбутен . . . . .	43,90—47,03	43,3	$\pi$ -связей
Цисбутен . . . . .	43,90—47,03	42,6	здесь приме-
Тетраметилэтилен . . . . .	66,86—70,47	65,90	нялся только
Диметил-2, 4-гек- сен . . . . .	89,25—95,83	88,6	способ II
Триметил-2, 4, 7- октен . . . . .	123,12—132,91	123	»
Гептин-1 . . . . .	75,27—83,03	77,6	
Гептин-2 . . . . .	75,77—82,76	76,3	
н. Бутиламин . . . . .	59,24	58,9	Для расчета
н. Амиламин . . . . .	70,58	69,4	здесь приме-
н. Гептиламин . . . . .	93,26	93,1	нены только
			параметры
			Коулсона
Ди-н. бутиламин . . . . .	105,07	103,7	»
Триэтиламин . . . . .	82,86	81,4	»
	22,00	21,9	»
Этанол . . . . .	33,34	34,2	»
Пропанол . . . . .	44,68	45	»
Нонанол . . . . .	101,37	101,6	»
Метилал . . . . .	51,05	47,2	»
Этила . . . . .	85,07	85	»

\*) Здесь и во всех следующих таблицах экспериментальные значения магнитных восприимчивостей, приведенные без указания источника, заимствованы нами из [126]

В предшествующем рассмотрении мы не касались так называемых сопряженных связей, в которых участвуют обобществленные (делокализованные) электроны, более или менее свободно перемещающиеся внутри молекулы от одного атома к другому. Характерным примером молекул, содержащих подобного рода связи, являются ароматические соединения. В ароматических соединениях обобществленные электроны (именуемые  $\pi$ -электронами) циркулируют, обегая замкнутые ароматические кольца. В отсутствие внешнего магнитного поля в каждом кольце циркулируют встречные замкнутые потоки  $\pi$ -электронов, так что вызываемый ими результирующий магнитный момент равен нулю. Основной особенностью этих токов является то, что оба они образуют как бы две

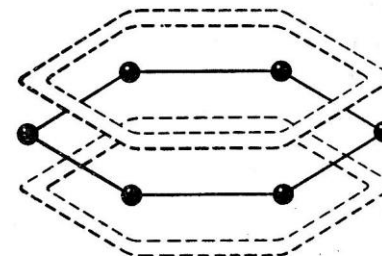


Рис. 2. Бензольное кольцо.

плоские орбиты (рис. 2). При включении магнитного поля, перпендикулярного к плоскости этих электронных орбит, обегавших ароматические кольца, каждая из них начинает прецессировать вокруг оси, перпендикулярной к плоскости орбиты, с ларморовой частотой

$$\omega = -\frac{eH}{2mc}.$$

Иными словами, в орбитах площади  $S$  индуцируется ток одного направления, силы

$$i = \frac{ne^2H}{4\pi mc^2} S, \quad (24)$$

где  $n$  — число электронов, движущихся по одной орбите. Этот ток создает в каждой орбите магнитный момент

$$M' = -\frac{ne^2H}{4\pi mc^2} S,$$

направленный навстречу внешнему полю. Таким образом, каждая пара орбит, т. е. кольцо в целом, создает магнитный момент

$$M = -\frac{ne^2H}{2\pi mc^2} S.$$

Если все молекулы данного вещества заранее ориентированы так же, как рассмотренная нами, то вещество приобретает диамагнитную восприимчивость (на моль) в направлении, перпендикулярном к плоскости ароматических колец:

$$\chi_{\perp \text{ар}} = NM = -\frac{Nne^2}{2\pi mc^2} S. \quad (25)$$

Поскольку, как мы указывали выше, орбиты эти являются плоскими и прочно связаны с плоскостью ароматических колец, то поле, направленное параллельно плоскости колец, не вызывает вышеописанного эффекта вовсе, т. е.

$$\chi_{\parallel \text{ар}} = 0. \quad (26)$$

Вышеприведенная картина, впервые предложенная Паулингом [10], является, разумеется, лишь очень грубым отображением действительности.

Квантовомеханическую теорию диамагнетизма сопряженных электронных связей дал впервые Лондон [11]. Он предложил способ расчета анизотропии диамагнетизма  $\pi$ -электронов на основе метода молекулярных орбит. Этот способ был в дальнейшем усовершенствован и позволил рассчитать анизотропию диамагнетизма весьма сложных молекул [12], [13], [14].

Помимо метода молекулярных орбит, к расчету диамагнетизма сопряженных  $\pi$ -связей неоднократно привлекалась металлическая модель. Впервые расчет диамагнитной восприимчивости некоторых ароматических молекул по методу металлической модели был произведен М. В. Волькенштейном и Л. А. Боровинским [120]. Наиболее строгим в рамках металлической модели является, по-видимому, расчет диамагнетизма, произведенный Т. К. Ребане [15].

В этой модели предполагается, что  $\pi$ -электроны полностью коллективизированы и могут совершенно свободно двигаться вдоль сопряженных связей, представляемых в виде бесконечно тонких трубочек, на боковой поверхности которых имеется бесконечно высокий потенциальный барьер.

Расчет восприимчивости ведется через посредство одномерного гамильтониана, учитывающего возмущение, вызываемое однородным магнитным полем. Расчет показывает, что значения энергии (в ат. ед.) орбит  $\pi$ -электронов в моноцикли-

ческой молекуле в однородном магнитном поле  $H$  даются выражением

$$E_l = E_0 \pm \frac{2l\pi SH}{cL^2} + \frac{S^2 H^2}{2c^2 L}, \quad (27)$$

где  $l = 0, 1, 2, \dots$ ,  $S$  — площадь кольца молекулы, а  $L$  — его периметр. Среднее значение проекции орбитального магнитного момента  $\pi$ -электрона на ось  $z$  равно

$$M_z = -\frac{\partial E_l}{\partial H} = \pm \frac{2l\pi S e^2}{cL^2}.$$

Диамагнитная восприимчивость одной  $\pi$ -орбиты молекулы в направлении, перпендикулярном к плоскости кольца  $\chi'_{\perp}$ , не зависит от номера орбиты  $l$ :

$$\chi'_{\perp} = -\frac{\partial^2 E_l}{\partial H^2} = -\frac{S^2 e^2}{mc^4 L}.$$

Полная восприимчивость  $n$   $\pi$ -электронов  $\chi_{\perp \pi}$ , равная  $n\chi'_{\perp}$ , оказывается

$$\chi_{\perp \pi} = -\frac{nS^2 e^2}{mc^4 L^2}. \quad (28)$$

В случае кругового кольца радиуса  $a$  молярная восприимчивость

$$\chi_{\perp \pi} = -\frac{27Na^2 ne^2}{2\pi^2 c^4 m}. \quad (29)$$

В случае шестиугольного кольца

$$\chi_{\perp \pi} = -\frac{9Ns^2 ne^2}{8c^4 m}, \quad (30)$$

где  $s$  — сторона шестиугольника (бензолное кольцо). Полагая  $s = a = 1,39 \text{ \AA}$ , получаем для круговой модели:

$$\chi_{\perp \pi} = -44,7 \cdot 10^{-6}, \quad (31)$$

для шестиугольной модели

$$\chi_{\perp \pi} = -36,7 \cdot 10^{-6}. \quad (32)$$

Для полиаценовых молекул, содержащих  $n$  колец,

$$\chi_{n \perp \pi} = \frac{6n^2}{5n+1} \chi_{\perp \pi}. \quad (33)$$

Таким образом, для отношения  $\frac{\chi_{\perp \pi}}{\chi_{\perp \pi}} = \beta$  метод металлической модели и метод молекулярных орбит дают несколько отличающиеся значения:

Таблица V

$n$	Металлическая модель [15]	Метод молекулярных орбит [13]	$n$	Металлическая модель [15]	Метод молекулярных орбит [13]
1	1	1	5	5,77	6,06
2	2,18	2,19	6	6,97	7,39
3	3,38	3,45	10	11,76	12,81
4	4,57	4,75			

Однако оба метода (метод молекулярных орбит и метод несколько усложненной, так называемой разветвленной металлической модели) обнаруживают для полициклических молекул, что восприимчивость  $k$ -й  $\pi$ -орбиты  $\chi_{\perp \pi}^k$  не только по величине, но и по знаку зависит от  $k$ . Таким образом, оказывается, что могут быть особые случаи, когда  $\chi_{\perp \pi}^k$  является не отрицательной, т. е. диамагнитной, а положительной, т. е. парамагнитной.

Этот вопрос был недавно специально рассмотрен Т. К. Ребане [16].

Пусть имеется полициклическая молекула, у которой спектр уровней энергии в отсутствие магнитного поля может рассматриваться как результат дублетного расщепления вырожденных уровней моноциклической молекулы под действием некоторого немагнитного возмущения. Тогда (при достаточной малости дублетного расщепления) оказывается, что восприимчивость  $\chi_{\perp \pi}$  диамагнитна для верхнего и парамагнитна для нижнего подуровня каждого дублета. По существу это объясняется тем, что при малости дублетного расщепления фанфлековский член восприимчивости, обратный величине расщепления ( $E_l - E_0$ ), оказывается численно преобладающим над ланжевенновским членом. Но фанфлековский член имеет положительный знак для нижнего подуровня и отрицательный для верхнего. Таким образом, можно установить зависимость между числом  $\pi$ -электронов и знаком  $\chi_{\perp \pi}$

молекулы, обладающей энергетическим спектром с малым дублетным расщеплением. Если число  $\pi$ -электронов в молекуле  $\nu = 4l + 2$ , то все пары дублетных уровней либо полностью заняты, либо полностью свободны. В этом случае  $\chi_{\perp \pi}$  должна быть диамагнитной. Если же  $\nu = 4l$ , то у одного из дублетов электронами занят только нижний подуровень, дающий парамагнетизм.

Если дублетное расщепление очень мало, то величина разности энергий между нормальным и возбужденным уровнями, стоящая в знаменателе фанфлековского выражения, ничтожна, и, следовательно, парамагнетизм оказывается весьма значительным.

Итак, все ароматические молекулы, обладающие спектром энергии указанного типа, подразделяются на две группы: 1) молекулы с нормальной  $\chi_{\perp \pi}$ , т. е. диамагнитной, восприимчивостью  $\pi$ -электронов ( $\nu = 4l + 2$ ) и 2) молекулы с пониженной диамагнитной или даже парамагнитной  $\chi_{\perp \pi}$  ( $\nu = 4l$ ).

Это рассуждение Т. К. Ребане распространяет, в частности, на полиацены и на соединения, получаемые из них формальной заменой 6-членных циклов циклами с другим числом звеньев (например, 4, 5 или 7). Если пренебречь внутренними связями, то молекулы эти можно считать моноциклическими, обладающими вырожденными уровнями энергии. Наличие внутренних связей обнаруживается в дублетном расщеплении вырожденных уровней.

Так, значительный  $\pi$ -парамагнетизм или пониженный диамагнетизм  $\pi$ -электронов должны обнаруживать ароматические молекулы пенталена, гепталена, бифенилена и других соединений, у которых число  $\pi$ -электронов в молекуле равно  $4l$ .

При присоединении к такого рода молекуле бензольного кольца число  $\pi$ -электронов возрастает на 4, и молекула остается в классе «аномальных» молекул. Поэтому бензогомологи вышеупомянутых молекул должны также обнаруживать аномальный парамагнетизм. Однако присоединение бензольных колец все же увеличивает число полностью занятых дублетных уровней в молекуле и должно приводить к количественной убыли парамагнетизма  $\pi$ -электронов за счет увеличения суммарного диамагнитного вклада. Таким образом, аномалии магнитных свойств пенталена, гепталена

и бифенилена должны быть выражены менее резко у бензо-гомологов этих молекул. В табл. VI приведены вычисленные значения  $\beta$  для некоторых из упомянутых выше аномальных молекул, подтверждающие эти соображения. К сожалению, в данный момент не существует еще опытных данных, с которыми можно было бы сопоставлять эти теоретические значения.

Таблица VI

Вещество	Число $\pi$ -электронов	Метод молекулярных орбит	Металлическая разветвленная модель
Пентален . . . . .	8	-2,53	-2,84
Гептален . . . . .	12	-9,93	-9,50
Бифенилен . . . . .	12	-0,17	—
Дибензо-1, 2, 4, 5-пентален . .	16	-0,46	—
Дибензо-1, 2, 6, 7-гептален . .	20	-4,17	—
Дибензо-2, 3, 7, 8-гептален . .	20	-3,57	—

### § 3. Магнитные свойства и вращательные микроволновые спектры диамагнитных молекул

Из теории, рассмотренной в предыдущем параграфе, отчетливо можно видеть, что диамагнитная восприимчивость молекул  $\chi$  может быть представлена как сумма  $\chi = \chi_d + \chi_p$ , причем  $\chi_d$  зависит в основном от множителя  $\sum_i r_i^{-2}$ , т. е. от средних «габаритов» электронных облаков, между тем как  $\chi_p$  зависит от распределения плотности в этих облаках, т. е. от их характера симметрии.

Вследствие сложности зависимости  $\chi_p$  от строения системы строгий теоретический расчет ее очень сложен. Приближенный теоретический расчет ненадежен ввиду крайней чувствительности  $\chi_p$  к особенностям структуры. Именно поэтому представляло бы интерес иметь возможность определять  $\chi_p$  из опыта. Однако в выражении (10) для восприимчивости члены  $\chi_d$  и  $\chi_p$  в равной мере не зависят ни от напряженности поля  $H$ , ни от температуры, поэтому их прямое разделение экспериментальным путем неосуществимо.

Как было показано Вельтнером [17], известную информацию о  $\chi_p$  возможно получить из опытных данных о ротационных (вращательных) спектрах молекул.

Вик [18] впервые обратил внимание на то обстоятельство, что в расчете магнитного момента, приобретаемого молекулой при вращательных движениях, необходимо учитывать  $\chi_p$ . В самом деле, рассмотрим двухатомную молекулу, вращающуюся вокруг оси, перпендикулярной к ее оси симметрии. Вращение всей совокупности электронов вокруг оси  $z$  с постоянной угловой скоростью  $\Omega_z$  эквивалентно действию на нее некоего магнитного поля

$$H_z = -\frac{2mc\Omega_z}{e}.$$

Однако это поле  $H_z$  должно вызвать, помимо вращения, еще парамагнитную поляризацию электронных оболочек, т. е. магнитный момент (рассчитанный на одну молекулу):

$$\mu_{z \text{ эл}} = -\frac{\chi_{pzz}}{N} H_z. \quad (34)$$

С другой стороны, из теории вращательных спектров известно, что

$$\hbar\Omega_z = 2BJ_z,$$

причем

$$B = \frac{\hbar}{2I_z},$$

где  $J_z$  — вращательное квантовое число, а  $I_z$  — момент инерции молекулы относительно оси  $z$ . Таким образом,

$$\mu_{z \text{ эл}} = -\frac{\chi_{pzz}}{NI_z} \frac{2m\hbar}{e} J_z, \quad (35)$$

но

$$\chi_{pzz} = 2N \sum \frac{|(k|j_z|l)|^2}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{Ne^2}{4mc^2} \sum \frac{|(k|j_z|l)|^2}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (36)$$

где  $j_z$  — составляющая момента количества движения вдоль оси  $z$ . Таким образом,

$$\mu'_{z \text{ эл}} = \frac{2\hbar e}{I_z mc} \sum \frac{|(k|j_z|l)|^2}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (37)$$

если

$$\mu_{z \text{ эл}} = \mu'_{z \text{ эл}} J_z. \quad (38)$$

Если вызванный полем  $H_z$  диамагнитный эффект в точности компенсируется вращением молекулы, то вклад электронов

во вращательный момент молекулы ограничивается  $\mu_{z \text{эл}}$ . Кроме того, возникает магнитный момент, вызванный вращательным моментом ядер  $\mu_{z \text{я}}$ , так что полный наблюдаемый вращательный момент молекулы

$$\mu_z = \mu_{z \text{я}} + \mu_{z \text{эл}}. \quad (39)$$

Учитывая, что

$$\mu'_{z \text{эл}} = g'_{zz} \frac{e\hbar M_p}{mc}, \quad (40)$$

где  $g'_{zz}$  — электронный фактор Ланде, имеющий тензорный характер, а  $M_p$  — масса протона, получаем для фанфлековской компоненты восприимчивости выражение [17]

$$\chi_p = \frac{Ne^2}{6mc} \left[ \frac{1}{2M_p} \sum_u g'_{uu} I_u \right]. \quad (41)$$

Напомним, что в этом выражении предполагается, что прецессия валентных электронов молекулы происходит около оси, проходящей через центр масс молекулы. Такое предположение является мало правдоподобным для иных молекул, кроме двухатомных, у которых, очевидно,  $g_{xx} = g_{yy}$ , а  $g_{zz} = 0$ . К этому вопросу мы вернемся ниже.

Выражение (41) показывает, что для расчета  $\chi_p$  необходимо определить из опыта как  $g'_{uu}$ , так и  $I_u$ . Момент инерции  $I_u$  двухатомной молекулы относительно оси, проходящей через центр тяжести, определяется из спектроскопических данных сравнительно надежно. Величина  $g'_{uu}$ , точнее, компоненты тензора  $g'_{xx}$ ,  $g'_{yy}$  и  $g'_{zz}$  определяются лучше всего из исследований зееман-эффекта на молекулярных пучках. Однако на самом деле определяется при этом не  $g'_{uu}$  электронов, а суммарный  $g$ -фактор, равный  $g'_{uu} + g''_{uu}$ , где  $g''_{uu}$  — ядерный вклад в суммарный молекулярный фактор Ланде. Значит, необходимо из суммарного  $g$  выделить  $g'_{uu}$ , что не всегда можно сделать достаточно точно.

Более удобным источником информации о  $\chi_p$  является метод исследования сверхтонкой структуры в микроволновых спектрах молекул. Теорию этого метода подробно изложил Уайт [19]. Механизм возникновения сверхтонкой структуры состоит во взаимодействии между спинами ядер и вращательным магнитным моментом молекулы.

Энергия этого взаимодействия включает член, зависящий от  $\Phi = \sum \frac{|(k|j_z|l)|^2}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}}$ , характерной для  $\chi_p$  (см. выражение (36)). Однако в выражении энергии эта величина оказывается умноженной на  $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ , где  $r^3$  — средний куб расстояния от электрона до соответствующего ядра. Таким образом, непосредственно из опыта определяется величина

$$\frac{1}{r^3} \sum \frac{|(k|j_z|l)|^2}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{1}{r^3} \Phi. \quad (42)$$

Интересующая же нас  $\chi_p$  может быть вычислена этим методом лишь при условии, что  $\frac{1}{r^3}$  рассчитывается теоретически.

В табл. VII мы приводим данные о величине  $\Phi$ , вычисленной из молекулярных спектров Уайтом [19]. В скобках

Таблица VII

Значения  $\Phi$ , вычисленные из молекулярных спектров

Молекула	$\Phi \cdot 10^{48} \text{ гсм}^2$ [19]	Молекула	$\Phi \cdot 10^{48} \text{ гсм}^2$ [19]
DJ <sup>127</sup>	0,67 (J)	CH <sub>3</sub> Cl <sup>37</sup>	1,24 (Cl)
ClF	{3,27 (Cl <sup>35</sup> )	SiH <sub>3</sub> Cl <sup>37</sup>	2,08 (Cl)
	{3,33 (Cl <sup>37</sup> )	GeH <sub>3</sub> Cl <sup>37</sup>	1,16 (Cl)
CS <sup>33</sup>	4,06 (S)	Cl <sup>35</sup> CN <sup>15</sup>	0,58 (Cl)
		NH <sub>3</sub>	0,85 (N)
Tl <sup>207</sup> Cl <sup>35</sup>	{6,35 (Tl)	H <sub>2</sub>	1,54 · 10 <sup>-2</sup> (H)
	{1,08 (Cl)	HD	1,52 · 10 <sup>-2</sup> (H)
O <sup>17</sup> C <sup>12</sup> S <sup>32</sup>	2,75; 1,90 (O) *)	D <sub>2</sub>	1,52 · 10 <sup>-2</sup> (D)
O <sup>16</sup> C <sup>12</sup> S <sup>33</sup>	1,78 (S)	Li <sup>6</sup> F <sup>19</sup>	1,88 · 10 <sup>-1</sup> (F)
O <sup>16</sup> C <sup>12</sup> Se <sup>79</sup>	3,75; 2,27 (Se) *)	Li <sup>7</sup> F <sup>19</sup>	1,87 · 10 <sup>-1</sup> (F)
HCN <sup>14</sup>	2,98 (N)	KF <sup>19</sup>	0 ± 2,63 · 10 <sup>-1</sup> (F)
DCN <sup>14</sup>	2,92 (N)	Rb <sup>85</sup> F <sup>19</sup>	3,85 · 10 <sup>-1</sup> (F)
Cl <sup>35</sup> CN <sup>14</sup>	5,55 (N)	Rb <sup>87</sup> F <sup>19</sup>	4,90 · 10 <sup>-1</sup> (F)
Cl <sup>35</sup> CN <sup>14</sup>	1,70 (Cl)	CsF <sup>19</sup>	6,65 · 10 <sup>-1</sup> (F)
Cl <sup>35</sup> CN <sup>16</sup>	2,04 (Cl)		

\*) Два значения соответствуют различным экспериментальным данным.



около цифры указано название ядра, для которого рассчитана величина  $\Phi$ . Для расчета  $\Phi$  использованы значения  $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ , вычисленные Барнсом и Смесом [20].

Таким образом,  $\chi_p$  может быть вычислена методом I по формуле:

$$\chi_p = \frac{Ne^2}{6mc} \left[ \frac{1}{2M_p} \sum_g g'I \right] = -2,832 \cdot 10^{10} \left[ \frac{1}{2M_p} \sum_g g'I \right] \quad (43)$$

и методом II из выражения

$$\chi_p = \frac{Ne^2}{4m^2c^2} \Phi = 4,7 \cdot 10^{37} \Phi.$$

Вельтнер [17] впервые получил значения восприимчивости обоими методами и смог их, таким образом, сопоставить (табл. VIII).

Таблица VIII

Молекулы	$\chi_p \cdot 10^3$ (метод I)	$\chi_p \cdot 10^6$ (метод II)	Молекулы	$\chi_p \cdot 10^3$ (метод I)	$\chi_p \cdot 10^6$ (метод II)
H <sub>2</sub>	0,0846	0,07 *	HCN	—	19; 14 *
NH <sub>3</sub>	4,3	3,9 *	CiCN	—	~24; 2,7 * (?)
H <sub>2</sub> O	1,46		TiCl	—	~23
CH <sub>4</sub>	9,3		DJ	—	4,2; 3,15 *
CO	18,9		LiF	—	1,2; 0,88 *
OCS	123	~14; 8,9 *	RbF	—	2,4; 1,8—2,3 *
OCS <sub>e</sub>	177	24; 10,7—17,7*	CsF	—	4,1; 3,13 *

Примечание. Данные Вельтнера дополнены нами с помощью табл. VII. Вычисленные нами значения отмечены звездочкой.

Вельтнер [17] считает метод I более надежным, чем метод II. Однако первый метод способен дать однозначные результаты только для двухатомной молекулы, у которой характер вращения может быть однозначно определен.

При рассмотрении хотя бы простейших линейных многоатомных молекул трудно сопоставить процессы, наблюдаемые при вращении молекулы как целое вокруг ее центра тяжести, с теми явлениями, которые характеризуются магнитной

восприимчивостью. Ни в жидких, ни, тем более, в твердых веществах длинные большие молекулы как целое не вращаются; прецессируют в магнитном поле только электронные облака вокруг собственных центров тяжести заряда.

Попытка Вельтнера молчаливо допустить, что в магнитном поле все же имеет место вращение таких молекул как целого, неизбежно приводит к чрезвычайно высоким значениям как моментов инерции  $I$ , так и восприимчивостей  $\chi_d$  и  $\chi_p$ .

Вельтнер получает из расчетов следующие непомерно высокие значения восприимчивостей для молекул алканов:

Молекула	$\chi_p \cdot 10^3$	$-\chi_d \cdot 10^3$
Этан . . . . .	38,8	66,1
Пропан . . . . .	95,3	135,8
Бутан . . . . .	196,7	254,1
Пентан . . . . .	366	429

причем  $\chi_p$  растут еще быстрее, чем  $\chi_d$ .

По-видимому, ни один из описанных здесь методов не может рассматриваться как метод непосредственного прецизионного измерения  $\chi_p$ . Однако для двухатомных молекул оба они могут быть полезными как независимые методы приближенной оценки фанфлековской компоненты.

## ГЛАВА II

### МАГНЕТОХИМИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

#### § 1. Схема магнетохимии Паскаля

В 1888 г. Г. Генрихсен [21], исследуя магнитные восприимчивости некоторых гомологических рядов диамагнитных алифатических соединений, обнаружил в них своеобразные закономерности, позволяющие приписать отдельным атомам определенные значения восприимчивости, дающие возможность грубо приближенно вычислять восприимчивости соединений по принципу аддитивности.

В 1910 г. французский химик П. Паскаль [22], в результате экспериментального изучения большого числа органических соединений, опубликовал замечательно стройную аддитивную схему, связывающую магнитные свойства диамагнитных органических соединений с их строением.

В то время как по Генрихсену восприимчивость диамагнитного соединения  $\chi$  выражалась чисто аддитивной формулой

$$\chi \cong \sum \chi_A \quad (1)$$

(где  $\chi_A$  — восприимчивости отдельных атомов, входящих в состав молекулы соединения), в схеме Паскаля, выражаемой формулой

$$\chi = \sum \chi_A + \sum \lambda, \quad (2)$$

вводился добавочный член  $\sum \lambda$ , содержащий соответствующие поправки, связанные с особенностями структуры молекулы. Формула Паскаля, учитывающая особенности структуры молекул, позволила гораздо более точно рассчитывать восприимчивости, чем формула Генрихсена. Вопрос о физическом смысле аддитивной схемы восприимчивости диамагнитных

соединений был поднят уже в классической работе Ланжевена [23].

Рассматривая наличие аддитивности как твердо установленный факт, Ланжевен сделал из него вывод о том, что все электронные орбиты атомов должны свободно прецессировать вокруг направления поля и тогда, когда они связаны в молекулах.

Представляется интересным выяснить, какой физический смысл приобретает аддитивная схема Паскаля в свете современной квантовомеханической теории Фан-Флека диамагнетизма молекул (см. гл. I § 2). Эта теория представляет магнитную восприимчивость диамагнитного соединения в виде

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum \frac{1}{r_i^3} + \frac{2}{3} N \sum \frac{|(k | M_z | l)|^2}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (3)$$

между тем как схема Паскаля представляет ее в виде

$$\chi = \sum \chi_A + \sum \lambda. \quad (4)$$

Бросается в глаза внешняя аналогия между этими двучленными выражениями. Однако из этой внешней аналогии не следует, что член  $\sum \chi_A$  соответствует  $\chi_d$ , а  $\sum \lambda$  —  $\chi_p$ . Дело в том, что схема Паскаля была создана с вполне определенной целью. Она должна была служить в качестве практического метода анализа состава и структуры молекул. Каждому атому (С, Н, N, О и т. д.) в схеме приписано строго определенное значение  $\chi_A$ , а для различных особенностей структуры (двойная связь, тройная связь, ароматическое кольцо, алифатический цикл и т. д.) найдены из опыта соответствующие строго определенные структурные поправки  $\lambda$ .

Наличие таблиц этих значений позволяет заранее вычислять восприимчивость исследуемого соединения в различных предположениях и сопоставлять с экспериментом. По мере накопления опытного материала число поправочных коэффициентов  $\lambda$  непрерывно росло, и метод анализа становился все более громоздким. С другой стороны, по мере увеличения числа значений  $\lambda$  численное различие между ними уменьшалось, а следовательно, понижалась и точность метода.

Для того чтобы восстановить утраченную таким образом практическую ценность метода, Паскаль, Пако и Оаро [24] в 1952 г.

заново переработали всю схему. Они подобрали более удобные значения  $\chi_A$  с тем, чтобы можно было уменьшить число поправочных членов  $\lambda$ . Иными словами, схема была значительно упрощена.

Вместе с тем схема была усовершенствована с целью более тонкого ее соответствия опытным данным.

Насколько упрощена новая схема Паскаля по сравнению с предыдущей, можно отчетливо почувствовать из простого сопоставления некоторых данных. Так, например, по старой схеме различались шесть случаев связи атома O в органических соединениях, причем в каждом из них атому O приписывалось иное значение  $\chi_A$ , а именно:

	$\chi_A \cdot 10^6$
— O — с простой связью, связанный с двумя различными C . . . . .	-4,6
O = с двойной связью в кетонах и альдегидах . . . . .	+1,73
O = с двойной связью в карбоксильной группе . . . . .	-2,5
O в моноамидах . . . . .	+3,2
O в диамидах и имидах . . . . .	+2,6
O при N в нитрогруппе . . . . .	+3,6

В новой схеме атому кислорода приписывается единоеобразное значение  $-5,3 \cdot 10^{-6}$ , а кроме того, всей карбоксильной группе  $C=O$   $-6,4 \cdot 10^{-6}$  и группе  $C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$  в кислотах  $-15,15 \cdot 10^{-6}$ .

В целом новая схема имеет следующий вид:

Таблица I

Атомы и группы атомов	- $\chi_A \cdot 10^6$	Атомы и группы атомов	- $\chi_A \cdot 10^6$
H	2,0	N	9,0
C	7,4	Cl	18,5
O (алкоголь)	5,3	Br	27,8
C=O (альдегиды и кетоны)	6,4	J	42,2
$C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ (кислоты)	15,15	S	16,9
		CH <sub>3</sub>	11,36

Таблица II

Структуры	Этиленовая	Бензольное кольцо	Фурановое кольцо	Тиофеновое кольцо	CH <sub>3</sub>
$\lambda \cdot 10^6$	+5,5	-15,1	-10,9	-14,2	-0,85

Введенная в новую схему дополнительная структурная поправка в метильной группе позволила отличать разветвленные изомеры от неразветвленных.

Насколько уточнена новая схема по сравнению со старой можно наглядно видеть, например, из сопоставления с опытными данными рассчитанных значений восприимчивости изомеров алканов по обеим системам (см. табл. III).

Таблица III

Вещество	- $\chi_{\text{экс}} \cdot 10^6$	- $\chi \cdot 10^6$ , вычисленная по старой схеме	- $\chi \cdot 10^6$ , вычисленная по новой схеме
н. гептан . . . . .	85,5	88,88	85,5
2-метилгексан . . . . .	86,24	88,88	86,35
2, 2, 3-триметилбутан . . . . .	88,36	88,88	88,05

На основе обработки всех этих данных Паскаль, Пако и Оаро [24,25] рассчитали восприимчивости связей по тому же принципу, как это делается в молекулярных рефракциях. Таким образом, возникла табл. IV.

Таблица IV

Связи	C—C	C—H	C—O	O—H	C=C	C=O	C=S	C=N	N—H	C—C	C—Br	C—J
- $\chi_{\text{связь}} \cdot 10^6$	3,7	3,85	4,5	4,65	1,9	2,7	10,3	4,85	5	20,35	29,65	44,05

Следует подчеркнуть, что табл. IV не учитывает отмеченной выше структурной особенности метильной группы.



что, естественно, отражается на точности расчета, особенно в случае изомеров. По-видимому, необходимо приписать каждой C—H связи в метильной группе более высокую диамагнитную восприимчивость (на  $-0,285 \cdot 10^{-6}$ ).

Новая схема позволяет с достаточной точностью рассчитывать суммарную восприимчивость органических соединений и в ряде случаев проверять их структурную формулу.

Однако следует ли из этого, что соответствующие атомы группы или связи реально обладают той восприимчивостью, которую им приписывает схема? Нет, это отнюдь не следует. В справедливости этого утверждения нетрудно убедиться хотя бы из того обстоятельства, что, например, старая схема позволяла во многих случаях вычислять  $\chi$  столь же хорошо, как и новая, однако численные значения  $\chi_A$  были резко отличными от численных значений, приписываемых им по новой схеме. Значения  $\chi_A$ , как и значения  $\lambda$ , которыми оперируют эти аддитивные схемы, отличны друг от друга потому, что они условны, а следовательно, это искусственные величины, сами по себе не имеющие реального физического смысла. Так, например, как мы видели, по старой схеме атому кислорода приписывалось шесть различных значений  $\chi_A$  в зависимости от характера связи с другими атомами, а по новой схеме ему приписано одно значение  $\chi_A$ , однако ни одна из этих семи величин не является обязательно действительным значением восприимчивости O. Столь же условны значения восприимчивостей  $\chi_{\text{связь}}$ . Поэтому, очевидно, будучи вообще пригодными для проверки не слишком сложных структурных формул, ни старая, ни новая схемы Паскаля принципиально не могут служить орудием изучения строения индивидуальных связей.

В дальнейшем Пако [24] и особенно Оаро [27] развили аддитивную схему для подсчета не только средних (по направлениям) суммарных восприимчивостей  $\chi$ , но и анизотропии суммарных восприимчивостей ароматических соединений.

Обозначим через  $\chi_{\parallel 1}$  и  $\chi_{\parallel 2}$  найденные из опыта компоненты восприимчивости, параллельные плоскости молекулы, а через  $\chi_{\parallel \text{эксп}} = \frac{1}{2}(\chi_{\parallel 1} + \chi_{\parallel 2})$  среднее значение этих компонент. Как показал Оаро [27], для ряда ароматических соединений наблюдается приближенная эмпирическая закономер-

ность, связывающая  $\chi_{\parallel \text{эксп}}$  с рассчитанной по аддитивной (новой) схеме  $\sum \chi_A$ , а именно:

$$\chi_{\parallel \text{эксп}} = \frac{1}{2}(\chi_{\parallel 1} + \chi_{\parallel 2}) = \sum \chi_A + 2nl,$$

где  $2n$  — число атомов углерода, находящихся в  $sp^2$ -гибридизации, т. е. участвующих в ароматических связях (6 у бензола, 10 у нафталина и т. д.), а  $l$  — эмпирический коэффициент, колеблющийся от  $-3,5$  до  $-3,97 \cdot 10^{-6}$  для различных исследованных соединений (см. табл. V).

Таблица V

Вещество	$-l \cdot 10^6$
Дурол . . . . .	3,65
Гексаметилбензол	3,77
Нафталин . . . . .	3,50
Антрацен . . . . .	3,56
Фенантрен . . . . .	3,54
Хризен . . . . .	3,97
Дибензо-1, 2, 5, 6-антрацен . . . . .	3,67
Пирен . . . . .	3,67
Бифенил . . . . .	3,78
Дифенилбензол . . . . .	3,82

} средняя  
3,75

Полагая, что эта эмпирическая зависимость сохраняет силу для всех ароматических соединений, Оаро приходит к следующим расчетным формулам:

$$\chi_{\parallel} = \sum \chi_A - 2n \cdot 3,75 \cdot 10^{-6} \quad (5)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel} &= 3(\chi_{\text{эксп}} - \chi_{\parallel}) = \\ &= 3[\chi_{\text{эксп}} - (\sum \chi_A - 2n \cdot 3,75 \cdot 10^{-6})]. \quad (6) \end{aligned}$$

Таким образом, фактически создается возможность приближенно рассчитывать  $\chi_{\perp}$  и  $\chi_{\parallel}$  для любого соединения, подчиняющегося формулам (5) и (6). Трудно сейчас сказать

(ввиду малого числа экспериментальных данных об анизотропии), насколько фактически универсальны эти формулы. Вызывает серьезные сомнения попытка Оаро [27] безоговорочно применять эти эмпирические формулы к любым, даже неароматическим соединениям, в частности, к алкенам. Но Оаро не ограничивается и этим, он даже пытается тем же способом рассчитать анизотропию отдельной этиленовой связи  $C=C$ . Распространение формул (5) и (6) на алкены упирается в вопрос о том, сохраняется ли хотя бы среднее численное значение эмпирического коэффициента  $l$  в этом случае. Но вычисление анизотропии отдельной  $C=C$  связи из схемы Паскаля принципиально неверно, в чем нетрудно убедиться из следующих соображений. Оаро пишет для алкенов следующие формулы:

$$\chi_{\text{эксп}} = \sum \chi_A + \lambda_{C=C},$$

так как  $2n=2$  в данном случае, откуда

$$\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = 3(\lambda_{C=C} - 2l). \quad (7)$$

Но ведь численное значение  $\lambda_{C=C}$  чисто условная величина, зависящая от выбора схемы. Если как раз  $\lambda_{C=C}$  в обеих схемах Паскаля практически остается одной и той же ( $+5,47 \cdot 10^{-6}$  в старой схеме;  $+5,5 \cdot 10^{-6}$  в новой схеме), то из этого еще вовсе не следует, что  $\lambda_{C=C}$  — некоторая константа вещества. По-видимому, новая схема была специально подобрана так, что именно  $\lambda_{C=C}$  оставалась примерно неизменной. И поэтому, например, в варианте схемы, разработанном японскими учеными Сиба и Хазато [28]

$$\lambda_{C=C} = 2l,$$

между тем как в схеме Паскаля  $\lambda_{C=C} < 2l$ . Наличие магнитной анизотропии у связи  $C=C$  не вызывает сомнения в силу особенностей распределения в ней электронной плотности, однако найденная Оаро численная величина  $\Delta\chi_{C=C}$  вряд ли заслуживает доверия.

Здесь следует обратить особое внимание на часто встречающиеся в литературе попытки использовать найденные из опыта значения анизотропии суммарной восприимчивости  $\Delta$  ароматических соединений для оценки вклада делокализован-

ных  $\pi$ -электронов в диамагнетизм молекул. Эти авторы ошибочно отождествляют  $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$  с анизотропией вкладов диамагнетизма  $\pi$ -электронов  $\Delta\chi_{\pi} = \chi_{\perp\pi} - \chi_{\parallel\pi}$ , игнорируя существование фанфлековского парамагнетизма. В самом деле, если, как мы видели выше,  $\chi = \chi_d + \chi_p$ , то  $\chi_{\parallel} = \chi_{\parallel d} + \chi_{\parallel p}$  и  $\chi_{\perp} = \chi_{\perp d} + \chi_{\perp p}$  и, следовательно,  $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = (\chi_{\perp d} - \chi_{\parallel d}) + (\chi_{\perp p} - \chi_{\parallel p})$ , т. е.  $\Delta\chi = \Delta\chi_d + \Delta\chi_p$ .

Поэтому, если даже допустить, что анизотропия  $\Delta\chi_d$  целиком обусловлена  $\pi$ -электронами, т. е. что  $\Delta\chi_d$  равно  $\Delta\chi_{\pi}$ , то и тогда

$$\Delta\chi = \Delta\chi_{\pi} + \Delta\chi_p.$$

Следовательно даже в том случае, если схема Паскаля—Оаро позволяет найти из соотношения (6) значения  $\Delta\chi$ , она не в силах заранее ничего сказать о значениях  $\Delta\chi_{\pi}$ . Поэтому нельзя ни в коем случае согласиться с зачастую высказываемым мнением, будто аддитивные схемы Паскаля—Оаро или Хазато позволяют судить о сопряжении  $\pi$ -электронов или об их распределении, и т. д. и т. п. Так, например, Оаро [27], сопоставляя вычисленные вышеуказанным методом  $\Delta\chi$  с теоретически рассчитанными (по Лондону)  $\Delta\chi_{\pi}$ , делает далеко идущие заключения о тех или иных специфических особенностях в строении некоторых молекул. Однако все эти заключения лишены серьезных физических оснований.

Итак, если попытаться оценить достоинства и недостатки схемы Паскаля (новой и старой), то можно сказать следующее. Достоинством этой схемы является возможность приближенной оценки значений восприимчивости для практически любого органического соединения. В простейших случаях это позволяет проверить справедливость структурной формулы. Недостатками схемы являются, во-первых, принципиальное игнорирование фанфлековского парамагнетизма и невозможность его выявления; во-вторых, условность всех численных значений вкладов отдельных атомов и связей в суммарную восприимчивость. Последнее обстоятельство является особенно серьезным недостатком обеих схем Паскаля и его школы, так как оно препятствует дальнейшему углублению выводов о структуре молекул и установлению зависимостей между магнитной восприимчивостью и другими

свойствами, например, спектрами. Именно это обстоятельство сковало исследование магнитной восприимчивости и лишило их возможности дальнейшего развития. Поскольку схема Паскаля не может дать, по существу, ничего, кроме эмпирической проверки структурной формулы в простейших случаях, ее господство является главной причиной того, что у некоторых физиков и химиков даже сложилось ошибочное мнение, будто «исследование диамагнитной поляризации не имеет большого значения для изучения строения молекул» [29], будто такого рода исследование — устарелый и бесплодный метод. На самом деле устарел лишь метод обработки и интерпретации опытных данных о магнитной восприимчивости диамагнитных тел.

## § 2. Новый метод магнетохимического исследования диамагнитных веществ

Отмеченные нами серьезные недостатки существующих магнетохимических методов исследования указывают на настоятельную необходимость разработки нового более совершенного метода. Новый метод должен, очевидно, удовлетворять следующим требованиям.

Во-первых, он должен исходить из подлинно современных теоретических воззрений на природу явлений диамагнетизма.

Во-вторых, он должен служить для определения характеристических величин, из которых каждая поддается физической интерпретации, причем они должны характеризовать не только химическую структурную формулу, но и по возможности более тонкие индивидуальные детали строения.

В-третьих, новый метод не должен быть слишком громоздким и сложным. Иными словами, он должен опираться на приближенные методы расчета.

Смысл сказанного может быть наглядно проиллюстрирован на примере развития магнетохимии парамагнитных соединений, в которой за последние два десятилетия достигнуты, как известно, весьма крупные успехи. Магнетохимия парамагнитных веществ исходит из теории Ланжевена — Дебая и рассматривает измеренную на опыте магнитную восприимчивость  $\chi$  в виде суммы

$$\chi = \frac{Np^2}{3kT} + \chi_{sd} = \chi_{Lp} + \chi_{sd}, \quad (1)$$

где  $p$  — эффективный магнитный момент соответствующих частиц (молекул, атомов или ионов),  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура, а  $\chi_{Lp}$  — ланжевенский парамагнетизм.

Суммарный диамагнетизм соединения характеризуется константой  $\chi_{sd}$ , которая, однако, по абсолютной величине значительно меньше  $\chi_{Lp}$ . Поэтому обычно либо пренебрегают  $\chi_{sd}$  вообще, либо приближенно вычисляют  $\chi_{sd}$  теоретическим путем. Таким образом, из опыта получают приближенное значение  $\chi_{Lp}$  для различных температур, откуда находят важную характеристическую константу — эффективный магнитный момент  $p$ .

Ценность определения  $p$  заключается в том, что знание этой величины позволяет хотя бы приближенно при простейших предположениях оценить число неспаренных электронных спинов. Следует, однако, напомнить, что, во-первых, далеко не все парамагнитные вещества строго следуют закону Кюри  $\chi_{Lp} = \frac{C}{T}$ , где  $C$  — константа вещества (константа Кюри). Напротив, большинство из них подчиняется закону Кюри — Вейса:  $\chi_{Lp} = \frac{C}{T \pm \Theta}$  при  $\Theta < T$ , где  $\Theta$  — константа вещества. Во-вторых, далеко не всегда  $p$  определяется действием одних лишь спиновых моментов. Напротив, во многих случаях имеется примесь орбитальных моментов. Строго говоря, в тех случаях, когда имеет место закон Кюри — Вейса, определение эффективного момента  $p$  из формулы Ланжевена — Дебая — Вейса:

$$\chi_{Lp} = \frac{Np^2}{3k(T \pm \Theta)}$$

не может претендовать на большую точность.

Это замечание относится особенно к тому случаю, когда наряду со спиновыми моментами в парамагнетизме отчасти участвуют и орбитальные моменты. Все это вносит известную долю неопределенности в значение интересующего нас числа неспаренных спинов.

Тем не менее, как показывает опыт, даже это, основанное на экспериментальных данных приближенное определение числа неспаренных спинов зачастую открывает новые пути для истолкования типа связи в сложнейших соединениях и

выявляет ряд особенностей структуры, фактически почти недоступных изучению иными средствами.

Достаточно напомнить об огромных успехах, достигнутых этим путем в области координационных (комплексных) соединений, различных видов ионных солей переходных элементов, а также радикалов и бирадикалов, катализаторов и т. д.

Эти выдающиеся успехи магнетохимии парамагнитных соединений наводят на мысль, что в области диамагнитных соединений возможен сходный приближенный путь.

История развития магнетохимии дает нам здесь некоторые поучительные примеры. В самом деле, в те годы, когда квантовомеханическая теория диамагнетизма еще не была разработана, а теория Ланжевена считалась применимой к любым диамагнитным веществам, данные измерений восприимчивости нередко использовались как средство грубо приближенного определения характеристической константы — среднего радиуса электронных орбит. И, как известно, именно этот путь впервые натолкнул Паулинга на те новые представления, которые привели к современной теории ароматических связей.

Современная квантовомеханическая теория диамагнитных многоатомных систем представляет их восприимчивость в виде суммы ланжевенского и фанфлековского членов:

$$\chi = \chi_d + \chi_p = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i \bar{r}_i^2 + \frac{2}{3} N \sum \frac{|(k|M_z|l)|^2}{E_l - E_k},$$

которую мы рассматривали в § 2 гл. I.

У систем, находящихся в основном электронном состоянии, первый член всегда диамагнитен, а второй парамагнитен. Первый член этого выражения содержит только ту характеристическую константу, которую уже содержала классическая теория диамагнетизма Ланжевена, а именно  $\sum_i \bar{r}_i^2$ , т. е. плотность распределения электронов, позволяющую нередко оценить средний радиус электронных орбит. Второй член ( $\chi_p$ ) может сам по себе рассматриваться как важная характеристическая константа, зависящая от симметрии и от деформируемости электронных облаков.

Таким образом, если бы нам удалось найти метод разделения измеренной на опыте  $\chi$  на ее составляющие  $\chi_d$  и  $\chi_p$ ,

то мы бы могли охарактеризовать интересующее нас диамагнитное вещество, с одной стороны, величиной  $\sum_i \bar{r}_i^2$ , а с другой стороны, величиной  $\chi_p$ .

Поэтому нам следует прежде всего рассмотреть вопрос о способах разделения экспериментально измеренной  $\chi$  на  $\chi_d$  и  $\chi_p$ . Не существует прямого способа раздельного измерения  $\chi_d$  и  $\chi_p$ . Обе эти компоненты не зависят от температуры (или поля), и потому не представляется возможным отделить их друг от друга непосредственно опытным путем.

В таком случае можно себе представить несколько различных способов разделения  $\chi$  на  $\chi_d$  и  $\chi_p$ . Например, возможен прямой чисто теоретический квантовомеханический расчет хотя бы одной из этих компонент, при наличии экспериментально измеренной суммарной восприимчивости  $\chi$ .

Для осуществления такого расчета можно, например, воспользоваться описанным выше квантовомеханическим методом, примененным впервые Гансом и Мровкой и развитым Тийё (см. гл. I). Как мы видели, этот метод дает для  $\chi_d$  неплохие результаты, причем в зависимости от различных расчетных коэффициентов численные результаты колеблются приблизительно в пределах  $\pm 10\%$ .

Определив таким образом  $\chi_d$  из приближенного теоретического расчета и измерив  $\chi$  на опыте, мы можем, очевидно, найти приближенное значение интересующей нас структурно-чувствительной величины  $\chi_p$ .

Однако, поскольку  $\chi_p = \chi - \chi_d$  обычно сравнительно малая величина, то колебания вычисленных значений  $\chi_d$  в пределах 10% очень сильно снижают точность найденной таким путем  $\chi_p$ .

Другим недостатком этого метода является его громоздкость даже в случае сравнительно простых молекул. Путем подбора надлежащих значений коэффициентов можно значительно повысить точность численных результатов расчета  $\chi_d$ , а значит,  $\chi_p$ , хотя такой полуэмпирический подбор коэффициентов идет всегда в ущерб теоретическому обоснованию самого метода. Во всяком случае в принципе возможно теоретически рассчитать  $\chi_d$  для большинства веществ. Можно надеяться, что в дальнейшем этот путь будет усовершенствован и упрощен.



Возможен и другой путь, который в отличие от чисто теоретического расчетного метода, можно для простоты назвать «полуэмпирическим» путем, или, точнее, путем косвенного расчета  $\chi_d$  (или  $\chi_p$ ) через посредство каких-либо измеренных на опыте немагнитных физических величин.

Хотя на первый взгляд представляется, что «теоретический» путь принципиально отличается от «полуэмпирического» пути, при ближайшем рассмотрении оказывается, что оба пути неизбежно опираются на те или иные специфические эмпирические данные. Так, например, формулы любого «теоретического» метода выражают  $\chi_d$  через экспериментально найденные расстояния между атомами в данной молекуле или в связи данного вида. Поэтому принципиального различия между обоими путями нет. «Полуэмпирический» метод отличается от «теоретического» лишь тем, что он опирается на иные, добытые из опыта физические величины.

Можно, например, воспользоваться соотношением, выведенным Кирквудом [30], в котором  $\chi_d$  связывается с экспериментально измеренной статической поляризуемостью  $\alpha$ . Применяя квантовомеханический вариационный приближенный метод, Кирквуд показал, что для центрально-симметричных систем

$$\alpha = \frac{4}{9ka_0} \left| \sum_i^k \bar{r}_i^2 \right|^2, \quad (2)$$

где  $a_0 = \frac{\hbar^2}{mc^2}$  — так называемый боровский радиус. Поскольку  $\alpha$  пропорционально  $\left| \sum_i^k \bar{r}_i^2 \right|^2$ , то, связывая выражение для  $\chi_d$  с (2), Кирквуд получил соотношение

$$\chi_d = -\frac{Ne^2 \sqrt{a_0}}{4mc^2} \sqrt{k\alpha} = -3,11 \times 10^{-6} \sqrt{k\alpha}. \quad (3)$$

Еще в 1936 г. Клемм [120] вскользь упомянул о возможности использования этого соотношения, однако он не сделал почти никаких дальнейших шагов.

Метод расчета поляризуемости Кирквуда неоднократно подвергался критическому рассмотрению. Так, например, Гельман [31] отметил, что серьезным недостатком метода

Кирквуда является фактически допускаемое им полное равноправие всех электронов\*). Гельман предлагал ввести в формулу (2) для  $\alpha$  добавочные коэффициенты, характеризующие вероятность смещения каждого данного электрона в электрическом поле. При наличии этих коэффициентов внешние электроны должны обладать большей вероятностью смещения в поле, чем внутренние.

Однако Гельман указал, что в случае введения таких коэффициентов в выражение (2) для поляризуемости, зависимость (3) вообще не имела бы места, так как в отношении прецессии в магнитном поле все электроны действительно равноправны. Иными словами, эти коэффициенты входили бы в формулу для поляризуемости, но должны были бы отсутствовать в выражении для восприимчивости.

Ганс и Мровка [4], рассматривая расчет Кирквуда, пришли к выводу, что выражение (2) для поляризуемости может быть получено из модели, в которой все электроны атома как бы расположены на одной оболочке, т. е. принцип Паули не учитывается. Ганс и Мровка категорически заключили отсюда, что формула (2) относится, таким образом, к заведомо неправильной модели атома, в которой все его электроны расположены на одной оболочке. Однако это заключение Ганса и Мровки, по нашему мнению, далеко не обязательно. Дело в том, что ни эти авторы, ни кто-либо другой до сих пор не доказали вовсе, что формула (3) вообще не может быть получена из оболочечной модели атома. Поэтому нам не представляется убедительным их утверждение, будто оболочечная модель несовместима с формулой (2) Кирквуда. Можно, например, себе представить, что хотя электроны расположены на разных оболочках, для простоты всем им приписан некоторый средний коэффициент смещаемости  $a$ .

Формула Кирквуда (3), выведенная для атомов (точнее, для центрально-симметричных систем), обычно считается применимой исключительно к атомам или атомарным ионам. Однако нетрудно видеть, что она сохраняет тот же вид

\*) Полагая, что нормальному состоянию электрона соответствует функция  $\psi_0$ , Кирквуд приписывает электрону в поле  $E$  функцию возмущенного состояния  $\psi = \psi_0 + aE$ , полагая коэффициент смещаемости электрона  $a$  одинаковым для всех электронов данной системы.

в применении к многоатомным системам, если только при выводе рассматривать такие системы как совокупность более или менее симметричных электронных облаков, и если считать, что начало координат для каждого электрона расположено в центре тяжести соответствующего электронного облака.

Таким образом, соотношение Кирквуда (3) может быть использовано для приближенного расчета  $\chi_d$  на основе измеренной на опыте поляризуемости  $\alpha$  как для атомов или ионов, так и для молекул.

К сожалению, до сих пор, насколько нам известно, не удалось строго теоретически обосновать формулу (3) Кирквуда, т. е. строго определить ее погрешность и границы применимости. Поэтому естественно попытаться рассмотреть, так сказать, апостериорное или экспериментальное ее обоснование — путь, неоднократно применяемый в таких случаях в физике и особенно в квантовой химии.

Поскольку формула Кирквуда (3) относится прежде всего к атомным системам, у которых в силу центральной

Таблица VI

Газы	$-\chi_{\text{эксп}} \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$ по методу Кирквуда
He	$2,02 \pm 0,08$	1,99
Ne	$6,96 \pm 0,14$	6,2
Ar	$19,2 - 19,72$	16,9
Kr	$29,0 \pm 0,4$	29,65
Xe	$45,5 \pm 0,7$	46,0

симметрии фанфлековский парамагнетизм  $\chi_p$  должен быть равен нулю, то естественно в первую очередь подвергнуть рассмотрению применимость (3) к атомам или ионам. Такого рода проверке было подвергнуто соотношение Кирквуда сначала им самим [30] (на атомах инертных газов), а затем Бриндли [122] и К. Фаянсом [123] (на ионах). В табл. VI сопоставлены вычисленные значения восприимчивости инертных газов с новейшими экспериментальными данными [121]. Чем вызвано большое расхождение между этими значениями у Ne и Ar, пока неясно. Сопоставив найденные из эксперимента значения диамагнитной восприимчивости ионов галоидов, щелочных и щелочноземельных металлов с вычисленными по формуле Кирквуда, Бриндли пришел к выводу, что уравнение Кирквуда «является, по-видимому, очень хорошим приближением к действительности». Фаянс, рассмотрев те же экспериментальные

данные для солей, пришел к несколько иным «опытным» значениям для восприимчивости ионов, чем Бриндли. Поэтому он не получил столь хорошего согласия между вычисленными по формуле Кирквуда и «опытными» значениями.

Однако для проверки применимости этой формулы к ионам можно рассмотреть данные, относящиеся к ионным солям, не разделяя их на части, принадлежащие катиону и аниону, поскольку такое разделение не всегда однозначно. Следует также заметить, что сами опытные данные, которыми пользовались Бриндли и Фаянс в 1933—1934 гг., далеко не безупречны. В табл. VII приведены новейшие данные.

Таблица VII

Вещество	Экспериментальная $-\chi \cdot 10^6$	Вычисленная по Кирквуду $-\chi_d \cdot 10^6$	Вещество	Экспериментальная $-\chi \cdot 10^6$	Вычисленная по Кирквуду $-\chi_d \cdot 10^6$
LiF	10,1	10,4	NaCl	30,3	30,4
NaF	15,6	15,4	KCl	38,7	39,0
KF	23,6	23,7	NH <sub>4</sub> F	23	21—24
LiCl	24,3	24,3	NH <sub>4</sub> Cl	36,7	37

При выборе веществ мы остановились на тех солях, где взаимная деформация ионов, по всей вероятности, не слишком велика и где, следовательно, можно полагать, что  $\chi_p \cong 0$ , а  $\chi \cong \chi_d$ .

Что касается проверки применимости соотношения (3) Кирквуда к молекулам, то этот вопрос в литературе вообще никогда подробно не рассматривался.

Ганс и Мровка [4] попытались применить к расчету молекул вариационный метод, применявшийся Кирквудом к расчету восприимчивости атомов. Таким образом, они приближенным методом рассчитывали как  $\chi_d$ , так и  $\chi_p$ , и сопоставляли с экспериментальными данными  $\chi = \chi_d + \chi_p$ . Между тем можно полагать, что  $\chi_p$  гораздо более чувствительна к точности расчета, чем  $\chi_d$ . Поэтому целесообразно применять метод Кирквуда только к расчету  $\chi_d$  и сопоставлять полученные данные с данными для  $\chi_d$ , рассчитанными каким-либо более совершенным и строгим методом.

Здесь следует прежде всего обратиться к молекуле  $H_2$ , у которой, как нам известно из строгих теоретических расчетов [72] и из изучения молекулярных спектров,  $\chi_p$  крайне мала.

В табл. VIII сопоставлены результаты квантовомеханических расчетов  $\chi_d$  и  $\chi_p$ , произведенных различными методами, и результат расчета  $\chi_d$  по формуле Кирквуда. Для иллюстрации приведено также значение найденной из опыта суммарной восприимчивости  $\chi$ .

Таблица VIII

Восприимчивость молекулы водорода  $H_2$ 

		$-\chi_d \cdot 10^6$ вычислен- ная	$-\chi_p \cdot 10^8$ вычислен- ная	$-\chi \cdot 10^6$ измеренная
Квантовомеханиче- ский расчет	Фан-Флек и Франк (1929) [65] . . . . .	4,71	0,51	3,9—4,0 [72] [73]
	Виттмер (1937) [66] . . . . .	4,15	0,25	
	Брукс (1941) [68] . . . . .	4,17	0,17	
	Тийё (1955) [67] . . . . .	4,01	0,14	
	Эспи (1956) [69] . . . . .	—	0,076	
	Рэмзи (1956) [70] . . . . .	—	0,0846	
	Хамека (1959) [71] . . . . .	4,0503	0,0055	
	Расчет по ф-ле Кирк- вуда	(при $\alpha = 7,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ) .	3,975	

Данные табл. VIII показывают, что формула (3) применима к случаю молекулы  $H_2$ . Более того, легко заметить, что квантовомеханический расчет по мере его уточнения привел постепенно почти к тому же значению  $\chi_d$ , которое вытекает из применения формулы (3). Обратимся теперь к более сложным молекулам и сопоставим данные расчета  $\chi_d$  по формуле Кирквуда с данными квантовомеханического расчета (по способу Тийё). Эти данные приведены в табл. IX. Следует заметить, что квантовомеханический расчет здесь выполнен с помощью расчетных коэффициентов Коулсона, которые, как отмечает Тийё, надо считать «наилучшими»,

поскольку они дают численные значения, наиболее близкие к опытным фактам. При использовании почти столь же «хороших» коэффициентов Слэттера все значения  $\chi_d$  несколько снижаются — примерно на 2%.

Таблица IX

Вещество	$-\chi_d \cdot 10^6$ , вычисленная квантовомеха- нически	$-\chi_d \cdot 10^6$ , вычисленная по формуле Кирквуда
Этан $C_2H_6$ . . . . .	29,8	28,1
н. Гексан $C_6H_{14}$ . . . . .	78,9	76,0
н. Октан $C_8H_{18}$ . . . . .	105,2	100,0
н. Нонан $C_9H_{20}$ . . . . .	118,5	112,0
н. Гексадекан $C_{16}H_{34}$ . . . . .	206,25	196,0
Этилен $C_2H_4$ . . . . .	24,27	25,7
Изобутен $C_4H_8$ . . . . .	52,2	50,1
Триметилэтилен $C_5H_{10}$ . . . . .	64,75	62,2
Метил-2-октен-2 $C_9H_{18}$ . . . . .	113,24	110,0
Циклогексан $C_6H_{12}$ . . . . .	74,2	71,0
Циклооктан $C_8H_{16}$ . . . . .	100,7	94,0
Метанол $CH_3OH$ . . . . .	23,5	23,8
Этанол $C_2H_5OH$ . . . . .	38,7	36,0

Данные теоретического расчета, приведенные в табл. IX, как правило, превышают  $\chi_d$ , вычисленные по формуле (3) Кирквуда, на 5%. Замена коэффициентов Коулсона, например, коэффициентами Слэттера уменьшает это расхождение примерно до 3%. Иными словами, разница между значениями, вычисленными квантовомеханически и вычисленными из (3), — того же порядка величины, что и расхождение между значениями, вычисленными квантовомеханически, но с помощью различных равновероятных расчетных коэффициентов.

Интересно и важно отметить, что для разветвленных изомеров предельных углеводородов, у которых в силу симметрии молекул фанфлековский член  $\chi_p$  должен наиболее приближаться к нулю, полуэмпирический метод расчета приводит к значениям  $\chi_d$ , практически совпадающим с опытными данными, между тем как теоретический метод дает резко отличные значения (см. табл. X).

Близость значений  $\chi_d$ , вычисленных по обычным методам квантовой химии и значений, вычисленных на основе экспе-

риментальных значений  $\alpha$  с помощью формулы (3) Кирквуда, показывает, что оба метода практически равноправны, по крайней мере в отношении как ионных, так и ковалентных соединений, не содержащих сопряженных связей.

Таблица X

Вещество	Квантовомеханический теоретический расчет $-\chi_d \cdot 10^{-6}$	Измеренная $\chi \cdot 10^6$	Расчет с помощью ф-лы Кирквуда $-\chi_d \cdot 10^6$
2, 2-диметилбутан $C_6H_{14}$	78,9	76,21	76,0
2, 2, 3-триметилбутан $C_7H_{16}$	91,68	88,32	88,0
2, 2, 3-триметилпентан $C_8H_{18}$	105,2	99,83	99,6
2, 2, 4-триметилпентан $C_8H_{18}$	105,2	98,3	99,5
2, 6-диметилоктан $C_{10}H_{22}$	132,13	122,54	123
2, 4-диметилнонан $C_{11}H_{24}$	144,91	134,68	135,3
3, 4-диметилнонан $C_{11}H_{24}$	144,91	134,70	135,0
4, 5-диметилнонан $C_{11}H_{24}$	144,91	134,52	135,0

Применяя формулу (3) Кирквуда, необходимо, однако, обратить внимание на то обстоятельство, что поляризуемость  $\alpha$ , входящая в это выражение, представляет собой статическую поляризуемость  $\alpha_\infty$ , соответствующую длине волны  $\lambda \rightarrow \infty$ . У некоторых веществ область селективного поглощения лежит в ультрафиолетовой области спектра. Поэтому поляризуемость  $\alpha_D$ , измеренная, как обычно, при  $D$ -линии натрия, практически мало отличается от  $\alpha_\infty$ . В тех случаях, когда полоса селективного поглощения лежит при длине волны  $\lambda_0$ , близкой к  $\lambda_D$ , можно воспользоваться приближенным дисперсионным соотношением

$$\alpha_\infty = \alpha_D \left[ 1 - \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_D} \right)^2 \right]$$

для внесения соответствующей поправки.

Предлагаемый нами полуэмпирический метод, очевидно, может давать разумные результаты лишь для тех веществ, к которым применима теория статической поляризуемости Кирквуда и вытекающая из нее формула (2) гл. I. В тех случаях, когда в молекуле имеются сопряженные связи (что,

например, имеет место в ароматических соединениях), предпосылки, положенные Кирквудом в основу его расчета  $\alpha$ , не могут быть признаны безупречными.

Теория Кирквуда рассматривает электроны как более или менее симметричные облака, деформирующиеся в электрическом поле. Однако, если  $n$  электронов обобществлены на ароматическом кольце, образуя кольцевое облако, то в электрическом поле  $E$  возможны два типа электрической поляризации: а) перераспределение электронов на кольце и б) смещение кольцевого облака как целого (рис. 3). Теория

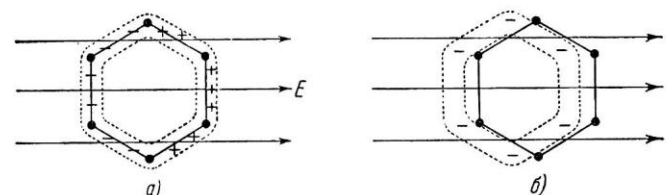


Рис. 3. Поляризуемость ароматической молекулы: а) перераспределение  $\pi$ -электронов на кольце; б) смещение кольца  $\pi$ -электронов.

Кирквуда при рассмотрении этого кольцевого облака учитывает преимущественно процессы второго типа. Если в действительности процессы первого типа играют существенную роль, то теория Кирквуда, слабо их учитывающая и сводящая наблюдаемую поляризуемость преимущественно к смещению облака, автоматически припишет электронному облаку несколько большие средние размеры (т. е. большее  $\sum_i r_i^2$ ), нежели существующие на самом деле. Следовательно, применение соотношения Кирквуда приведет к несколько завышенному значению диамагнитной восприимчивости  $\chi_d$ .

М. И. Адамов, М. Г. Веселов и Т. К. Ребане [108] впервые произвели точный квантовомеханический расчет поляризуемости  $\pi$ -электронов ароматических молекул на основе модели свободных электронов, предполагающей совершенно свободное перемещение  $\pi$ -электронов вдоль жесткой структурной сетки ароматических связей («металлическая модель»). В основе этой модели лежит предположение, что в электрическом поле преобладает перераспределение электронов



вдоль недеформирующихся связей (т. е. процесс первого типа). И вот строгий теоретический расчет этой модели, в подробности которого мы входить не будем, привел авторов [108] к чрезвычайно важному, с нашей точки зрения, результату. Оказалось, что эта модель дает вполне удовлетворительные результаты для продольной поляризуемости полиеновых цепочек, однако для простейших циклических ароматических молекул, как, например, бензол, результат расчета оказался несовместимым с опытными данными. Как отмечают авторы, «расчет дает в этом случае преувеличенные значения подвижности  $\pi$ -электронов». В самом деле, теоретически рассчитанная поляризуемость одних только шести  $\pi$ -электронов молекулы  $C_6H_6$  оказывается равной  $\sim 8,5 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>, между тем как суммарная, измеренная на опыте поляризуемость всей молекулы равна  $\sim 10 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>. Невозможно допустить, чтобы на долю всех  $\sigma$ -электронов этой молекулы приходилась поляризуемость  $\sim 1,5 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>.

Таким образом, необходимо заключить, что процессы перераспределения электронов играют в бензоле и ему подобных молекулах значительно менее существенную роль, чем в полиеновых цепочках. Поэтому не лишено смысла предположение, что для тех ароматических молекул, в которых процессы перераспределения электронов мало существенны, применение соотношения (3) Кирквуда к вычислению  $\chi_d$  является дозволенным.

Для проверки этого предположения полезно сопоставить данные квантовомеханического расчета восприимчивости некоторых простейших ароматических молекул с результатами, полученными с помощью формулы (3) Кирквуда. При квантовомеханическом расчете  $\chi_d$  мы разлагаем  $\chi_d$  на две составляющие  $\chi'_d$  и  $\chi''_d$ . Первая составляющая  $\chi'_d$  рассчитывается в предположении, что все  $\sigma$ -электроны молекулы строго локализованы, для чего используется примененный нами уже ранее метод Тийё. Вторая составляющая  $\chi''_d$  представляет собой диамагнетизм делокализованных  $\pi$ -электронов, вычислявшийся, как известно, неоднократно различными квантовомеханическими методами. Мы предполагаем, что сопряженные  $\pi$ -электроны влияют на диамагнетизм лишь в направлении, перпендикулярном к плоскости кольца. Обычно вычисляется не  $\chi''_d$ , а  $\chi''_{d\perp}$ , т. е. компонента  $\chi''_d$ , перпендикулярная к пло-

скости кольца. Очевидно  $\chi''_d = \frac{1}{3} \chi''_{d\perp}$ , поскольку в направлениях, параллельных плоскости кольца, вклад  $\chi''_{d\parallel}$  делокализации в  $\chi_d$  вероятно очень незначителен. На основании всего сказанного мы получаем следующие данные (см. табл. XI).

Таблица XI

Вещество	Теоретический расчет			Полуэмпирический расчет (по Кирквуду) $-\chi_d \cdot 10^6$
	по методу Тийё без $\pi$ -электронов $-\chi'_d \cdot 10^6$ *)	делокализация $\pi$ -электронов $-\chi''_d \cdot 10^6$ **)	$-(\chi'_d + \chi''_d) \times$ $\times 10^3 =$ $= -\chi_d \cdot 10^6$	
Бензол $C_6H_6$	52,51	12	64,51	65
Нафталин $C_{10}H_8$ . . .	79,15	28,8	107,95	107
Антрацен $C_{14}H_{10}$ . .	101,1	46,5	147,6	155
Фенантрен $C_{14}H_{10}$ . .	101,1	46,5	147,6	151

\*) Применяя коэффициенты Коулсона.  
\*\*) Полагая  $\chi''_{d\perp} = -36,5 \cdot 10^{-6}$  для бензольного кольца и принимая (по Паулингу) для нафталина  $36,5 \cdot 2,40$ ; для антрацена  $36,5 \cdot 3,88$ , то же для фенантрена.

Эти результаты показывают, что по крайней мере при рассмотрении некоторых указанных в таблице ароматических соединений оба метода расчета приводят практически к весьма близким численным значениям  $\chi_d$ .

Мы заранее можем сказать, что этот факт нельзя экстраполировать на любые другие ароматические соединения. Суммируя, однако, все эти факты воедино, мы приходим к выводу, что «полуэмпирический» метод фактически не уступает в надежности «теоретическому» методу в применении не только к ионным и несопряженным ковалентным соединениям, но и к некоторым ароматическим молекулам.

Практическая ценность этого факта состоит в том, что метод, основанный на применении формулы (3) Кирквуда,

во много раз проще и удобнее для вычисления  $\chi_d$  (если известна из опыта  $\alpha$ ), чем кропотливый теоретический расчет по связям. Таким образом, мы получаем в свое распоряжение новый магнетохимический метод, позволяющий быстро рассчитывать  $\chi_d$ , а следовательно, и приближенно находить интересующую нас характеристическую величину  $\chi_p$ , если на опыте измерена суммарная диамагнитная восприимчивость  $\chi$ .

Как уже указывалось выше, определение  $\chi_p$  возможно экспериментальным путем на основании весьма сложных спектроскопических исследований, и притом лишь для некоторых молекул. Непосредственный теоретический расчет  $\chi_p$  не только сложен, но к тому же приводит в большинстве случаев к весьма неточным результатам и, таким образом, не оправдывает затраченного на него большого труда. Поэтому важно знать, дает ли намеченный здесь полуэмпирический путь нахождения  $\chi_p$  мало-мальски надежные результаты. В таблице XII сопоставлены данные определения  $\chi_p$  различными методами. Разброс данных теоретического расчета при использовании различных расчетных коэффициентов очень велик. Однако, как мы увидим ниже, для нас зачастую важны не столько абсолютные значения  $\chi_p$ , сколько их относительное изменение в гомологических рядах. Между ходом значений  $\chi_p$ , вычисленных полуэмпирически, и ходом значений, найденных теоретически, можно заметить отчетливую аналогию.

Такая же аналогия заметна между ходом значений  $\chi_p$ , полученных из спектроскопии, и ходом значений  $\chi_p$ , вычисленных полуэмпирическим методом.

Все эти соображения показывают, что сопоставлять между собою следует лишь значения  $\chi_p$ , найденные одинаковым методом.

Поскольку  $\chi_d$  пропорционально  $\sum_i \bar{r}_i^{-2}$ , можно, очевидно,

ожидать, что там, где взаимное влияние связей (или отдельных атомов) друг на друга невелико, должна наблюдаться аддитивность  $\chi_d$  в гомологических рядах. Таким образом, исследование отклонений от аддитивности  $\chi_d$  позволяет делать выводы о характере взаимного влияния связей (или атомов).

Величина  $\chi_p$  отражает прежде всего асимметрию электронных облаков. Если взаимное влияние связей (или атомов) друг на друга невелико, то и  $\chi_p$  должна обнаруживать аддитивность в гомологических рядах.

Таблица XII

Вещество	$+\chi_p \cdot 10^6$ из спектроскопических данных	$+\chi_p \cdot 10^3$ из теоретических расчетов	$+\chi_p \cdot 10^6$ , вычисление полуэмпирическим методом из $\chi_p = \chi - \chi_d$
H <sub>2</sub> . . . . .	0,0846	0,055—0,076	$\ll 1$ 5,3 ~0,3 2,7 4,0 26,2 кристаллы
HJ . . . . .	4,2 (DJ)		
LiF . . . . .	0,88—1,22		
RbF . . . . .	1,8—2,4		
CsF . . . . .	3,13—4,1		
TiCl . . . . .	23	молекулы	
н. Гексан C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> . . .		5,1 *)	2,0
н. Октан C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> . . .		7,0	3,2
н. Нонан C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> . . .		11,2	4,0
Циклогексан C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> . .		7,86 *)	4,9
Изобутен (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>		5,52 *)	5,7
Триметилэтилен (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH—CH <sub>3</sub>		6,82	7,5
Метил-2-октен-2 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>		12,12	10,0

\*) При применении коэффициентов Коулсона. Использование коэффициентов Слэтера снижает численные значения  $\chi_p$  в 5—7 раз!

Изучение отклонений  $\chi_p$  от аддитивности позволяет делать выводы о характере взаимодействия связей.

Таким образом, восприимчивость диамагнитного соединения может быть представлена в виде

$$\chi = \sum \chi_{dA} + \sum \delta_d + \sum \chi_p + \sum \delta_p, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \sum \chi_{dA} + \sum \delta_d &= \chi_d, \\ \sum \chi_p + \sum \delta_p &= \chi_p. \end{aligned}$$

Изучая  $\chi_d$  и  $\chi_p$  в отдельности, мы выявляем хотя бы приближенные значения всех величин, входящих в эти выражения, что позволяет, как мы увидим ниже, делать ряд заключений об особенностях строения химических связей.

Нетрудно видеть, что паскалевская схема

$$\chi = \sum \chi_A + \sum \lambda \quad (5)$$

существенно отличается от нашей тем, что, во-первых, в ней  $\sum \chi_A$  хотя и является диамагнитной величиной, тем не менее она не равна  $\sum \chi_{dA}$  и, во-вторых, тем, что  $\sum \lambda$  схемы Паскаля оказывается заведомо «сборной» величиной, охватывающей по меньшей мере  $\chi_p + \sum \delta_p + \sum \delta_d$ .

Таким образом, структурные поправки  $\lambda$  схемы Паскаля являются весьма грубыми и физически неопределенными характеристиками по сравнению с нашими  $\chi_p$ ,  $\delta_p$  и  $\delta_d$ . Это показывает, что предлагаемый нами, хотя и приближенный, полуэмпирический метод анализа магнитных восприимчивостей диамагнитных веществ является все-таки более тонким методом изучения особенностей строения химических связей, чем метод Паскаля.

Существенным преимуществом предлагаемого метода перед методом Паскаля является также и то, что он позволяет одинаковым путем определять  $\chi_d$  и  $\chi_p$ , независимо от того, относится ли данное соединение к числу ионных или ковалентных соединений.

Схема Паскаля может быть формально приложена к тем и к другим, но с разными значениями наперед определенных из опыта паскалевских констант  $\chi_A$  и  $\lambda$ . Поэтому для того, чтобы представить восприимчивость данного вещества в паскалевской форме  $\chi = \sum \chi_A + \sum \lambda$ , необходимо заранее определить, к какому из этих видов оно относится. Если же данное вещество относится к промежуточному типу, то применение формулы Паскаля требует предварительного всестороннего исследования различных ему подобных веществ для определения соответствующих переходных значений инкрементов. Иначе обстоит дело с применением нашей схемы, ибо, измерив  $\chi$  и  $\alpha$  на опыте, мы определяем значения  $\chi_d$  и  $\chi_p$  в отдельности и можем представить  $\chi$  в виде  $\chi = \chi_d + \chi_p$ , не зная заранее ничего о виде связи и, напротив, определяя этот вид на основании магнитных исследований.

При применении нового метода к многоатомным системам и развитию аддитивных схем вышеуказанного типа:

$$\chi = \sum \chi_{dA} + \sum \delta_d + \sum \chi_p + \sum \delta_p \quad (6)$$

возникают вопросы о том, как распределяются наблюдаемые нами суммарные  $\sum \chi_{dA}$  и  $\sum \chi_p$  между отдельными их носителями.

В отношении распределения  $\chi_d$  между отдельными атомами или ионами можно полагать, что в соответствии с соотношением Кирквуда (3)  $\chi_d$  распределяется между ними пропорционально их  $\sqrt{ka}$ . В отношении распределения  $\chi_p$  следует иметь в виду, что она вряд ли может возникнуть только у одного атома в молекуле, следовательно, прежде всего надо выяснить группу атомов, являющуюся носителем  $\chi_p$ .

Задача эта является сравнительно простой, когда можно сопоставить два соединения примерно одинакового состава и строения, но отличающиеся, например, только двойной связью  $C=C$ , или только тройной связью  $C \equiv C$  и т. п.

Внутри этих групп парамагнетизм  $\chi_p$  распределяется, очевидно, поровну между одинаковыми атомами  $C$ . Вопрос становится, однако, сложнее, если речь идет о группах различных атомов, как, например, группах  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C \equiv N$  и т. п. В этом случае парамагнетизм не может распределяться поровну между различными атомами внутри группы. Если учесть, что фанфлековская компонента согласно (10) гл. I может быть грубо приближенно представлена в виде

$$\chi_p \cong \frac{N}{(E_l - E_k)} \sum |(k| M_z |l)|^2 \cong \frac{A}{(E_l - E_k)}, \quad (7)$$

где  $\overline{(E_l - E_k)}$  — среднее значение  $(E_l^0 - E_k^0)$ , а поляризуемость, согласно теории оптической дисперсии,

$$\alpha = \frac{B}{(E_l - E_k)}, \quad (8)$$

то  $\chi_p \approx \alpha$ . Таким образом, можно полагать, что  $\chi_p$  распределяется между атомами группы пропорционально их поляризуемостям.

Аналогичный вопрос возникает при изучении диамагнитных ионных солей, где бывает важно выяснить, как

распределяется суммарная  $\chi_p$  ионной соли между входящими в ее состав различными ионами. Поскольку каждый атомный ион в чистом виде является центрально-симметричным и, следовательно, лишен всякого собственного парамагнетизма, то, очевидно, парамагнетизм соли является результатом взаимной деформации ионов, которая должна быть примерно пропорциональной поляризуемостям ионов. Поэтому можно предполагать, что парамагнетизм распределяется между ионами тоже приблизительно пропорционально их поляризуемостям.

К этим вопросам мы вернемся при рассмотрении отдельных видов связей.

Следует остановиться еще на одном интересном следствии, вытекающем из возможности приближенного разделения  $\chi$  на  $\chi_d$  и  $\chi_p$ .

В гл. I § 2 мы вывели приближенное соотношение (20), имеющее место у систем, обладающих осевой симметрией:

$$\bar{\chi}_p \cong \frac{2}{3} \frac{(\Delta\chi_d)^2}{\bar{\chi}_d}, \quad (9)$$

откуда

$$\Delta\chi_d = \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\bar{\chi}_d \bar{\chi}_p}. \quad (10)$$

Имея в виду, что при осевой симметрии анизотропия суммарной восприимчивости

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = \Delta\chi_d + \Delta\chi_p, \quad (11)$$

где  $\Delta\chi_d = \chi_{d\parallel} - \chi_{d\perp}$ , а  $\Delta\chi_p = -\chi_{p\perp}$ , поскольку  $\chi_{p\parallel} = 0$ , и припоминая, что  $\chi_{p\perp} = \frac{2}{3} \chi_p$ , мы получаем

$$\Delta\chi = 1,23 \sqrt{\bar{\chi}_d \bar{\chi}_p} - 1,5 \bar{\chi}_p. \quad (12)$$

Таким образом, оказывается, что выделение  $\chi_d$  и  $\chi_p$  позволяет оценить анизотропию  $\Delta\chi$ . Как мы увидим в дальнейшем, эта величина может быть использована, например, для некоторых расчетов в области явлений ядерного магнитного резонанса.

Резюмируя все вышеизложенное, мы приходим к выводу, что может быть построен новый метод магнетохимического исследования, отличный от схемы Паскаля, последовательно проводящий разделение измеренной магнитной восприимчивости

диамагнитного вещества на ланжевендовскую и фанфлековскую компоненты путем приближенного расчета ланжевендовской компоненты. Этот приближенный расчет удастся осуществлять двумя путями: а) теоретическим методом расчета и б) полуэмпирическим методом расчета, опирающимся на опытное значение статической поляризуемости.

Как показывает приведенное сопоставление численных результатов обоих этих методов, они практически равноправны. Учитывая этот факт, мы в дальнейшем будем пользоваться полуэмпирическим методом расчета ввиду его большей простоты и удобства. Применение более простого метода позволяет нам подвергнуть рассмотрению весьма обширный опытный материал.

## ГЛАВА III

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ИОННОЙ СВЯЗИ  
В МОЛЕКУЛАХ И КРИСТАЛЛАХ

## § 1. Общие особенности ионных связей

Характерной особенностью ионной связи является превращение реагирующих друг с другом атомов в противоположно заряженные ионы, сдерживаемые электростатическими силами. Таким образом, соединение с ионной связью представляет собою совокупность ионов, в той или иной степени сохраняющих свою индивидуальность как в молекулах, так и в кристаллах. Поскольку мы здесь рассматриваем лишь так называемые диамагнитные соединения, то естественно полагать, что электронные оболочки всех ионов, входящих в состав этих соединений, лишены магнитного момента.

Если бы ионы были абсолютно жесткими и полностью сохраняли свою индивидуальность в данном соединении, то магнитная восприимчивость соединения должна была бы аддитивно складываться из восприимчивостей отдельных ионов. Поскольку в этом частном случае каждый ион являлся бы строго центрально-симметричной системой, то восприимчивость каждого иона должна была бы представлять собою «чистый» ланжевеновский диамагнетизм  $\chi_d$  и, следовательно, восприимчивость  $\chi$  всей совокупности была бы

$$\chi = \sum \chi_{d+} + \sum \chi_{d-}$$

где  $\chi_{d+}$  и  $\chi_{d-}$  — ланжевеновская восприимчивость аниона и катиона соответственно. Фактически же ионы вовсе не являются абсолютно жесткими системами, о чем свидетельствуют их оптические свойства.

Благодаря электрическим силам взаимодействия ионы взаимно деформируются, в результате чего симметрия элек-

тронных оболочек ионов теряет в той или иной мере свой шаровой характер. Снижение степени симметрии ионов должно приводить к возникновению фанфлековского парамагнетизма  $\chi_p$ , накладывающегося на ланжевеновский диамагнетизм  $\chi_d$ , так что восприимчивость соединения приобретает следующий вид:

$$\chi = \chi_d + \chi_p$$

Диамагнитную компоненту можно представить в виде суммы

$$\chi_d = \chi_{d+} + \chi_{d-}$$

где  $\chi_{d+}$  и  $\chi_{d-}$  ланжевеновские восприимчивости анионов и катионов соответственно. Представление парамагнитной компоненты  $\chi_p$  в виде суммы парамагнетизмов анионов и катионов вряд ли целесообразно, поскольку  $\chi_p$  обусловлена взаимной деформацией ионов. Присутствие  $\chi_p$  в ионном соединении указывает на зарождение ковалентной связи между ионами. Такого рода фанфлековский парамагнетизм, возникший в результате взаимодействия между анионами и катионами, мы называем *индуцированным парамагнетизмом*, поскольку он должен постепенно уменьшаться при удалении ионов друг от друга и появляться и усиливаться при их взаимном сближении.

Все эти ионы лишены собственного магнитного момента, однако те из них, которые являются молекулярными (многоатомными) ионами, связанными ковалентными связями, могут даже в изолированном состоянии обладать фанфлековским парамагнетизмом. Этот внутренний фанфлековский парамагнетизм, присущий некоторым видам молекулярных ионов, обладающих по своей природе известной электронной асимметрией, мы будем называть *собственным парамагнетизмом*. Таким образом, в соединениях с ионной связью надо различать два вида фанфлековского парамагнетизма:

1) *индуцированный парамагнетизм*, вызванный деформацией иона в окружающем его веществе, и 2) *собственный парамагнетизм*, характерный для тех ковалентных связей, которые существуют внутри данного сложного молекулярного иона. Рассмотрим более подробно эти два вида фанфлековского парамагнетизма. Поскольку индуцированный фанфлековский парамагнетизм  $\chi_{p_i}$  возникает вследствие взаимной деформации ионов, то он должен быть некоторой



(вероятно нелинейной) функцией поляризуемости, т. е.

$$\chi_{p_i} = \varphi_1(\alpha). \quad (1)$$

Вид этой функции нам неизвестен.

Обратимся теперь к случаю, когда один сорт ионов или некоторые, или даже все виды ионов, входящие в состав данного соединения, с самого начала обладают внутренней асимметрией электронных облаков и, следовательно, собственным фанфлековским парамагнетизмом  $\chi_{p_0}$ . При взаимодействии ионов друг с другом в кристаллической решетке происходит деформация ионов, так что  $\chi_{p_0}$  претерпевает изменение  $\delta\chi_{p_0}$ , которое в свою очередь, согласно только что изложенным соображениям, также должно зависеть от поляризуемости

$$\delta\chi_{p_0} = \varphi_2(\alpha). \quad (2)$$

Таким образом, собственный парамагнетизм ионного соединения можно представить в виде

$$\chi'_{p_0} = \bar{\chi}_{p_0} + \varphi_2(\alpha). \quad (3)$$

Суммарный парамагнетизм ионного диамагнитного соединения

$$\chi_p = \chi_{p_i} + \chi'_{p_0} = \chi_{p_0} + \varphi(\alpha). \quad (4)$$

Если мы будем исследовать гомологический ряд сходных между собою соединений, не содержащих ионов с собственным парамагнетизмом (т. е. соединений, у которых  $\chi_{p_0} = 0$  и  $\varphi_2(\alpha) = 0$ ), то мы получим некоторую зависимость  $\chi_{p_i}$  от  $\alpha$ , причем с убыванием  $\alpha$  будет по какому-то закону убывать и  $\chi_{p_i}$ . Но каков бы ни был вид этой зависимости, она обязательно должна обнаружить одну характерную особенность. При экстраполяции  $\alpha \rightarrow 0$  индуцированный парамагнетизм  $\chi_{p_i}$  должен стремиться к нулю. Очевидно, если собственный парамагнетизм во всех соединениях данного ряда отсутствует, то кривая зависимости  $\chi_p$  от  $\alpha$  в этом гомологическом ряду должна обязательно проходить через начало координат (рис. 4).

Напротив, если  $\chi_{p_0} \neq 0$ , то при экстраполяции  $\alpha \rightarrow 0$  должны исчезать лишь члены  $\varphi(\alpha)$ . Следовательно, если у всех членов данного ряда имеется одинаковый собственный парамагнетизм (одинаковый молекулярный ион), то

кривая зависимости  $\chi_p$  от  $\alpha$  при  $\alpha \rightarrow 0$  пересечет ось  $\chi_p$  в точке  $\chi_{p_0}$  (рис. 5). Таким образом, изучение зависимости  $\chi_p(\alpha)$  открывает интересную новую возможность определения и исследования внутренних связей в молекулярных диамагнитных ионах. Эти вопросы были до сих пор недоступны магнетохимии.

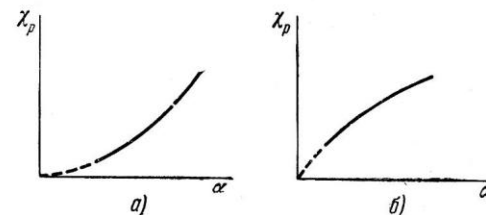


Рис. 4. Примерные типы зависимости  $\chi_p$  от  $\alpha$  в гомологическом ряду при  $\chi_{p_0} = 0$ .

Рассмотрим еще один частный случай. Пусть в ионном соединении, состоящем из атомных ионов, имеется известная примесь ковалентных состояний, обладающих собственным

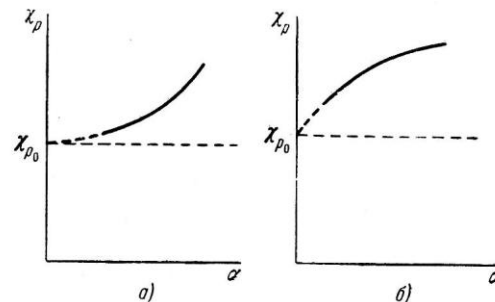


Рис. 5. Примерные типы зависимости  $\chi_p$  от  $\alpha$  при наличии собственного парамагнетизма.

парамагнетизмом  $\chi_{p_0}$  (например, ковалентных состояний с двойной связью, о них см. гл. V). Тогда, очевидно, зависимость  $\chi_p$  от  $\alpha$  представится кривой, пересекающей при  $\alpha \rightarrow 0$  ось  $\chi_p$ . Мы не сможем определить величину  $\chi_{p_0}$ , приходящуюся на одну молекулу, если концентрация этих ковалентных

состояний нам неизвестна, но зато мы сможем с уверенностью констатировать наличие таких состояний, что уже само по себе зачастую представляет большой интерес. Надо отметить, что подобного рода исследования зависимости  $\chi_p(\alpha)$  могут быть поставлены не только на гомологических рядах, но, что практически гораздо важнее, например, на растворах данного соединения в зависимости от концентрации и даже температуры. Возможно, что такого рода исследования позволят получить новые сведения о процессах диссоциации, гидратации, радиолиза и т. д. Для этого необходимо определять на одном и том же объекте зависимость от концентрации или от температуры и т. д. как магнитной восприимчивости, так и поляризуемости.

Мы не обнаружили в литературе данных о такого рода параллельных исследованиях.

Переходим к рассмотрению отдельных видов ионных соединений.

## § 2. Соединения, состоящие из простых ионов

Рассмотрим соединения, ионы которых представляют собою отдельные заряженные атомы. К числу этого рода соединений относятся, например, щелочногалогидные и щелочноземельногалогидные соединения, некоторые окислы и гидриды. Щелочногалогидные ионные соединения исследовались многочисленными авторами. При обработке опытных данных почти все авторы исходили из предположения, что наблюдаемая ими диамагнитная восприимчивость  $\chi$  представляет собою лишь чистую ланжевендовскую компоненту. Иными словами, они считали  $\chi_p = 0$ . Опираясь на это предположение, они пытались найти на основе принципа аддитивности значения диамагнитной восприимчивости отдельных видов ионов. Найденные таким путем значения ионных восприимчивостей нередко сопоставлялись с результатами теоретических расчетов. Однако вряд ли можно признать законным такой метод интерпретации опытных данных, поскольку он априори игнорирует фанфлековский парамагнетизм. Применение этого метода нередко оправдывают тем, что в изучаемых веществах ионы представляют собою «почти» центрально-симметричные атомные системы, у которых  $\chi_p$  должно быть близким к нулю. Такое рассуждение, однако, опровергается

хотя бы тем опытным фактом, что даже в системах типа NaCl — KCl, NaCl — LiCl и т. п. магнитная восприимчивость смешанных кристаллов не является линейной функцией состава [43], [44]. Соответствующая кривая приведена на рис. 6. Характерно, что молекулярная рефракция, а следовательно, и поляризуемость этих систем обнаруживают почти строго линейный ход. Обращая внимание на это обстоятельство, мы уже ранее указывали [45], что, по-видимому, отклонение хода суммарной восприимчивости такого рода систем от линейности можно интерпретировать как отчетливое проявление того факта, что  $\chi_p \neq 0$ . Используя данные о зависимости поляризуемости  $\alpha$  от состава и пользуясь теорией Кирквуда, можно действительно показать, что ланжевендовская компонента диамагнетизма  $\chi_d$  этих систем почти строго линейно зависит от состава. Измеряя в каждой точке диаграммы разность  $\chi - \chi_d = \chi_p$ , можно, таким образом, определить соответствующие значения фанфлековского парамагнетизма. Следует заметить, что нелинейный ход зависимости  $\chi$  от состава в системах, где  $\alpha$  и  $\chi_d$  обнаруживают линейную зависимость, может быть объяснен из общих соображений теории индуцированного парамагнетизма. В самом деле, как мы видели, в ряду однотипных ионных соединений  $\chi_{p_i} = \varphi_1(\alpha)$ , где  $\varphi_1(\alpha)$  — некоторая нелинейная функция. Поэтому, хотя  $\alpha$  и  $\chi_d$  изменяются в данном случае линейно с составом,  $\chi_p$  должна изменяться нелинейно. Таким образом, на линейную зависимость  $\chi_d$  накладывается нелинейная зависимость  $\chi_p$ , что и приводит к отклонению зависимости суммарной восприимчивости  $\chi$  от линейного хода. Схематически этот эффект



представлен на рис. 6 (для удобства диамагнитные восприимчивости  $\chi$  и  $\chi_d$  представлены в верхней части диаграммы, а  $\chi_p$ , наоборот, в нижней).

Нелинейный ход  $\chi$  в системах твердых растворов солей можно интерпретировать и с несколько иной точки зрения. Нарушение правильности чередования ионов в смешанных кристаллах твердых растворов должно неизбежно вносить дополнительную асимметрию в строение электронных оболочек ионов, а усиление асимметрии влечет за собою увеличение  $\chi_p$ . Таким образом, мы приходим к выводу о том, что нелинейность хода восприимчивости  $\chi$  отражает также влияние дефектов в решетках твердых растворов. Этот вывод открывает фактически возможность изучения дефектов в диамагнитных кристаллах с помощью магнитных исследований. Мы вправе, например, ожидать, что наличие дефектов упаковки в однородных ионных кристаллах должно приводить к усилению  $\chi_p$ .

К более подробному рассмотрению твердых растворов мы вернемся несколько позже, после изучения чистых исходных солей. Во всяком случае приведенные опытные данные [43], [44] отчетливо показывают, что широко практикуемое игнорирование  $\chi_p$  в ионных системах является принципиально ошибочным. В таком случае не могут заслуживать серьезного доверия и численные значения ионных восприимчивостей, полученные неправомерным путем без учета  $\chi_p$ , широко публикуемые в различного вида таблицах и сводках (например, [35], [46]).

Поэтому нами была заново проделана работа по определению ионных диамагнитных восприимчивостей. Прежде всего мы попытались определить  $\chi_d$  и  $\chi_p$  из имеющихся опытных данных восприимчивости щелочногалогидных солей в кристаллическом состоянии (см. табл. I).

Присматриваясь к табл. I мы замечаем, во-первых, что при одинаковом анионе в большинстве случаев  $\chi_p$  возрастает с увеличением атомного номера катиона. Во-вторых, при одинаковом катионе  $\chi_p$  растет по мере увеличения атомного номера аниона.

Значительная величина  $\chi_p$ , например, у иодидов убедительно показывает, что возникновение фанфлековского парамагнетизма здесь обусловлено деформацией ионов и их от-

клонением от центральной симметрии. Нетрудно видеть, что если в ряду LiF, LiCl, LiBr и LiI деформация происходит преимущественно в анионах, т. е. ионах галоидов, то, напротив, в ряду LiF, NaF, KF и т. д. постепенное увеличение  $\chi_p$  обусловлено главным образом ростом деформации катионов. В таких соединениях как RbBr, RbI, CsBr и CsI  $\chi_p$  связана с взаимной деформацией обоих ионов одновременно.

Таблица I

## Щелочногалогидные соли в кристаллическом состоянии

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi \cdot 10^3$	$-\chi_d \cdot 10^3$	$\chi_p \cdot 10^3$
LiF	0,93	10,1	10,4	~0,3
NaF	1,19	15,6	15,4	~0
KF	2,06	23,6	23,7	~0
RbF	2,69	31,9	34,6	2,7
CsF	3,82	44,5	48,5	4,0
LiCl	3,02	24,3	24,3	~0
NaCl	3,5	30,3	30,4	~0
KCl	4,3	38,7	39,0	0,3
RbCl	5,00	46,0	51,0	5,0
CsCl	6,05	56,7	65,00	8,3
LiBr	4,2	34,7	39,0	4,5
NaBr	4,57	42,1	45,4	3,3
KBr	5,5	49,17	54,3	4,83
RbBr	6,4	56,4	65,0	8,6
CsBr	7,5	67,2	79,0	12,8
LiI	6,35	50	58,3	8,3
NaI	6,84	57,0	64,0	7,0
KI	7,766	63,8	73,5	9,7
RbI	8,41	69,6—72,2	87,0	17,4
CsI	9,77	82,6	101,0	18,4

Неоднократно делались попытки чисто теоретического расчета  $\chi_d$  и  $\alpha$  для различных ионов и солей. Наибольший интерес в качестве объекта представляют с этой точки зрения кристаллы KCl, для которых имеются особенно надежные опытные данные.



Первый шаг в области расчетов был осуществлен Л. Паулингом [47], пользовавшимся весьма приближенными формулами. Полагая, что ионы  $K^+$  и  $Cl^-$  в кристалле KCl никак не отличаются по своему строению от ионов в «свободном» состоянии, Паулинг получил для KCl  $\chi_d = -45,7 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha = 11,42 \cdot 10^{-24}$ . Слэтер [48], пользуясь более строгой расчетной формулой, получил для KCl  $\chi_d = -40,19 \cdot 10^{-6}$ .

Изменив метод Слэтера в том направлении, что константы экранирования вычислялись отдельно для  $s$ - и  $p$ -орбит (между тем как Слэтер считал эти константы орбит  $2s$  и  $2p$  одинаковыми), Энгюс получил  $\chi_d = -35,92 \cdot 10^{-6}$ .

Наиболее тщательный квантовомеханический расчет ланжевенновской компоненты восприимчивости ионного кристалла был осуществлен недавно Кристофелем [50] для кристалла KCl.

Расчет Кристофеля выделяется из всех, произведенных до сих пор [47—49] расчетов тем, что в нем впервые учитывается отличие волновых функций ионов K и Cl в кристалле от таковых в свободном состоянии. Кристофель опирается при этом на метод расчета радиальных волновых функций  $f_{nl}r_i(r)$  ионов в кристалле, предложенный М. И. Петрашень, А. В. Ивановой и Г. Вольфом [51], позволяющий учесть деформирующее влияние (сжатие или разрыхление) поля кристалла на электронные оболочки ионов. Не входя в рассмотрение методических подробностей расчета, обратимся к его результатам.

Кристофель [50] получает для  $\chi_d$  соли KCl и для изолированных ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  в свободном состоянии и в кристалле следующие значения:

Ион	$K_{\text{своб}}^+$	$Cl_{\text{своб}}^-$	$K_{\text{в крист}}^+$	$Cl_{\text{в крист}}^-$	KCl <sub>крист</sub>
$-\chi_d \cdot 10^6$	15,3	30,4	16,6	24,3	40,9

Таким образом, результат Кристофеля для  $\chi_{d \text{ крист}}$  наиболее близок к результату Слэтера, лишь немного превышая его. Наиболее надежные опытные данные для кристаллов KCl

представляются в следующем виде:

$$\left. \begin{array}{l} -\chi \cdot 10^6 \\ 38,4 \text{ [52]} \\ 38,8 \text{ [53]} \\ 38,8 \text{ [54]} \\ 38,6 \text{ [55]} \\ 38,6 \text{ [56]} \\ 39,1 \text{ [57]} \end{array} \right\} \text{Среднее } \chi = -38,72 \sim -38,7 \cdot 10^{-6}.$$

Сопоставляя их с расчетами Паулинга, Слэтера и Энгюса, мы должны забраковать расчет Энгюса как дающий сильно заниженное значение.

Согласно формуле Кирквуда, имея в виду, что из опытных данных  $\alpha = 4,35 \cdot 10^{-24}$  ( $n_D = 1,490$ ), мы получаем для кристаллического KCl  $\chi_d = -39,0 \cdot 10^{-6}$ , откуда  $\chi_p = 0,3 \cdot 10^{-6}$ . Наше значение  $\chi_d$  наиболее близко к результату Слэтера, но все же несколько ниже его.

Если принять значение, вычисленное Кристофелем, т. е. принять  $\chi_d = -40,9 \cdot 10^{-6}$ , то  $\chi_p$  оказалась бы равной  $2,2 \cdot 10^{-6}$ . Однако следует обратить внимание на то обстоятельство, что вычисление поляризуемости, сделанное Кристофелем [50] на основании полученных им же волновых функций, приводит к значению  $\alpha = 5,09 \cdot 10^{-24}$  вместо вышеприведенного экспериментального  $4,35 \cdot 10^{-24}$ . Естественно думать, что завышенное расчетное значение  $\alpha$  неизбежно должно соответствовать также завышенному значению  $\chi_d$ . Поэтому мы считаем, что вычисленное Кристофелем значение  $\chi_d = -40,9 \cdot 10^{-6}$  является завышенным, а следовательно, оно не позволяет вычислить  $\chi_p$ . Мы полагаем приведенные нами значения  $\chi_d$  и  $\chi_p$  более близкими к действительности. Необходимо заметить, что путь, начатый Кристофелем, представляет интерес для расчетного определения  $\chi_d$  и  $\chi_p$ . Однако метод расчета требует, очевидно, дальнейшего уточнения. Таким образом, мы приходим к выводу: расчеты Паулинга, Слэтера и Кристофеля дают завышенные значения  $\chi_d$  и  $\alpha$ , а расчет Энгюса дает сильно заниженное значение. Единственный метод, учитывающий опытное значение  $\alpha$  при

вычислении  $\chi_d$ , есть приближенный метод Кирквуда, дающий промежуточное значение  $\chi_d$ .

Вычисленные из соотношения Кирквуда значения ланжевенновской компоненты восприимчивости  $\chi_d$  солей открывают новую возможность определения соответствующих ионных восприимчивостей  $\chi_{d+}$  и  $\chi_{d-}$ . Это разделение может быть осуществлено двумя путями, либо непосредственно разделением  $\chi_d$  на  $\chi_{d+}$  и  $\chi_{d-}$ , либо косвенно через разделение поляризуемости  $\alpha$  на  $\alpha_+$  и  $\alpha_-$  с последующим применением соотношения Кирквуда к каждому виду ионов. Такого рода разделения предполагают применимость принципа аддитивности и к ланжевенновским восприимчивостям  $\chi_d$  и к поляризуемостям  $\alpha$ .

Самое удобное — это воспользоваться для этой цели значениями  $\chi_{d+}$  или  $\alpha_+$  для иона  $\text{Li}^+$ , которые могут быть вычислены более надежно, чем для любых других ионов. Считаются наиболее надежными значения  $\chi_{d+}$  для  $\text{Li}^+$ ,  $-\chi_d = 0,7 \cdot 10^{-6}$  (Слэтер), откуда мы находим по Кирквуду для  $\alpha = 0,0254 \cdot 10^{-24} \cong 0,025 \cdot 10^{-24}$ , между тем как Паулинг [47] получает чисто теоретически  $\alpha = 0,029 \cdot 10^{-24}$ , а Кордес [58]  $\alpha = 0,024 \cdot 10^{-24}$ . По-видимому, наше значение  $\alpha$  можно считать достаточно надежным. Подставляя это значение и исходя из принципа аддитивности  $\alpha$ , мы находим по опытным данным суммарных  $\alpha$  солей приведенные в табл. II значения ионных  $\alpha$ . Из этих величин мы вычисляем по Кирквуду ионные  $\chi'_d$ . С другой стороны, применяя значение  $\chi_{d+} = -0,7 \cdot 10^{-6}$  для  $\text{Li}^+$ , мы находим прямо по принципу аддитивности значения ионных  $\chi''_d$  из найденных выше  $\chi_d$  солей \*).

Таким образом, мы получаем два ряда возможных значений ионных восприимчивостей  $\chi'_d$  и  $\chi''_d$ . Из них вычислено

\*) Поскольку нет никаких оснований предпочесть один из этих методов другому, возникает вопрос о том, при каких условиях они приводят к достаточно близким численным результатам. Оказывается, основным условием, при котором применение соотношения Кирквуда не противоречит ни схеме аддитивности поляризуемостей, ни схеме аддитивности восприимчивостей  $\chi_d$ , является условие, связывающее числа электронов  $k_A$  и  $k_B$  ионов  $A$  и  $B$  с их поляризуемостями  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$ . Простые соображения приводят к соотношению  $2\sqrt{k_A^\alpha k_B^\alpha} \approx k_A^\alpha + k_B^\alpha$ , откуда  $k_A^\alpha \approx k_B^\alpha$ .

среднее  $\chi_d$ , которое далее сопоставляется с  $\chi_d$ , вычисленной чисто теоретически Слэтером, и с  $\chi$ , найденной Бриндли [59] из экспериментальных данных на солях в кристаллическом состоянии (см. табл. II).

Таблица II

Ион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\alpha \cdot 10^{24}$	0,025	0,3	1,11	1,79	2,92	0,91	3,2	4,4	6,5
$-\chi'_d \cdot 10^6$	0,7	5,38	13,95	25,0	39,0	9,3	23,6	39,2	58,3
$-\chi''_d \cdot 10^6$	0,7	5,8	14,1	25,0	38,9	9,6	24,6	39,8	59,8
$-\chi_{d \text{ средн}} \cdot 10^6$	0,7	5,6	14,0	25,0	39	9,5	24	39,5	59
$-\chi_d \cdot 10^6$ Слэтер [48]	0,7	4,17	14,40	25,81	39,57	8,30	25,79	40,01	59,83
$-\chi_d \cdot 10^6$ Бриндли [59]	—	5,3	13,4	20,4	36,6	—	25,3	37,1	55,4

Поскольку Бриндли приводит не  $\chi_d$ , а  $\chi = \chi_d + \chi_p$ , то естественно ожидать, что значения наших  $\chi_{d \text{ средн}}$  должны быть (кроме  $\text{Li}^+$ ) несколько выше данных Бриндли. На самом деле эта закономерность соблюдается не всюду, что, вероятно, следует отнести за счет погрешностей измерений.

Мы склонны считать  $\chi_{d \text{ средн}}$  наиболее надежными из имеющихся значений ланжевенновской компоненты восприимчивости ионов.

Рассматривая  $\chi_d$  ионов, надо иметь в виду, что взаимная деформация ионов сказывается не только в появлении фанфлековского парамагнетизма, но и в некотором изменении  $\chi_d$ , поскольку  $\chi_d$  зависит от средней плотности распределения зарядов в электронной оболочке ионов. Впрочем,  $\chi_d \approx \sqrt{\alpha}$  — зависимость ланжевенновской компоненты  $\chi_d$  восприимчивости от окружения оказывается в действительности довольно слабой. Далее следует заметить, что найденные нами поляризуемости ионов отличаются от значений, указываемых другими авторами. Сводка имеющихся данных приведена в табл. III.

Найденные нами значения  $\alpha$  ионов более близки к цифрам Тессмана, Кана и Шокли, чем к значениям Паулинга.

Результаты расчета  $\chi_d$  показывают правдоподобность наших значений  $\alpha$ .

Таблица III

Ион	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
$\alpha \cdot 10^{24}$ наш расчет . . . . .	0,025	0,3	1,11	1,79	2,92	0,91	3,2	4,4	6,5
$\alpha \cdot 10^{24}$ Тессман, Кан, Шокли [60]	0,03	0,41	1,33	1,98	3,34	0,64	2,96	4,16	6,43
$\alpha \cdot 10^{24}$ Паулинг [47] . . . . .	0,029	0,179	0,83	1,40	2,42	1,04	3,66	4,77	7,10

В недавно появившейся монографии С. С. Бацанова [127] данные Тессмана и других признаются неправильными, а правильность значений  $\alpha$ , вычисленных Паулингом, считается бесспорной. С. С. Бацанов считает, что Тессман, Кан и Шокли ошибочно опирались на принцип аддитивности поляризуемостей, забывая о взаимной поляризации ионов. Этот аргумент не представляется нам достаточно убедительным. Фактически все исследователи, вычисляющие поляризуемость ионов из поляризуемости солей, неизбежно принимают за основу аддитивность, а отклонения от аддитивности рассматриваются ими как свидетельство наличия поляризации ионов. Самым существенным является значение  $\alpha$ , взятое за основу. Тессман, Кан и Шокли принимают за основу поляризуемость Li<sup>+</sup> ( $\alpha = 0,03$ ); Фаянс принял за основу поляризуемость (точнее, рефракцию) Na<sup>+</sup>. Интересно сопоставить значения  $\chi_d$ , вычисленные с помощью паулинговых значений  $\alpha$ , с восприимчивостями, полученными из наших значений  $\alpha$  (см. рис. 7).

Во-первых, бросается в глаза, что данные расчета  $\chi_d$  катионов с помощью паулинговых  $\alpha$  лежат не только значительно ниже величин, найденных чисто теоретически Слэтером, но и ниже самых низких теоретических значений Энгюса.

Во-вторых, для анионов паулинговые  $\alpha$  дают значения  $\chi_d$ , лежащие выше почти всех теоретических результатов. Значит, по-видимому, паулинговые значения поляризуемости преувеличены для анионов и соответственно уменьшены для катионов.

В-третьих, наши данные как для анионов, так и для катионов (кроме Na<sup>+</sup> и F<sup>-</sup>) заключены между теоретическими значениями Слэтера и Энгюса.

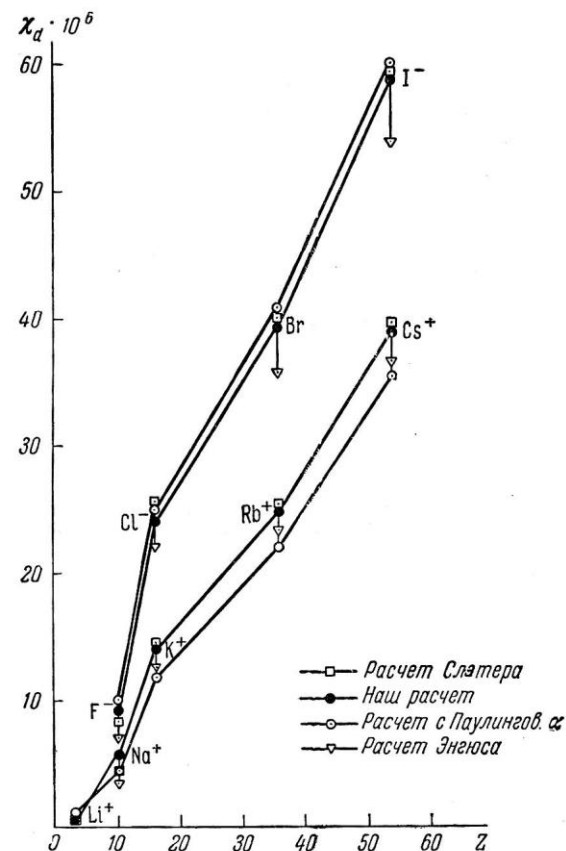


Рис. 7. Диамagnetизм различных ионов.

Наши данные  $\chi_d$  лежат, как правило, выше данных  $\chi$  для ионов в кристаллах, найденных Бриндли из опыта, что вполне естественно, поскольку Бриндли не учитывал  $\chi_p$ . Между тем данные  $\chi_d$ , вычисленные из паулинговых  $\alpha$  для катионов,

лежат еще ниже данных Бриндли, что представляется крайне странным.

Все эти соображения заставляют нас полагать, что рассчитанные нами поляризуемости  $\alpha$  и восприимчивости  $\chi_d$  ионов являются более надежными, чем данные других авторов.

Вернемся теперь к рассмотрению магнитных свойств твердых растворов солей. М. Ракош [44] недавно весьма тщательно исследовал системы  $\text{KBr} - \text{KI}$ ,  $\text{NaCl} - \text{KBr}$  и  $\text{NaCl} - \text{KI}$  (рис. 8 и 9).

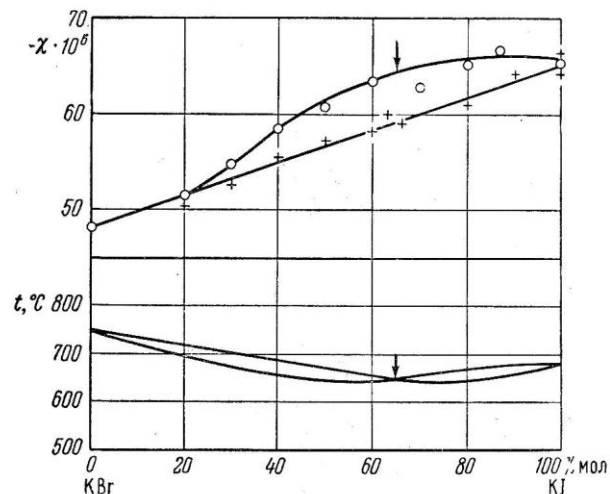


Рис. 8. Диамагнитная восприимчивость твердых растворов в системе  $\text{KBr} - \text{KI}$ ;  $\circ$  — твердый раствор,  $+$  — механическая смесь,  $\downarrow$  — эвтектическая точка.

Он подтвердил, что зависимость восприимчивости механической смеси от состава имеет линейный характер, в то время как зависимость восприимчивости твердых растворов от состава обнаруживает максимум вблизи эвтектической точки. Замечательно, таким образом, что эвтектика обладает более высокой диамагнитной восприимчивостью, чем любая из компонент в чистом виде. По-видимому, благодаря сильной взаимной деформации кристалликов в эвтектике электрическое поле, окружающее любой ион, является наиболее «размазанным», т. е. наиболее симметричным, поэтому и дефор-

мация ионов в эвтектиках должна быть наиболее симметричной. Это должно сопровождаться значительным уменьшением (если не исчезновением) фанфлековского парамагнетизма. Таким образом, восприимчивость эвтектики должна приближаться к чистой  $\chi_d$ . Данные табл. II позволяют нам рассчитать гипотетическую восприимчивость эвтектик в предположении,

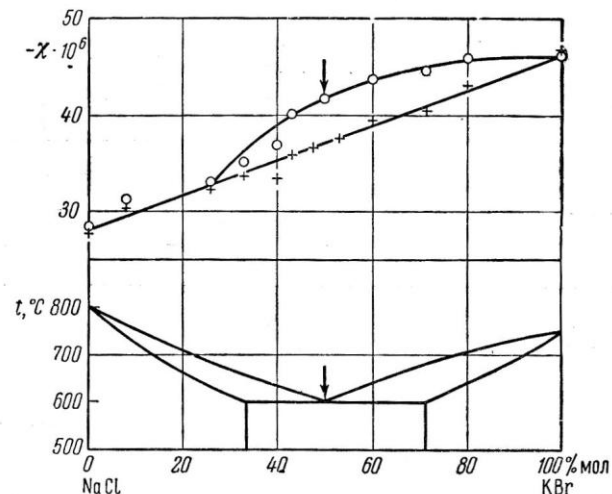


Рис. 9. Диамагнитная восприимчивость твердых растворов в системе  $\text{NaCl} - \text{KBr}$ ;  $\circ$  — твердый раствор,  $+$  — механическая смесь,  $\downarrow$  — эвтектическая точка.

что  $\chi_p = 0$ , и сопоставить вычисленную величину с измеренной [44] и с восприимчивостью, соответствующей механической смеси эвтектического состава (см. табл. IV).

Сходство между первой и последней строками говорит в пользу нашего предположения.

Существенно отметить, что восприимчивость эвтектики все же несколько ниже «чистой»  $\chi_d$ , т. е. небольшой фанфлековский парамагнетизм сохраняется и в эвтектиках.

Наряду с изучением щелочногалогидных кристаллов мы проанализировали аналогичным методом и ряд других ионных (и «почти ионных») галогидных кристаллов. Результаты анализа приведены в табл. V.

Таблица IV

Системы	KBr—KI	NaCl—KBr	NaCl—KI
— $\chi \cdot 10^6$ экспериментальная [44] (эвтектика) . . . . .	62,15	41,4	53,25
— $\chi \cdot 10^6$ экспериментальная [44] (механическая смесь эвтектического состава) . . . . .	59	37,5	50
— $\chi \cdot 10^6$ вычисленная (эвтектика)	66,6	42,35	56,2

Таблица V

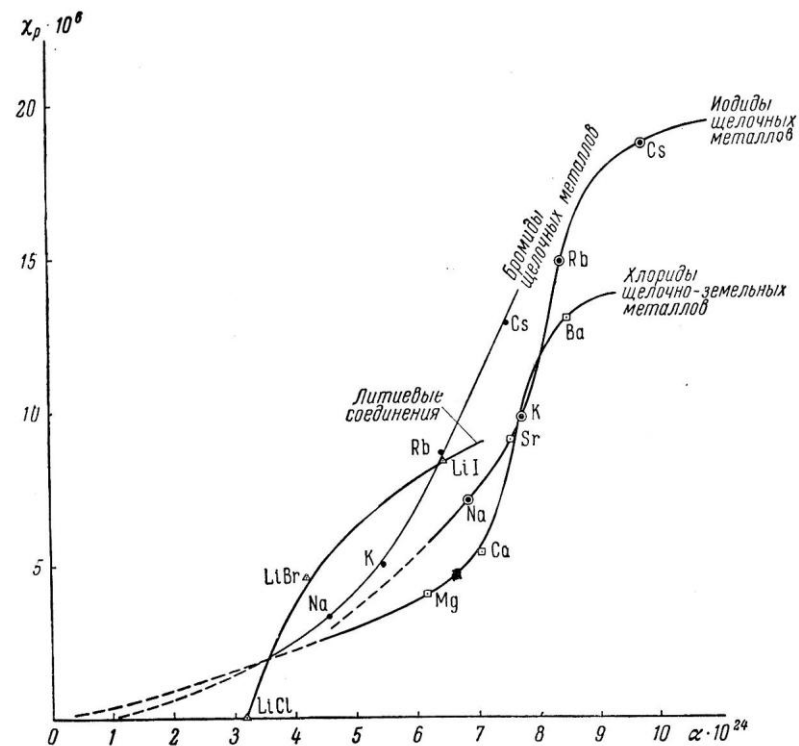
Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^9$	$\chi_p \cdot 10^9$
MgCl <sub>2</sub>	6,15	51,5	47,4	4,1
CaCl <sub>2</sub>	7,04	60,5	54,7	5,8
SrCl <sub>2</sub>	7,55	72	63,0	9,0
BaCl <sub>2</sub>	8,5	85,5	72,6	12,9
CuCl	5,55	49,2	~ 40	~ 9,2
AgCl	6,2	61,5	50	11,5
AgBr	9,6	87	59,7	27,3
TlCl	7,43	84	57,8	26,2
TlF	4,84	64,5	44,4	20,1
HgCl <sub>2</sub>	9,1	98,5	82,0	16,5
PbCl <sub>2</sub>	10,85	111	73,8	37,2

Таблица VI

Ион	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	Ион	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$
Mg <sup>++</sup>	0,06	2,4	Sr <sup>++</sup>	1,15	20,0
Ca <sup>++</sup>	0,7	11,0	Ba <sup>++</sup>	2,1	32,9

Характерной особенностью солей, содержащих ионы Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Hg<sup>++</sup>, Pb<sup>++</sup> и т. п., является значительная величина  $\chi_p$ , обусловленная не только поляризацией анионов, но и сильной поляризацией катионов. По-видимому, эти соли

уже нельзя рассматривать как чисто ионные. Указанные катионы не принадлежат к числу ионов со структурой благородных газов и содержат свежестроенные *d*-оболочки, которые легко деформируются полем анионов.

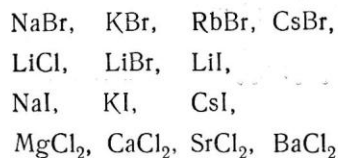
Рис. 10. Зависимость  $\chi_p$  от  $\alpha$  в галогидных соединениях щелочных и щелочноземельных металлов.

В табл. VI приведены рассчитанные по формуле Кирквуда ланжевеновские восприимчивости  $\chi_d$  щелочноземельных ионов на основании новейших данных об их поляризуемости.

На рис. 10 изображены зависимости  $\chi_p$  от  $\alpha$  для нескольких гомологических рядов галогидных соединений щелочных



и щелочноземельных металлов, а именно:



соединения, содержащие  $\text{Li}^+$ , выделены в отдельный ряд, потому что строение иона  $\text{Li}^+$  существенно отличается от прочих ионов щелочных металлов).

Поляризуемость иодидов определяется в основном ионом  $\text{I}^-$  ( $\alpha = 6,44$ ). Значит, парамагнетизм иодидов вызывается в основном деформацией аниона. Роль деформации самого катиона здесь, по-видимому, незначительна, но характер деформации иона  $\text{I}^-$  зависит от природы катиона.

Противоположный случай мы наблюдаем в ряду  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ , где деформация самого иона  $\text{Li}^+$  вообще ничтожна. Существенным обстоятельством, характерным для всех этих солей, является то, что у них  $\chi_{p_i} = 0$ . Поскольку эти ионы атомные, то собственный парамагнетизм мог бы иметь здесь место только в том случае, если бы в ионных кристаллах имелась заметная примесь гомополярных состояний, и притом состояний, обладающих собственным парамагнетизмом. По-видимому, таких состояний в этих соединениях не имеется.

Известно, что магнитная восприимчивость  $\chi$  многих солей меняется при растворении соли в воде или других растворителях. Представляется интересным выяснить более подробно, на примере щелочногалогидных солей, чем обусловлено это изменение. Поскольку поляризуемость растворенных солей также несколько отличается от поляризуемости кристаллических веществ, можно заподозрить, что изменение суммарной восприимчивости обусловлено в основном изменением ланжевенновской компоненты  $\chi_d$ . Мы попытались рассмотреть этот вопрос на примере некоторых щелочноиодистых солей, у которых эти изменения достаточно заметны.

Результаты нашего анализа приведены в табл. VII.

Эти данные во всяком случае показывают, что магнитная восприимчивость  $\chi$  и ее парамагнитная компонента  $\chi_p$  наряду с поляризуемостью  $\alpha$  весьма чувствительны к тем изменениям электронной оболочки ионов, которые происходят

Таблица VII

Вещество	Состояние	$\alpha \cdot 10^4$	$-\chi_d \cdot 10^3$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	$(\chi_{\text{крист}} - \chi_{\text{раств}}) \cdot 10^6$
LiI	кристалл	6,35	58,3	50	8,3	-2,2
	раствор	7,5	63,5	53	10,5	
NaI	кристалл	6,8	64,0	57,0	7,0	-1,4
	раствор	7,7	68,0	59,6	8,4	
KBr	кристалл	5,55	54,3	49,1	5,2	+0,5
	раствор	5,85	55,0	50,3	4,7	
KI	кристалл	7,85	73,5	63,8	9,7	+1,2
	раствор	8,5	76,5	68,0	8,5	
CsCl	кристалл	6,1	65,0	56,7	8,3	+4,7
	раствор	6,09	65,0	61,4	3,6	
CsI	кристалл	9,7	101,0	82,6	18,4	+6,9
	раствор	10,2	103,0	91,5	11,5	

при растворении кристаллов солей в воде. Учитывая относительную простоту измерений этих величин, можно ожидать, что правильное теоретическое истолкование и использование этих величин могло бы служить источником ценной информации, например, о том, насколько отклоняется структура тех или иных солей от идеальной ионной структуры.

Растворение соли в воде приводит, как известно, во-первых, к диссоциации соли и, во-вторых, к сольватации ионов. Можно в известной степени представить себе, как должны действовать на  $\chi_p$  и  $\chi_d$  эти процессы. Диссоциация соли на ионы, т. е. отрыв ионов друг от друга должен, очевидно, уменьшать взаимную деформацию ионов и, следовательно, сильно снижать  $\chi_p$ . Сольватация ионов, т. е. обволакивание их молекулами воды должно, по-видимому, более или менее равномерно раздувать электронные оболочки как аниона, так и катиона, т. е. увеличивать  $\chi_d$ .

Данные табл. VII показывают, что диамагнетизм  $\chi_d$  во всех четырех случаях увеличивается при растворении соли в воде, т. е. действительно, оболочки ионов несколько раздуваются. В то же время в изменении  $\chi_p$  наблюдается действие двух взаимно противоположных факторов. У солей с относительно большими ионами CsCl, CsI, KBr и KI растворение, связанное с удалением ионов друг от друга, снижает  $\chi_p$ , как и следовало ожидать. Наоборот, у LiI и NaI растворение приводит к увеличению  $\chi_p$ , что представляется на первый взгляд непонятным. Однако, необходимо иметь в виду, что помимо солей в растворах существует растворитель (в данном случае вода). При экспериментальном определении восприимчивости растворенной соли  $\chi$ , восприимчивость воды считается неизменной. Между тем вполне естественно предположить, что маленькие ионы, особенно ион  $\text{Li}^+$ , должны деформировать электронные оболочки молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  или гидроксила OH и вызывать в воде добавочный фанфлековский парамагнетизм. Таким образом, при наличии в воде растворенных маленьких ионов вода будет менее диамагнитна, т. е. ее  $\chi$  будет численно меньше, чем она была до растворения в ней маленьких ионов. Следовательно, найденная из опыта восприимчивость LiI и NaI, вероятно, несколько занижена за счет неизвестного нам парамагнетизма воды. У LiI это снижение должно быть заметнее, чем у NaI.

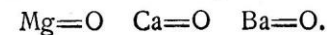
Обратимся теперь к окислам. В табл. VIII представлены данные анализа их магнитной восприимчивости. В ряду MgO, CaO, BaO  $\chi_p$  постепенно растет, свидетельствуя о росте взаимной деформации ионов. SrO выпадает из этого ряда, по-видимому, вследствие значительной погрешности в опытном значении  $\chi$ . Данные табл. VIII показывают, что сама по себе

Таблица VIII

Окисел	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
MgO . . . . .	1,8	18,4	10,2	8,2
CaO . . . . .	2,96	28,3	15,0	13,3
SrO . . . . .	3,5	39,5	35,0 (?)	4,5 (?)
BaO . . . . .	5,3	57	29,1	27,9
ZnO . . . . .	2,94	32,7	25,0	7,7
CdO . . . . .	4,0	46,2	30,0	16,2
HgO . . . . .	4,92	67,4	44,0	23,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,33	45,5	37	11,5
SnO . . . . .	4,18	48,2	19	29,2
(тетраэдрическая) PbO	7,33	79,5	47	32,5
(ромбическая) PbO . .	6,2	73,5	44,0—42	30—36

величина  $\chi_p$  не может служить общим критерием полярности связи. Между тем как в ряду щелочноземельных окислов рост  $\chi_p$  сопровождается увеличением ионного характера связи, в ряду ZnO, CdO, HgO заметное по смещению окраски в красную сторону спектра падение ионного характера также сопровождается ростом  $\chi_p$ . Впрочем, согласно рентгено- и электронографическим данным в кристаллах ZnO имеется намек на образование молекул ZnO (ион  $\text{Zn}^{++}$  расположен не строго в центре тетраэдра из четырех атомов  $\text{O}^{--}$ , а слегка смещен по отношению к одному из них).

На рис. 11 представлены графики зависимости  $\chi_p$  окислов от  $\alpha$ . У окислов щелочноземельных металлов обнаруживается слабая тенденция к появлению  $\chi_{pi} \neq 0$ . Это свидетельствует, по-видимому, о наличии гомополярных состояний типа



Надо заметить, что расчеты энергии решеток этих окислов, произведенные с помощью цикла Борна, также указывают на неудовлетворительность чисто ионной трактовки [61]. Как

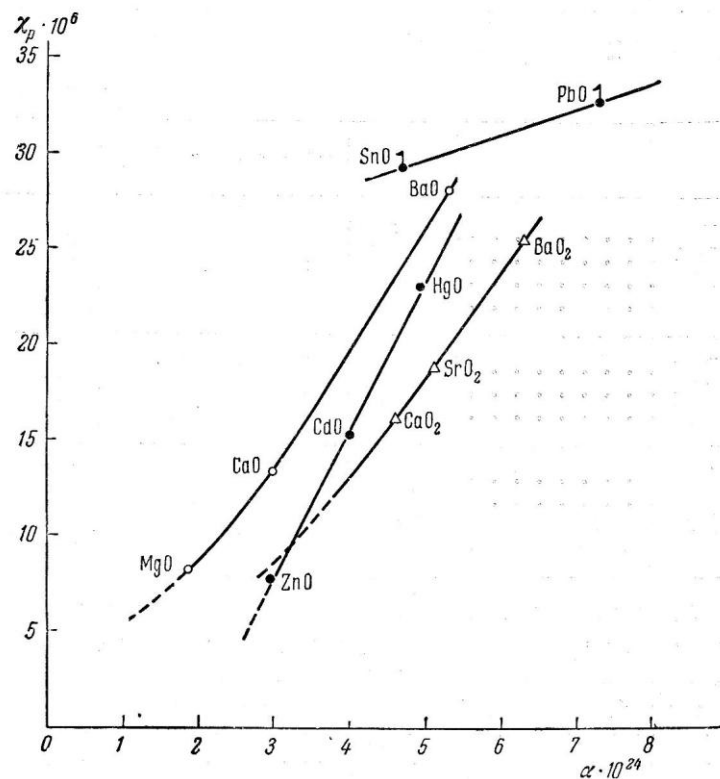


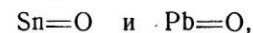
Рис. 11. Зависимость  $\chi_p$  от  $\alpha$  в окислах и перекисях.

мы увидим ниже, двойная связь всегда сопровождается появлением фанфлековского парамагнетизма. Следовало бы ожидать, что в окислах Zn, Cd и Hg тем более должны появляться гомополярные состояния. Однако график рис. 11 ясно указывает на отсутствие  $\chi_p$ . Поскольку, как мы уже указывали, более тесная связь должна здесь бесспорно существовать, можно полагать, что в ZnO, CdO и HgO преобла-

дают лишь семиполярные ординарные связи типа  $Zn^+—O^-$ ;  $Cd^+—O^-$ ;  $Hg^+—O^-$ , не имеющие заметного парамагнетизма.

Что подобного рода связи возможны в окислах Zn, Cd, Hg, следует из того факта, что, например, Cd и Hg образуют, как известно, наряду с двухвалентными окислами также одновалентные закиси  $Cd_2O$  и  $Hg_2O$ .

Для построения экспериментальной зависимости от  $\alpha$  парамагнетизма окислов элементов IV группы мы имеем лишь две точки SnO и PbO. Однако, по всей видимости, кривая пересекает ось ординат. Это означает, что окислы SnO и PbO обнаруживают, как, впрочем, и следовало ожидать, значительную долю гомополярных состояний



обладающих собственным парамагнетизмом. Поскольку относительные веса этих гомополярных состояний в структуре отдельных окислов нам неизвестны, мы, как уже указывалось (§ 1), не можем определить  $\chi_p$ , приходящиеся на одну молекулу, мы только можем констатировать их присутствие и наличие у этих состояний некоторой структуры, способствующей появлению  $\chi_p \neq 0$ .

В заключение упомянем о гидридах. К сожалению, из большого числа гидридов, представляющих с точки зрения магнетохимии очень большой интерес, до сих пор исследован экспериментально лишь LiH, восприимчивость которого  $\chi = -4,6 \cdot 10^{-6}$ . Имея в виду, что  $\alpha = 1,35 \cdot 10^{-24}$ , находим  $\chi_d = -7,3 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом,  $\chi_p = 2,70 \cdot 10^{-6}$ , т. е.  $\chi_p$  относительно весьма велика. Это показывает, что ион  $H^-$  подвергается в решетке LiH крайне сильной деформации и чисто ионная трактовка, вероятно, не соответствует в этом случае фактическому положению вещей.

### § 3. Соединения, содержащие молекулярные ионы

Обращаясь к ионным соединениям, содержащим сложные многоатомные ионы, следует прежде всего остановиться на соединениях, в состав которых входит ион аммония  $NH_4^+$ . Мы рассмотрим галоидные соединения аммония (табл. IX). Уже то обстоятельство, что в хлоридах и фторидах аммония  $\chi_p \cong 0$ , наглядно показывает, что собственного

парамагнетизма  $\chi_{p_0}$  в ионе  $\text{NH}_4^+$  практически нет, и вся  $\chi_p$  объясняется исключительно деформационными эффектами. Кристаллический радиус иона  $\text{NH}_4^+$  приблизительно соответствует радиусу  $\text{Rb}^+$ , вследствие чего, как отмечает Коулсон [63], соли этих веществ изоморфны. Парамагнетизм галогидных солей аммония оказывается немного меньше  $\chi_p$  солей рубидия.

Таблица IX

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^3$	$-\chi \cdot 10^3$	$\chi_p \cdot 10^3$
$\text{NH}_4\text{F}$ . . . . .	2—3	21—24	23	$\sim 0$
$\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	5,18	37	36,7	$\sim 0$
$\text{NH}_4\text{Br}$ . . . . .	6,23	52,3	47,0	5,3
$\text{NH}_4\text{I}$ . . . . .	9,0	74,5	64,4 [62]	10,1

Обратимся теперь к диамагнетизму перекисей щелочноземельных металлов, которые были впервые получены и тщательно исследованы И. А. Казарновским и А. Б. Найдингом [64]. Анализируя магнитную восприимчивость этих соединений, мы получаем следующие данные (см. табл. X).

Таблица X

Перекись	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^3$	$\chi_p \cdot 10^3$
$\text{CaO}_2$ . . . . .	4,6	40,0	23,8	16,2
$\text{SrO}_2$ . . . . .	5,1	51,0	32,3	18,7
$\text{BaO}_2$ . . . . .	6,3	66,0	40,6	25,4

Из графика (рис. 11) можно заключить, что при  $\alpha \rightarrow 0$   $\chi_{p_0} = 0$ , т. е. перекиси имеют ионный характер.

Этот результат убедительно подтверждает высказанное А. Б. Найдингом и И. А. Казарновским [64] предположение о наличии в этих перекисях молекулярного иона  $\text{O}_2^{2-}$ , построенного аналогично изоэлектронной молекуле  $\text{F}_2$ , не имеющей заметного собственного парамагнетизма (см. гл. IV § 2).

Обратимся теперь к группе нитратов, карбонатов и сульфатов. Применяя наш метод анализа восприимчивостей, мы

находим для этих веществ следующие значения  $\chi_d$  и  $\chi_p$  (табл. XI, XII и XIII):

Таблица XI

Нитрат	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^3$	$-\chi \cdot 10^3$	$\chi_p \cdot 10^3$
$\text{NaNO}_3$ . . . . .	4,1	40,7	25,6	15,2
$\text{KNO}_3$ . . . . .	5,34	50,4	33,7	16,7
$\text{RbNO}_3$ . . . . .	5,75	61,5	41,0	20,5
$\text{CsNO}_3$ . . . . .	6,77	76,3	54,3	22

Таблица XII

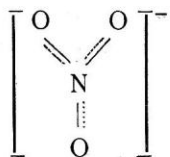
Карбонат	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^3$	$-\chi \cdot 10^3$	$\chi_p \cdot 10^3$
$\text{MgCO}_3$ . . . . .	3,9	39,7	32,4	7,3
$\text{CaCO}_3$ . . . . .	4,85	48,4	38,2	10,2
$\text{SrCO}_3$ . . . . .	5,65	61,0	47,0	14,0
$\text{BaCO}_3$ . . . . .	6,30	72	58,9	28,7

Таблица XIII

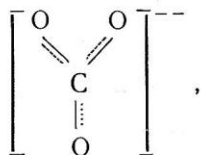
Сульфат	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^3$	$-\chi \cdot 10^3$	$\chi_p \cdot 10^3$
$\text{MgSO}_4$ . . . . .	5,25	55,5	46	9,5
$\text{CaSO}_4$ . . . . .	6,15	63,5	49,7	13,8
$\text{SrSO}_4$ . . . . .	6,55	73,5	58,0	15,5
$\text{BaSO}_4$ . . . . .	7,5	86,0	65,8	20,2
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	5,88	63,0	52,0	11,0
$\text{K}_2\text{SO}_4$ . . . . .	7,7	79,5	67,0	12,5
$\text{Rb}_2\text{SO}_4$ . . . . .	8,9	103,0	88,4	15,6
$\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . . . . .	11,2	132	116	16,0

На рис. 12 представлены зависимости  $\chi_p$  этих соединений (для удобства) от  $\alpha^2$ . Здесь мы прежде всего замечаем, что нитраты обнаруживают весьма значительный собственный парамагнетизм  $\chi_{p_0} = \sim 15 \cdot 10^{-6}$ , присущий вероятно ионам  $\text{NO}_3^-$ .

Как мы увидим в дальнейшем, этот парамагнетизм находится в согласии с имеющимися представлениями о строении нитрат-иона, представляемом схемой



Карбонаты дают кривую, пересекающую ось ординат при  $\chi_{p_0} = 5 \cdot 10^{-6}$ , что связано со строением карбонатного иона



который мы также будем рассматривать ниже.

В отношении сульфатов на рис. 12 представлены две различные кривые: одна для  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ , другая для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . Но весьма замечательно, что обе кривые приводят к значению  $\chi_{p_0}$ , лежащему в достаточно узких пределах. Из данных, относящихся к щелочноземельным сульфатам  $\chi_{p_0} \cong 8,3 \cdot 10^{-6}$ , из данных, полученных на щелочных сульфатах  $\chi_{p_0} \cong 10,75 \cdot 10^{-6}$ , т. е. в среднем у сульфатного иона  $\chi_{p_0} \cong 9,5 \cdot 10^{-6}$ .

Вопрос о его строении мы подробнее рассмотрим ниже. Во всяком случае факт наличия  $\chi_{p_0}$  свидетельствует о том, что двойная связь  $\text{S}=\text{O}$  играет существенную роль в структуре  $\text{SO}_4^{--}$ .

Обратимся теперь к ланжевенновской компоненте восприимчивости. Воспользовавшись полученными нами ранее данными о поляризуемости  $\alpha$  и восприимчивости  $\chi_d$  ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  (табл. II), мы находим для иона  $\text{NO}_3^-$   $\chi_d \cong -34,8 \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha \cong 3,7 \cdot 10^{-24}$ . Точно так же сопоставление данных табл. VI и табл. XII приводит для иона  $\text{CO}_3^{--}$  к  $\chi_d \cong -(38,4 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ ,  $\alpha \cong 4,1 \cdot 10^{-24}$ ,

Отметим, что изоэлектронные ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{--}$  имеют очень близкие диамагнитные восприимчивости и поляризуемости. Для иона  $\text{SO}_4^{--}$  мы находим

$$\chi_d = -49,5 \pm 1,0 \cdot 10^{-6},$$

$$\alpha = 5,0 \cdot 10^{-24}.$$

Собственный парамагнетизм молекулярных ионов можно было бы также определять на слабых водных растворах

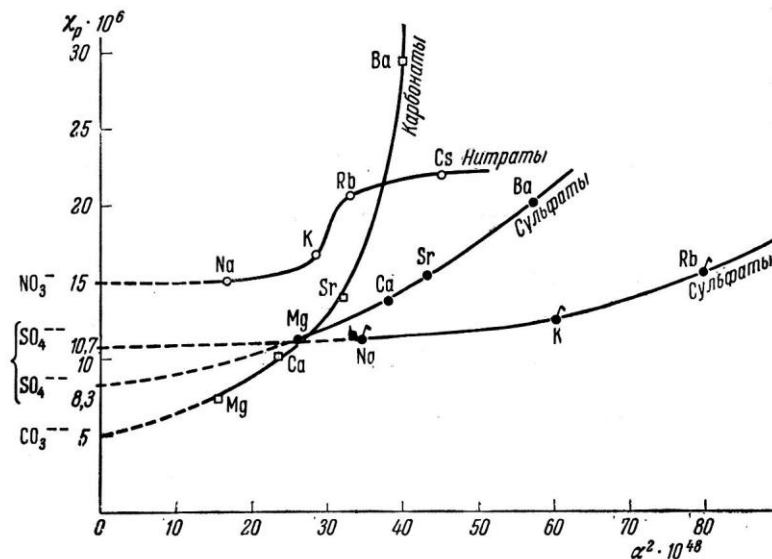


Рис. 12. Зависимость  $\chi_p$  от  $\alpha$  в кристаллах нитратов, сульфатов и карбонатов.

солей, поскольку, как уже указывалось выше, при диссоциации соли взаимная асимметричная деформация ионов, а с нею вместе и индуцированный парамагнетизм должны быть значительно снижены. Однако определение парамагнетизма молекулярных ионов в растворах возможно лишь при условии достаточно точного измерения и восприимчивости и поляризуемости соответствующей соли в растворе, т. е. отделения ее от свойств растворителя (воды), что, как мы уже видели, далеко не просто.



Другим источником информации о собственном парамагнетизме молекулярных ионов могут быть гидратированные соли. Молекулы воды окружают обычно тот ион, который создает наибольшее деформирующее действие у своих соседей. Таким образом, молекулы  $H_2O$  в гидратированных солях способствуют значительному снижению взаимной деформации ионов. С другой стороны, в случае гидратов не требуется отделять поляризуемость соли от поляризуемости кристаллизационной воды. Однако применение этого метода возможно лишь при условии, если  $\chi_d$  мало меняется. Рассмотрим несколько примеров исследования гидратированных кристаллов, полагая, во-первых, что  $\chi_d$  соли остается неизменной и, во-вторых, что весь ее парамагнетизм обусловлен собственным парамагнетизмом:

$$\begin{aligned} MgSO_4 \cdot 7H_2O; \chi &= -135,7 \cdot 10^{-6}; \alpha = 16,0 \cdot 10^{-24}; \\ \chi_d &= -144,5 \cdot 10^{-6}, \end{aligned}$$

$$\text{откуда } \chi_{pSO_4^{--}} = 8,8 \cdot 10^{-6}.$$

$$\begin{aligned} MgCO_3 \cdot 3H_2O; \chi &= -72,7 \cdot 10^{-6}; \alpha = 8,85 \cdot 10^{-24}; \\ \chi_d &= -78 \cdot 10^{-6}, \end{aligned}$$

$$\text{откуда } \chi_{pCO_3^{--}} = 5,3 \cdot 10^{-6}.$$

Эти значения хорошо согласуются с вышеприведенными данными. По-видимому, в этих солях  $\chi_d$  ионов лишь незначительно меняется от присутствия молекул  $H_2O$ . Напомним, что фанфлековский парамагнетизм тех же негидратированных солей (см. табл. XII и XIII) составляет 9,5 и 7,3 соответственно. Как и следовало ожидать, в безводных солях  $\chi_p$  выше, чем в гидратах, потому что в безводных солях  $\chi_p = \chi_{p_0} + \chi_{p_i}$  имеется как собственный, так и индуцированный парамагнетизм  $\chi_{p_i}$ , а в гидратах остается практически только собственный парамагнетизм. Степень подавления индуцированного парамагнетизма зависит от числа молекул кристаллизационной воды:

$$\begin{aligned} MgSO_4: \quad \chi_p &= 9,3 \cdot 10^{-6}, \\ MgSO_4 \cdot H_2O: \quad \chi_p &= 9 \cdot 10^{-6}, \\ MgSO_4 \cdot 7H_2O: \quad \chi_p &= 8,8 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Во всех перечисленных здесь соединениях возможно также существование гомополярных (ковалентных) состояний, обладающих своим собственным парамагнетизмом  $\chi_{p_0}$ . Следовательно, часть наблюдаемой  $\chi_p$  может в принципе относиться к ковалентным состояниям. Только в тех случаях, когда мы на основании различных физико-химических данных вправе считать рассматриваемое соединение существенно ионным, можно пренебречь этим обстоятельством. Но, разумеется, в каждом частном случае вопрос о наличии ковалентных состояний надо рассматривать особо.

#### § 4. Общие выводы

Мы рассмотрели некоторые ионные соединения, для которых в литературе имелись достаточно надежные экспериментальные данные, позволяющие провести разделение магнитной восприимчивости на ее составные части.

Применение нового метода анализа этих данных позволяет, как мы видели, выявить следующие важные обстоятельства. Во-первых, возможно проследить деформацию ионов в гомологических рядах.

Во-вторых, оказывается возможным определить истинную долю ланжевенского диамагнетизма, приходящуюся на каждый отдельный вид ионов.

В-третьих, в ионных соединениях, не содержащих сложных молекулярных ионов, удается обнаружить гомополярные состояния, если эти последние обладают собственным парамагнетизмом.

В-четвертых, в ионных соединениях, содержащих молекулярные ионы, удается констатировать наличие собственного парамагнетизма, свойственного данному типу ионов и характерного для их структуры.

В-пятых, в ионных кристаллах наличие диамагнитных примесей или дефектов упаковки должно проявляться в увеличении фанфлековского парамагнетизма. Таким образом, открывается возможность изучения этих дефектов с помощью магнитных исследований. С другой стороны, сильная взаимная деформация кристалликов в эвтектиках проявляется в резком снижении парамагнетизма.

## ГЛАВА IV

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ ОРДИНАРНОЙ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛАХ И КРИСТАЛЛАХ

#### § 1. Основные особенности ординарной ковалентной связи

Ординарная ковалентная связь или  $\sigma$ -связь образуется одной парой электронов, спины которых при этом ориентируются антипараллельно.

Благодаря последнему обстоятельству результирующий магнитный момент пары оказывается равным нулю. Поэтому электронное облако связующей пары должно обнаруживать, во-первых, ланжевеновский диамагнетизм  $\chi_d$ , зависящий согласно (8) гл. I от габаритов облака, и фанфлековский парамагнетизм  $\chi_p$ , зависящий от симметрии облака.

Электронное облако отдельной одиночной связи представляет собою, как правило, тело вращения с осью, направленной вдоль линии связи. Таким образом, электронное облако ординарной связи обладает осевой симметрией. Фанфлековский парамагнетизм электронного облака этой связи должен быть, очевидно, отличен от нуля.

Чисто качественное геометрическое рассмотрение процесса образования  $\sigma$ -связи двумя почти одинаковыми электронными облаками приводит, однако, к заключению, что симметрия электронного облака связующей электронной пары должна тем больше приближаться к сферической, чем сильнее взаимное перекрывание облаков, образующих связь (рис. 13, а, б, в; 14, а, б). Это обстоятельство проявляется особенно ярко в случае образования  $\sigma$ -связи двумя одинаковыми орбитами (например, двумя  $sp$ -орбитами; см. рис. 13), а по мере приближения симметрии связующего электронного облака к сферической, его парамагнетизм  $\chi_p$  должен спадать до нуля.

Вместе с тем, как известно, чем больше интеграл перекрывания  $\int \psi_A \psi_B$  двух электронных облаков, тем больше и энергия их взаимной связи. Поэтому можно ожидать, что

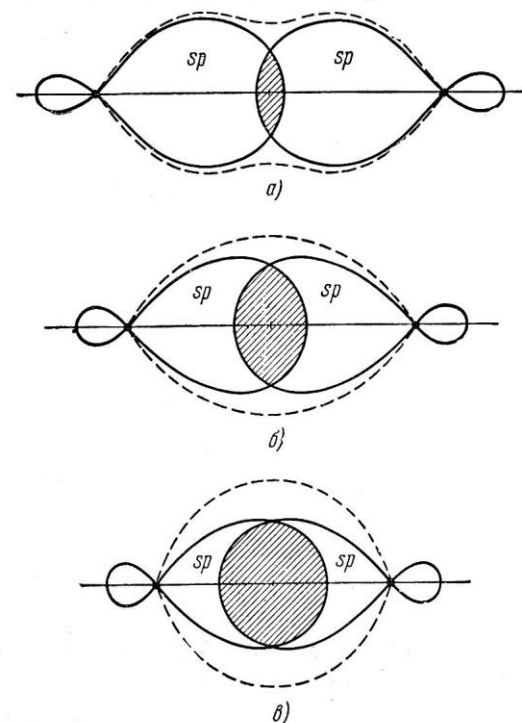


Рис. 13. Электронное облако отдельной  $\sigma$ -связи в зависимости от степени перекрывания (две  $sp$ -орбиты).

фанфлековский парамагнетизм должен падать с увеличением прочности одиночной ковалентной связи (при прочих равных условиях).

Рассмотрим теперь процесс постепенного перехода от чисто ионной связи к сильной ординарной ковалентной связи (при прочих равных условиях) и выясним, как будет изменяться при этом фанфлековский парамагнетизм (рис. 15, а, б, в).

Если при чисто ионной связи ионы слабо деформированы, то  $\chi_p$  должна быть весьма малой величиной. Постепенный

переход к слабой ковалентной связи сопровождается ростом деформации ионов, а это в свою очередь влечет за собою возрастание  $\chi_p$ .

Таким образом, при превращении ионной связи в слабую ординарную ковалентную связь фанфлековский парамагнетизм

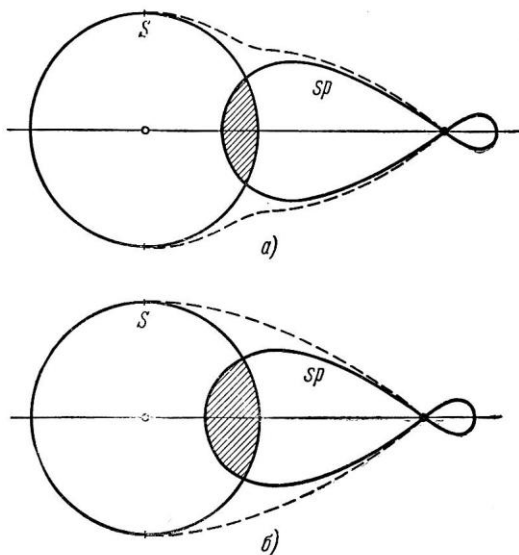


Рис. 14. Электронное облако отдельной  $\sigma$ -связи в зависимости от степени перекрытия ( $s$ - и  $sp$ -орбиты).

должен становиться более значительным. По мере укрепления ординарной симметричной ковалентной связи парамагнетизм снова должен понижаться. Таким образом, можно нарисовать ориентировочную схему:

Чисто ионная связь при малой деформации ионов	Сильно деформированные ионы	Слабая ковалентная ординарная связь	Сильная ковалентная ординарная связь
Малый фанфлековский парамагнетизм	Значительный фанфлековский парамагнетизм	Значительный фанфлековский парамагнетизм	Малый фанфлековский парамагнетизм

Нельзя, разумеется, забывать, что на величину  $\chi_p$  влияют, помимо указанных, и другие факторы, как, например, величина энергии  $\Delta E = E_l^{(0)} - E_k^{(0)}$ . Далее, как уже указывалось,

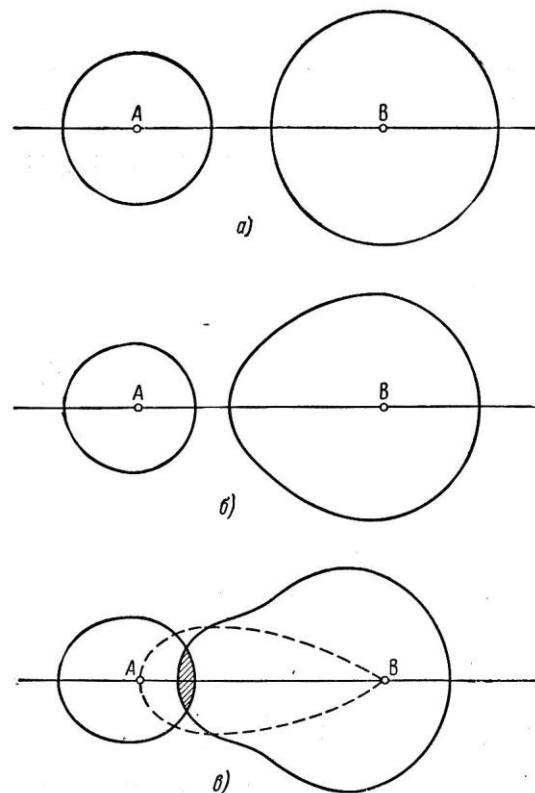


Рис. 15. Постепенный переход чисто ионной связи к слабой ковалентной  $\sigma$ -связи.

фактором, влияющим на фанфлековский парамагнетизм, является различие гибридизации атомов. Вышеприведенная схема характеризует лишь тенденцию, но никак не имеет обязательного значения при всех условиях. Теперь переходим к рассмотрению отдельных особенностей ординарной ковалентной связи в различных видах молекул.

## § 2. Молекула водорода и некоторые простейшие молекулы

### а) Двухатомные молекулы

Молекула  $H_2$  образуется из двух атомов, первоначально находившихся в состоянии  $1S$ . Как показывают расчеты, распределение электронной плотности в молекуле  $H_2$  имеет вид, изображенный на рис. 16.

То обстоятельство, что это суммарное электронное облако обладает симметрией, несколько отличной от сферической,

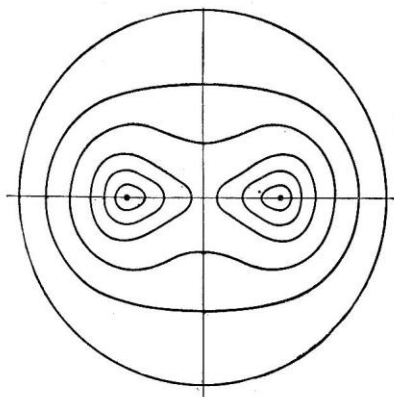


Рис. 16. Распределение электронной плотности в молекуле  $H_2$ .

приводит к возникновению у молекулы  $H_2$  фанфлековского парамагнетизма. Данные, относящиеся к молекуле  $H_2$ , мы рассматривали в § 2 гл. II.

Среди двухатомных молекул ординарной связью обладают молекулы галогидов  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  [63]. Анализ их восприимчивости приведен в табл. I.

В силу чисто методических особенностей измерений опытные данные восприимчивостей, полученные на жидкостях, являются более надежными, чем на газах. Поэтому мы привели только первые. Для фтора опытных данных нет.

Таблица I

	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
$F_2$ . . . . .	1,15	14,2	—	—
$Cl_2$ . . . . .	4,6	39,0	40,5 (жидкий)	$\sim 0$
$Br_2$ . . . . .	6,7	67,0	56 (жидкий)	$\sim 11$

Из простейших двухатомных молекул с различными атомами, связанными ординарной связью, отметим прежде все галогидоводороды HF, HCl, HBr и HI (см. табл. II).

Таблица II

	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
HF . . . . .	(0,76)	(8,58)	8,6 [74]	0
HCl . . . . .	2,68	21,6	22,1 [74]	$\sim 0$
HBr . . . . .	3,58	35,3	32,2 [74]	3,1
HI . . . . .	5,39	53,0	47,7 [74]	5,3

Вельтнер [17] рассмотрел  $\chi_p$  молекулы DI на основании данных молекулярной спектроскопии. Поскольку известно, что в молекулах HCl и DCl межатомные расстояния и энергии диссоциации одинаковы, надо полагать, что и молекулы HI и DI обладают одинаковыми межатомными расстояниями и одинаковыми энергиями диссоциации. В таком случае по всей вероятности магнитные свойства их электронных оболочек должны быть практически одинаковыми. Поэтому представляется правомерным сопоставить наши данные для HI с данными Вельтнера [17] для DI

$\chi_p \cdot 10^6$	HI	DI
	5,3	4,2

Учитывая приближенный характер этих цифр, согласие между ними надо признать достаточно удовлетворительным.

Интересно отметить, что ланжевенковская компонента  $\chi_d$  у галогидоводородов меньше, чем у соответствующих галогидных ионов, и больше, чем у соответствующих нейтральных

молекул (если принять  $\chi_d$  атома равной примерно половине восприимчивости молекулы), как это видно из следующего сопоставления:

	HCl	Cl <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub>	HBr	Br <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}$ Br <sub>2</sub>
$-\chi_d \cdot 10^6$	21,3	22,7	20	36,3	38,0	33,5

Эти данные наглядно иллюстрируют тот факт, что молекулы галоидоводородов, хотя и являются полярными, все же не могут рассматриваться как ионные (у чисто ионных систем H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> и H<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> значения  $\chi_d$  должны были бы быть больше наблюдаемых).

Действительно, согласно Коулсону [63]: HF на 43% ионная молекула, HCl на 17%, HBr на 11% и HI лишь на 5%.

#### б) Трех-, четырех- и пятиатомные молекулы

Из простейших молекул с ординарной связью мы здесь рассмотрим H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Тщательные экспериментальные исследования дают для H<sub>2</sub>O  $\chi_{\text{жидк}} = -12,96 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{\text{лед}} = -12,65 \cdot 10^{-6}$ .

Учитывая, что  $\alpha_{\text{вода}} = 1,48 \cdot 10^{-24}$ , а  $\alpha_{\text{лед}} = 1,4 \cdot 10^{-24}$ , мы получаем из соотношения Кирквуда  $\chi_{d\text{вода}} = -12 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{d\text{лед}} = -11,6 \cdot 10^{-6}$ . Здесь мы сталкиваемся с исключительным случаем, когда измеряемая восприимчивость  $\chi$  оказывается численно большей, чем  $\chi_d$ , вычисленная из поляризуемости, и притом на 6—8%. Интересно отметить, что если рассматривать воду как H<sup>+</sup>—OH<sup>-</sup> и рассчитать  $\chi_d$  из  $\alpha$ , найденной экспериментальным путем для гидроксильного иона OH<sup>-</sup> ( $\alpha = 2,04 \cdot 10^{-6}$  [75]), то  $\chi_{d\text{H}^+\text{OH}^-} = -14 \cdot 10^{-6}$ , откуда  $\chi_{p\text{вода}} \cong 1,07 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{p\text{лед}} \cong 1,35 \cdot 10^{-6}$ .

Следует здесь подчеркнуть, что замерзание воды сопровождается, как известно, уменьшением плотности, т. е. разрыхлением структуры. Это разрыхление сопровождается, как показывают приведенные цифры, увеличением фанфлековского парамагнетизма.

На основании опытных данных молекулярной спектроскопии для изолированных молекул H<sub>2</sub>O [17]

$$\chi_p = 1,46 \cdot 10^{-6}.$$

Во всяком случае вода обнаруживает, как мы видим, своеобразную аномалию, причина которой остается пока невыясненной. Неприменимость формулы Кирквуда к воде, вероятно, обусловлена особенностями распределения электронной плотности.

Молекула H<sub>2</sub>S построена, как известно, аналогично H<sub>2</sub>O с той лишь разницей, что H<sub>2</sub>S значительно более гомеоплярна, чем H<sub>2</sub>O. Для H<sub>2</sub>S мы находим (при  $\alpha = 3,78 \cdot 10^{-24}$ )  $\chi_d = -25,7 \cdot 10^{-6}$ . Поскольку  $\chi = -25,5 \cdot 10^{-6}$ , то, очевидно,  $\chi_p \cong 0$ .

Таким образом, ковалентные связи H—S приводят к ничтожно малой  $\chi_p$ . Никакой аномалии в H<sub>2</sub>S нет.

Что касается молекулы аммиака NH<sub>3</sub>, то восприимчивость газообразного аммиака по последним данным [127]  $\chi = -16,3 \pm 0,8 \cdot 10^{-6}$ .

Из растворов аммиака в воде восприимчивость определена равной  $\chi = -17,10 \cdot 10^{-6}$ . Между тем, из поляризуемости жидкого аммиака  $\alpha = 2,29 \cdot 10^{-24}$  мы находим для молекулы NH<sub>3</sub>  $\chi_d = -14,9 \cdot 10^{-6}$ . То обстоятельство, что в данном случае  $\chi_d$  меньше, и притом существенно меньше  $\chi$ , представляется очень странным. Как мы увидим в дальнейшем на основании принципа аддитивности,  $\chi_d$  аммиака также не может достигать цифры  $17 \cdot 10^{-6}$  или  $18 \cdot 10^{-6}$ , поэтому, быть может, табличные значения  $\chi = -17,1 \cdot 10^{-6}$  или  $-18 \cdot 10^{-6}$  неправильны. Если обратиться к наиболее точным спектроскопическим данным [76], то оказывается, что у молекулы NH<sub>3</sub>  $\chi_p = +4,3 \cdot 10^{-6}$ . Сочетая эту величину с вычисленной нами  $\chi_d = -14,9 \cdot 10^{-6}$ , получаем для ожидаемой  $\chi$ :  $-10,6 \cdot 10^{-6}$ . Этот вопрос требует, очевидно, тщательной экспериментальной проверки. Бодэ, Ги и Тийё [9], пользуясь атомными функциями Слэтера [6] и Дункансона—Коулсона [77], теоретически рассчитали вариационным методом восприимчивость ряда ординарных связей, в том числе N—H и O—H (гл. I).



Это позволило им, как мы видели, вычислить восприимчивости различных диамагнитных молекул аминов и алкоколей в хорошем согласии с опытными данными. Однако для  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  согласия не получилось, как это видно из следующей таблицы:

Таблица III

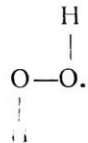
	$-\chi \cdot 10^6$ , вычисленная с помощью функций Слэтера	$-\chi \cdot 10^6$ , вычисленная с помощью функций Дункансона — Коулсона	$-\chi \cdot 10^6$ экспериментальная
$\text{NH}_3$ . .	13,43	15,77	18,24
$\text{H}_2\text{O}$ . .	10,32	12,20	12,96

Вычисленные значения восприимчивостей  $\chi$  меньше измеренных. Иными словами, эти авторы встретились с тем же затруднением, что и мы, идя совершенно отличным путем.

Обратимся теперь к рассмотрению перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Вычисление ланжевенского диамагнетизма на основании  $\alpha = 2,32 \cdot 10^{-24}$  приводит к значению  $\chi_d = -20 \cdot 10^{-8}$ , а поскольку  $\chi = -17,7 \cdot 10^{-6}$ , то  $\chi_p = 2,3 \cdot 10^{-6}$ . На первый взгляд кажется, что перекись водорода должна быть аналогичной рассмотренным нами выше ионным соединениям  $\text{Ca}^{++}\text{O}_2^{--}$ ,  $\text{Sr}^{++}\text{O}_2^{--}$  и  $\text{Ba}^{++}\text{O}_2^{--}$ , т. е.  $\text{H}_2^+\text{O}_2^{--}$ .

Однако в этом случае  $\chi_d$  перекиси водорода должна была бы составлять не менее  $-29 \sim -33 \cdot 10^{-6}$ . Найденная же нами  $\chi_d = -20 \cdot 10^{-6}$  у  $\text{H}_2\text{O}_2$  отчетливо указывает на то, что эта модель неприменима к  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Действительно, на основании этих соображений, а также рентгенографических исследований кристаллов перекиси водорода [78] [79] следует, что молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  представляет собою ковалентную систему типа



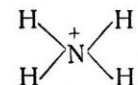
В заключение остановимся на молекулярном ионе аммония  $\text{NH}_4^+$ .

Как мы уже указывали, в молекулярных ионах возможно наличие двух видов фанфлековского парамагнетизма: собственного и индуцированного окружением.

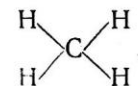
В ионных солях аммония, как мы видели (гл. III § 3), отсутствует собственный парамагнетизм.

Таким образом, учитывая значения  $\chi_d$  ионов галоидов (табл. IX гл. III), мы получаем для ланжевенского диамагнетизма  $\text{NH}_4^+$   $\chi_d = -14 \cdot 10^{-6}$ .

Отсутствие собственного парамагнетизма в ионе аммония является отражением схематической картины его строения



аналогичной строению изоэлектронной молекулы метана  $\text{CH}_4$ .



для которой путем экстраполяции экспериментальных данных

$$\chi = -16,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$$

при

$$\chi_d = 15,87 \cdot 10^{-6}$$

(из  $\alpha = 2,61 \cdot 10^{-24}$ ), т. е.  $\chi_p \cong 0$  (см. приложение), а из новейших данных [121]:  $-17,4 \pm 0,8 \cdot 10^{-6}$ .

Очевидно, атомы  $\overset{+}{\text{N}}$  и  $\text{C}$  находятся здесь в одинаковом гибридном состоянии  $sp^3$ , что подтверждается тетраэдрическим расположением атомов водорода в обеих молекулах. Было сделано несколько попыток теоретического расчета магнитной восприимчивости метана.

В 1941 г. Буккингхэм, Мэсси и Тиббс [81], пользуясь методом самосогласованного поля, получили для восприимчивости метана  $-33,2 \cdot 10^{-6}$ . Коулсон [82] в 1942 г., применяя метод молекулярных орбиталей, с одной стороны, и метод электронных пар, с другой, получил для метана  $-26,6$  и  $-27,7 \cdot 10^{-6}$  соответственно. Пользуясь вариационным методом, Тийё в 1957 г. [5] получил для восприимчивости

метана (применяя различные расчетные коэффициенты) следующие значения:

Коэффициенты Слэтера	$-17,56 \cdot 10^{-6}$
»	$-17,11 \cdot 10^{-6}$
» Коулсона	$-16,35 \cdot 10^{-6}$
»	$-16,23 \cdot 10^{-6}$
Полная функция Слэтера	$-15,23 \cdot 10^{-6}$

что уже весьма близко к найденному нами из опытных данных экстраполированному значению  $-16,00 \cdot 10^{-6}$ .

Недавно Хамека [83] обратил внимание на то обстоятельство, что приближенные волновые функции в магнитном поле, применявшиеся Коулсоном, не обладают калибровочной инвариантностью, хотя исходные строгие функции ею и обладают. Хамека предложил метод расчета, исключающий эту погрешность, и получил для молекулы метана:

$$\chi_l = -13,906 \cdot 10^{-6},$$

$$\chi_p = +0,189 \cdot 10^{-6}.$$

т. е. для полной восприимчивости

$$\chi = -13,72 \cdot 10^{-6}.$$

Хамека считает свой результат очень хорошим, потому что он исходит из неправильного экспериментального значения восприимчивости метана  $-12,2 \cdot 10^{-6}$  (Биттер [84]). Если же сравнить теоретический результат Хамеки с найденной нами путем экстраполяции наиболее надежной «опытной» величиной  $-16,0 \cdot 10^{-6}$ , то оказывается, что в методе Хамеки кроется какая-то серьезная погрешность.

Таким образом, численное значение восприимчивости метана, по крайней мере расчетное значение ее, остается невыясненным.

### § 3. Предельные углеводороды

В предельных углеводородах имеются лишь обычные связи C—C и C—H. Однако, как мы увидим в дальнейшем, эти связи обнаруживают не вполне тождественные свойства в различных изомерах предельных углеводородов. Трю [85] было

впервые обнаружено, что разветвленные изомеры предельных углеводородов несколько более диамагнитны, чем неразветвленные. Паскаль, Пако и Оаро [24] в своей новой систематике учли это обстоятельство таким образом, что они приписали на каждую метильную группу  $\text{CH}_3$  некоторый добавочный диамагнетизм (диамагнитный инкремент), равный  $-0,8 \cdot 10^{-6}$ , прибавляемый к величине восприимчивости, вычисляемой по правилам аддитивности. Мы в дальнейшем увидим, каково физическое происхождение этого добавочного диамагнетизма. Поскольку, очевидно, желательнее начать рассмотрение предельных углеводородов с наиболее простых молекул, а затем перейти к наиболее однородным структурам, мы обратимся сначала к метану и этану, а затем проанализируем наиболее разветвленные изомеры, так как последние построены из одних и тех же структурных единиц  $\text{CH}_3$  и не содержат метиленовых групп.

В табл. IV представлены относящиеся сюда опытные данные и их анализ.

Таблица IV

Вещество		$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^3$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi - \chi_d = \Delta$
Метан . . . . .	$\text{CH}_4$	2,61	15,87	16,0 *); 17,4 [121]	0, ~ -1,53
Этан . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_6$	4,53	28,1	27,3 [84] *); 26,8 [121]	0,8 ~ 1,3
2, 2-диметилбутан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	12,00	76,0	76,21 [86]	-0,21
2, 2, 3-триметилбутан . . . . .	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	13,8	88,0	88,32 [86]	-0,32
2, 2, 3-триметилпентан . . . . .	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	15,55	99,6	99,83 [86]	-0,37
2, 2, 4-триметилпентан . . . . .	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	15,55	99,50	98,30 [86]	1,20
2, 6-диметиллоктан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	19,40	123,0	122,54 [85]	0,46
2, 4-диметилнонан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	21,20	135,3	134,68 [85]	0,62
3, 4-диметилнонан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	21,0	135,0	134,70 [85]	0,30
4, 5-диметилнонан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	21,0	135,0	134,52 [85]	0,48
2, 2, 4, 7, 9, 9-гексаметилдекан . .	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	30,4 (?)	~195	193,7 [86]	~1,3

\*) См. приложение.

В последнем столбце приведены разности  $\chi - \chi_d = \Delta$ , которые лежат в пределах погрешности и свидетельствуют

о том, что  $\chi_p$  во всех этих соединениях (кроме этана  $C_2H_6$ ) близки нулю.

Таким образом, оказывается, что в наиболее разветвленных изомерах предельных углеводородов фанфлековский парамагнетизм практически отсутствует.

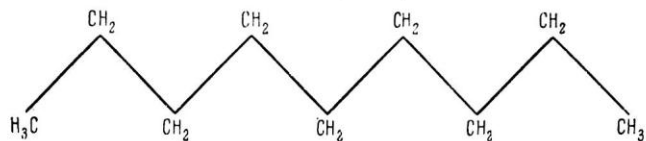


Рис. 17. Углеводородная цепочка.

Теперь рассмотрим другую противоположность — нормальные изомеры тех же соединений.

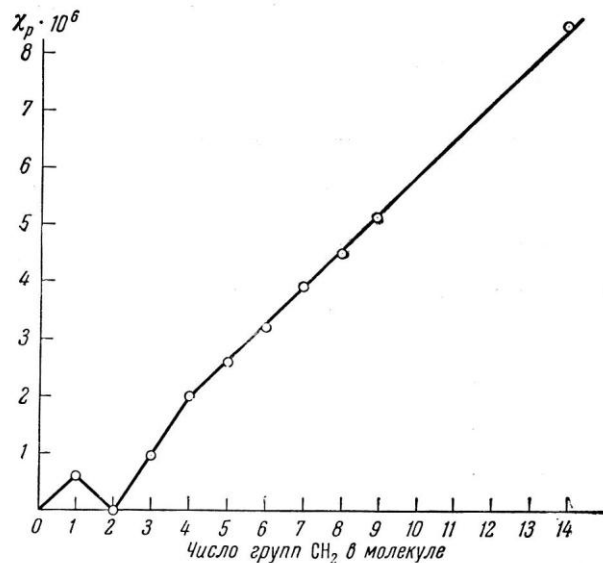


Рис. 18. Зависимость  $\chi_p$  от числа  $CH_2$ -групп у нормальных алканов.

В этих цепочечных молекулах имеется всего лишь по две метильных группы (на концах), остальное — это метиленовые группы  $CH_2$ , образующие цепи (рис. 17). Экспериментальные данные и их анализ представлены в таблице V. На рис. 18

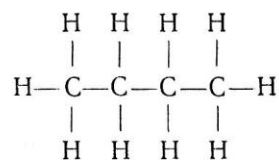
Таблица V

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\gamma_d \cdot 10^6$	$-\gamma \cdot 10^3$	$\gamma_p \cdot 10^6$	$\gamma_p$ на одну группу $CH_2$
Пропан . . . . .	6,42	40,2	39,6 [84]	0,6	0,6
Бутан . . . . .	8,27	52,3	38,6 [121]	~1,6	~1,6
н. Пентан . . . . .	10,1	64,0	52,5 *)	~0	0
н. Гексан . . . . .	11,95	76,0	50,3 [121]	~2,0	~1
н. Гептан . . . . .	13,8	88,0	63,03 [86]	0,97	0,475
н. Октан . . . . .	15,7	100,0	74,02 [86]	среднее 1,98	0,5
н. Нонан . . . . .	17,5	112,0	74,0 [27]	2,00	0,52
н. Декан . . . . .	19,4	124,0	85,21 [86]	2,8	0,53
н. Ундекан . . . . .	21,2	137	85,5 [27]	2,5	0,57
н. Гексадекан . . . . .	~30,4	~196	96,60 [86]	3,4	0,56
			97,0 [27]	3,0	0,60
			108,08 [86]	3,9	
			108,0 [27]	4,0	
			119,32 [86]	4,68	
			119,74 [85]	4,26	
			131,84 [85]	5,16	
			187,5 [86]	~8,5	

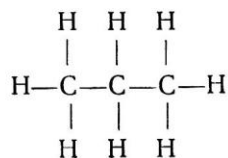
\*) См. приложение.

представлена графически зависимость  $\chi_p$  от числа групп  $\text{CH}_2$  в молекуле.

Любопытно, что в бутане



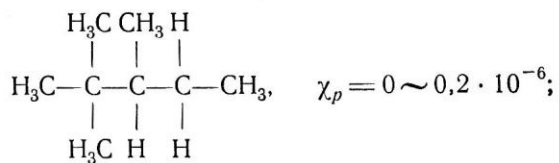
две группы  $\text{CH}_2$  дают  $\chi_p = 0$ , а у пропана



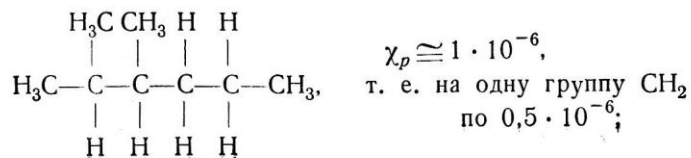
при одной группе  $10^6 \cdot \chi_p \cong 0,6$ , однако, начиная с н. пентана,  $\chi_p$  растет примерно пропорционально числу  $\text{CH}_2$ -групп.

Увеличение  $\chi_p$  с ростом числа метиленовых групп может быть прослежено и на изомерах одинакового состава. Так, например, у изомеров октана  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ :

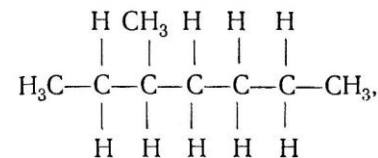
2,2,3-триметилпентан



2,3-диметилгексан



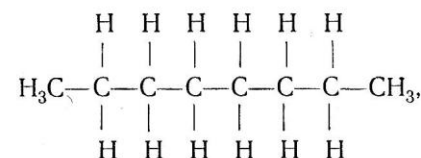
3-метилгептан



$$\chi_p \cong 2 \cdot 10^{-6},$$

т. е. на одну группу  $\text{CH}_2$  по  $0,5 \cdot 10^{-6}$ ;

н. Октан

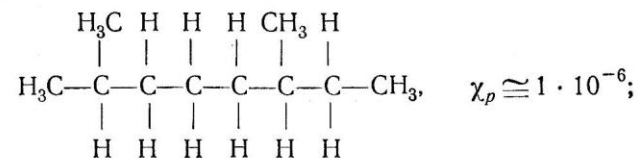


$$\chi_p = 3,35 \cdot 10^{-6},$$

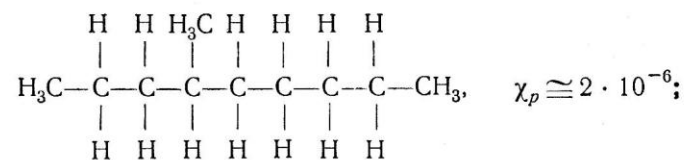
т. е. на одну группу  $\text{CH}_2$  по  $0,56 \cdot 10^{-6}$ .

Эта тенденция обнаруживается также у изомеров декана  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ :

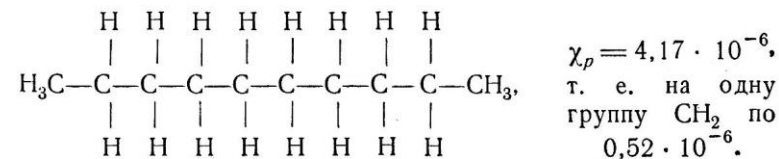
2,6-диметилоктан



4-метилнонан



н. Декан



Таким образом, оказывается, что в ряду изомеров алканов одинакового состава наибольший фанфлековский

парамагнетизм обнаруживают нормальные изомеры, наименьший парамагнетизм обнаруживают наиболее разветвленные изомеры.

Известно, что различные изомеры одинакового состава отличаются друг от друга по запасу энергии. Наиболее разветвленные изомеры обладают наибольшей теплотой образования, нормальные — наименьшей.

Иными словами, в разветвленных изомерах связи C—C и C—H несколько более прочны, чем в нормальных изомерах, как это можно видеть из табл. VI.

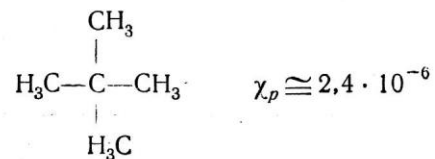
Таблица VI

Вещество	Теплота образования $Q$ (при 298,16° К)	$\chi_p \cdot 10^{-6}$
н. Гексан . . . . .	1527,38 ± 0,190	2,0
3-метилпентан . . . . .	1528,44 ± 0,230	0,5
2,3-диметилбутан . . . . .	1529,91 ± 0,240	0
н. Октан . . . . .	1998,32 ± 0,20	3,35
3-метилгептан . . . . .	1999,34 ± 0,27	2
2,3-диметилгексан . . . . .	1999,63 ± 0,36	1
2,2,3-триметилпентан . . . . .	2001,11 ± 0,36	0
2,2,3,3-тетраметилбутан . . . . .	2002,49 ± 0,46	—

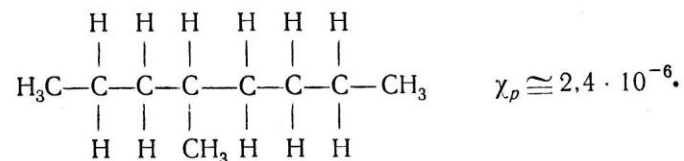
На этом примере наглядно подтверждается высказанное нами в § 1 предположение о соотношении между прочностью ординарной связи и ее парамагнетизмом.

Однако численные данные, относящиеся как к поляризуемостям, так и к восприимчивостям изомеров одинакового состава, недостаточно точны, чтобы выявить, как именно метиленовые группы влияют здесь на  $\chi_p$ .

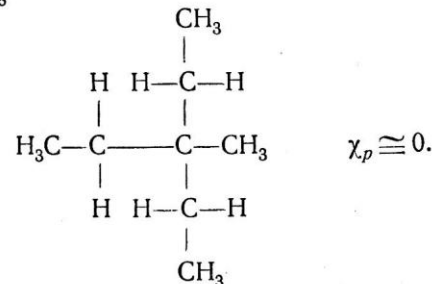
Следует отметить, что при рассмотрении различных изомеров обнаруживаются и некоторые новые особенности. Так, например, у изомера пентана  $C_5H_{12}$  — 2,2-диметилпропана



и у 4-метилоктана — изомера нонана  $C_9H_{20}$



Между тем, как у 3-метил-3-этилпентана — изомера октана  $C_8H_{18}$



Точность имеющихся опытных данных пока недостаточна, чтобы извлечь из них все характерные закономерности  $\chi_p$ . Только очень тщательное исследование изомеров могло бы выявить тонкие различия в строении ординарных связей в зависимости от их окружения, отмеченные еще в 1940 г. М. Ф. Мамотенко [87] и недавно подробно рассмотренные В. М. Татевским [88].

В тесной связи с рассмотренной нами группой изомеров алканов стоит вопрос о циклоалканах. Правда, следует подчеркнуть, что магнитные свойства циклоалканов также еще недостаточно изучены, тем не менее некоторые важные их особенности удается обнаружить (см. табл. VII).

Что касается циклопропана, то у него оказывается численно  $\chi > \chi_d$ . Является ли это обстоятельство реальным, или же оно вызвано погрешностью измерений, пока не установлено.

В хорошо изученном циклопентане  $\chi_p = 0$ , т. е. пять метиленовых групп, соединенных в кольцо, не обнаруживают того парамагнетизма ( $\chi_p = 2,6 \cdot 10^{-6}$ ), который мы у них наблюдали в н. гептане. Далее, шесть метиленовых групп в циклогексане дают  $\chi_p = 4,9 \cdot 10^{-6}$ , между тем как, например,

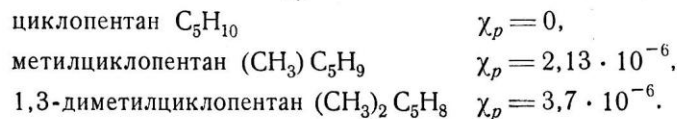


шесть метиленовых групп в н. октане приводят к гораздо меньшему парамагнетизму ( $\chi_p = 3,2 \cdot 10^{-6}$ ). В циклооктане по новейшим данным [121] восемь метиленовых групп дают  $\chi_p = 9,7 \cdot 10^{-6}$ , между тем как, напротив, в н. декане они приводили лишь к  $\chi_p = 4,17 \cdot 10^{-6}$ .

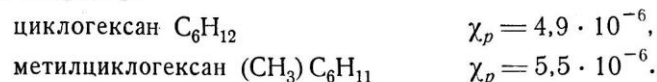
Таблица VII

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Циклопропан $C_3H_6$ . .	5,65	36,2	39,9	< 0 (?)
Циклопентан $C_5H_{10}$ . .	9,3	59,5	59,18	0,32~0
Циклогексан $C_6H_{12}$ . .	11,0	71,0	66,1	4,9
Циклогептан $C_7H_{14}$ . .	12,7	82,5	73,9 [121]	8,6
Циклооктан $C_8H_{16}$ . .	14,05	95	{ 91,4	2,6
Циклододекан $C_{12}H_{24}$ .	22	143	85,3 [121]	9,7
			132,5 [121]	10,5

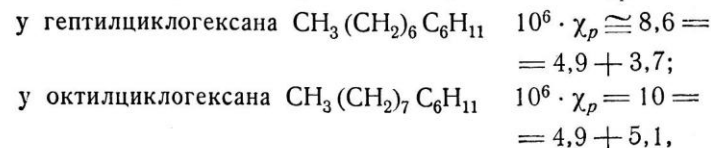
Любопытно и другое обстоятельство. В то время как разветвленность цепочечных парафинов, как правило, приводит к уменьшению  $\chi_p$ , в циклических парафинах наблюдается обратное явление. Разветвленные метилциклопарафины обладают несколько большей  $\chi_p$ , чем цепочечные. Так, например:



Так, например:

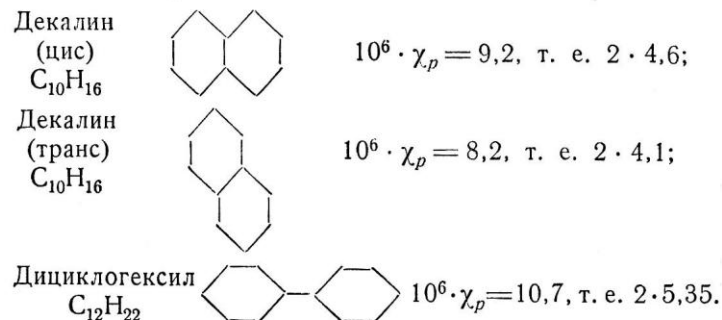


Таким образом, нарушение симметрии строения циклопарафинов, вызываемое, например, при замещении водорода метильными группами, приводит к увеличению  $\chi_p$ . Далее,



т. е. боковые цепи обнаруживают отмеченные нами свойства цепочечных парафинов с их парамагнетизмом  $CH_2$ -групп.

Что  $10^6 \cdot \chi_p = 4-5$  действительно характеризует одно ядро циклогексана, можно видеть из сопоставления его с двухъядерными циклопарафинами. Мы находим:



Найденные закономерности приводят к заключению, что структурно-чувствительная величина  $\chi_p$  зависит как от величины валентных углов, так и от стерического взаимодействия сходных электронных облаков C—H связей. Взаимное отталкивание соседних электронных облаков C—H связей может приводить к их деформации, вызывающей фанфлековский парамагнетизм.

До сих пор наше внимание было обращено на  $\chi_p$ , являющуюся, как было показано, структурно-чувствительной величиной. Между тем отнюдь не лишена интереса и ланжевенская компонента  $\chi_d$ .

В то время как  $\chi_p$  в предельных углеводородах характеризует главным образом электронные облака, связывающие атомы друг с другом,  $\chi_d$  относится ко всем без исключения оболочкам атомов, входящих в состав молекул. Мы могли убедиться (табл. IV, V), что  $\chi_d$  практически не зависит от разветвленности молекул, таким образом,  $\chi_d$  определяется здесь почти исключительно составом молекул.

В таком случае прежде всего возникает вопрос, следуют ли  $\chi_d$  закону аддитивности. Для ответа на этот вопрос в табл. VIII представлены еще раз  $\chi_d$  всего ряда рассмотренных нами предельных алифатических и алициклических углеводородов и вычислены разности  $\Delta\chi_d$  между последующими звеньями гомологического ряда,

Таблица VIII

Вещество	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\Delta\chi_d \cdot 10^6$	Вещество	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\Delta\chi_d \cdot 10^6$	Вещество	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\Delta\chi_d \cdot 10^6$
CH <sub>4</sub>	16,0	11,7	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	100,0	12	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	36,2	23,3=
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	27,7	12,3	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	112,0	11,7	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	59,5	=2 · 11,65
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	40,0	12,3	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	123,7	12,8			11,5
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	52,3	11,7	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	136,5		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	71,0	23,0=
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	64,0	11,5			58,5 ≈	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	94,0	=2 · 11,5
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	75,5	12,0			5 · 11,7			
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	87,5		C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	195,0				

Среднее:  $\Delta\chi_d \text{CH}_2 = -11,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \approx -12 \cdot 10^{-6}$

Сопоставляя между собою  $\chi_d$  метана, этана и метиленовой группы, мы получаем:  $\chi'_{dC} = -7,8 \cdot 10^{-6} \approx -8 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi'_{dH} = -2 \cdot 10^{-6}$ . Не имеет смысла искать более точные значения для  $\chi'_d$  различных сортов атомов, учитывая приближенный характер формулы Кирквуда. Во всяком случае, применяя эти значения  $\chi'_d$ , мы получаем достаточно хорошее согласие с  $\chi_d$ , вычисленными из  $\alpha$ , для всех предельных углеводородов. Обращает на себя внимание тот факт, что эти значения  $\chi'_{dC}$  и  $\chi'_{dH}$  весьма близки к атомным инкрементам Паскаля по его новой схеме ( $\chi_C = -7,4 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_H = -2 \cdot 10^{-6}$ ). Не означает ли этот факт, что схема Паскаля правильна, а наша критика ее попросту беспредметна? Нет, не означает. Близость численных значений паскалевских инкрементов  $\chi_A$  и наших чисто диамагнитных инкрементов  $\chi'_d$  для углерода и водорода в предельных углеводородах объясняется малым значением  $\chi_p$  для большинства этих соединений. Вместе с тем нетрудно заметить существенное принципиальное различие между схемой Паскаля и нашими результатами. Паскаль приписывает метильной группе добавочный диамагнитный инкремент, равный  $-0,8 \cdot 10^{-6}$ . В схеме Паскаля это вопрос простого «удобства», приписать ли метильной группе добавочный диамагнетизм, или метиленовой группе

добавочный парамагнетизм. И в этом обстоятельстве отчетливо выступает условный характер схемы Паскаля. На самом же деле, как мы показали, никакого «сверхдиамагнетизма» в метильной группе нет.

В действительности, метиленовая группа CH<sub>2</sub> обладает добавочным парамагнетизмом  $\chi_p = +0,6 \cdot 10^{-6}$  и притом не во всех соединениях, а в нормальных предельных углеводородах и, как мы увидим, еще некоторых других.

Численное значение суммарной восприимчивости предельного углеводорода  $\chi$  получается практически одинаковым, будем ли мы рассчитывать по схеме Паскаля, или по нашему методу, но физический смысл имеют отдельные величины только в нашем расчете; инкременты схемы Паскаля — чисто условные величины.

Например, н. декан C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>; его  $\chi = -119,51 \cdot 10^{-6}$ .

По новой схеме Паскаля: По нашему методу:

$$\begin{array}{l}
 10C; \chi = -74,0 \cdot 10^{-6} \quad 10C; \chi_d = -80 \cdot 10^{-6} \\
 22H; \chi = -44,0 \cdot 10^{-6} \quad 22H; \chi_d = -44 \cdot 10^{-6} \quad \frac{8CH_2; \chi_p = +4,6 \cdot 10^{-6}}{10^6 \chi_p = +4,6} \\
 2\lambda CH_3; \chi = -1,6 \cdot 10^{-6} \quad \frac{10^6 \chi_d = -124}{10^6 \chi = -119,6} \quad \frac{10^6 \chi_d = -124}{10^6 \chi_d = -124 + 4,6 = -119,4}
 \end{array}$$

Отмеченный нами факт аддитивности  $\chi_d$  в предельных алифатических и алициклических соединениях может быть использован в тех случаях, когда требуется найти  $\chi_d$ , между тем как поляризуемость неизвестна. Опыт показывает, что такие расчеты надежны. Однако нельзя применять аддитивные расчеты с теми же значениями  $\chi'_{dC} = -8$  и  $\chi'_{dH} = -2$  для непредельных углеводородов и других соединений, не учитывая их особенностей. К этому вопросу мы вернемся ниже.

#### § 4. Простые предельные спирты и эфиры

Характерной особенностью так называемых предельных одноатомных алкоholes является гидроксильная группа OH, связанная ординарной связью с углеводородным радикалом C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>. Здесь, как и в самих предельных угле-

водородах, мы имеем молекулы с различной степенью разветвленности.

В табл. IX приведены опытные данные и их анализ для нормальных спиртов.

Таблица IX

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Метанол $\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	3,2	23,8	$21,4 \pm 0,2$	2,4
Этанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . . . . .	5,19	36,0	$33,57 \pm 0,3$	2,43
Пропанол $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ . . . . .	7,01	48,0	45,2	2,8
Бутанол $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ . . . . .	8,8	59,7	56,3	3,4
Амиловый спирт $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ . . . . .	10,65	71,6	68,0	3,6
Гексиловый спирт $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ . . . . .	12,5	83,6	79,2	4,4
Гептиловый спирт $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ . . . . .	14,5	96,2	91,7	4,5
Октиловый спирт $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ . . . . .	16,3	108,0	102,7	5,3
Додеканол $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ . . . . .	23,5	155,2	148,4	6,8
Цетиловый спирт (гексадециловый) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$	31,0	203,5	184,6 (?)	18,9 (?)

На рис. 19 показана зависимость  $\chi_p$  от числа метиленовых групп.

Из рисунка нетрудно видеть, что парамагнетизм спиртов складывается из парамагнетизма метиленовых цепочек и парамагнетизма гидроксильной группы  $\chi_{p\text{OH}} = 1,5 - 2 \cdot 10^{-6}$ .

Этот результат подтверждается также из магнитных данных, относящихся к этиленгликолю,  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ , у которого



$\chi = -38,8 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_d = -43,7 \cdot 10^{-6}$ , откуда  $\chi_p = 4,9 \cdot 10^{-6}$ , т. е.  $\chi_{p\text{OH}} \cong 1,85 \cdot 10^{-6}$  (если считать  $\chi_{p\text{CH}_2} \cong 0,6 \cdot 10^{-6}$ ).

К сожалению, магнитные свойства разветвленных изомеров (например, третичных спиртов) изучены пока недостаточно. Однако можно заметить, что влияние числа метиленовых групп на  $\chi_p$  внутри ряда веществ одинакового состава имеет у спиртов примерно тот же характер, что и у предельных углеводородов.

Например:

Третичный бутиловый спирт  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ :  $\chi_p = 2,2 \cdot 10^{-6}$ .

н. Бутиловый спирт  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ :  $\chi_p = 3,4 \cdot 10^{-6}$ .

Третичный амиловый спирт  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ :  $\chi_p = 1,6 \cdot 10^{-6}$ .

н. Амиловый спирт  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ :  $\chi_p = 3,6 \cdot 10^{-6}$ .

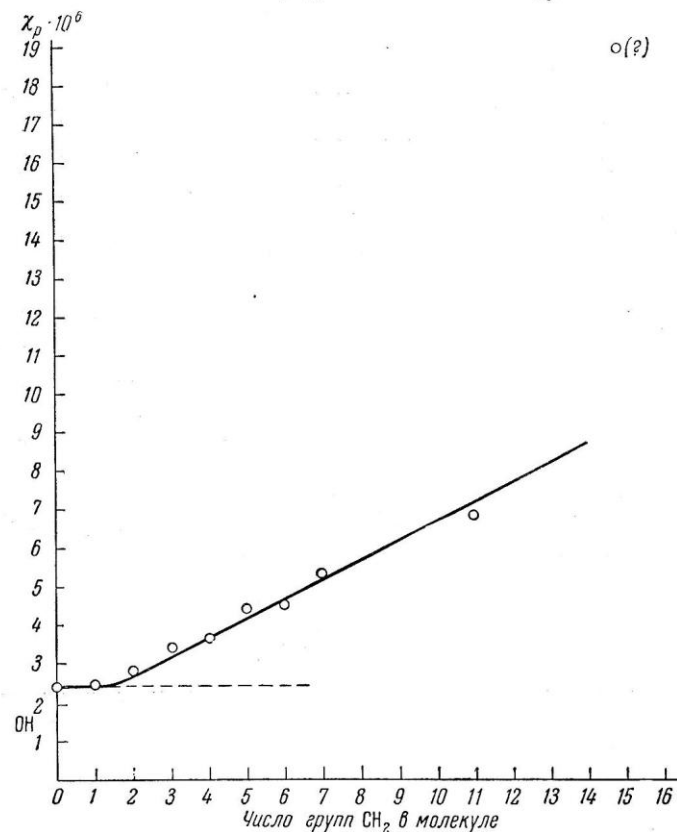


Рис. 19. Зависимость  $\chi_p$  от числа  $\text{CH}_2$ -групп в предельных спиртах.

Из подъема кривой зависимости  $\chi_p$  нормальных спиртов от числа  $\text{CH}_2$ -групп (рис. 19) можно заключить, что в спиртах на одну группу приходится  $\chi_p \cong 0,66 \cdot 10^{-6}$ .

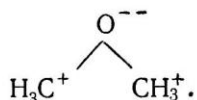
В тесной связи со спиртами находятся простые эфиры. К сожалению, магнитные их свойства исследованы явно недостаточно. В табл. X приведены те немногие эфиры, восприимчивость которых измерена.

Таблица X

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Метилловый эфир $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ . .	5,2	36,0	26,3	9,7
Этиловый эфир $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$ . . . . .	8	60	55,1	4,9
Изопропиловый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{CH—O—CH}(\text{CH}_3)_2$ . . .	12,9	84,5	79,4	5,1
Изоамиловый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{—O—}$ $\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	—	$\sim 133$ *)	128,6	4,4

\*) Метод расчета (аддитивный) будет рассмотрен ниже

В табл. X обращают на себя внимание: во-первых, значительная  $\chi_p$  у метилового эфира по сравнению с этиловым и, во-вторых, необычная роль групп  $\text{CH}_2$ , снижающих суммарный парамагнетизм. Можно полагать, что этот парамагнетизм лишь в малой степени относится к связи  $\text{C—O}$  и главным образом обусловлен сильной взаимной деформацией положительно заряженных метильных групп



Роль метиленовых групп сводится в таком случае к удалению метильных групп друг от друга и к ослаблению тем самым их взаимной деформации. Это предположение находит себе известное подтверждение в аналогичных свойствах тиоэфиров:

	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
$\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$ . . . . .	38	50	12
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—S—CH}_2\text{CH}_3$ . . . . .	68	74,5	6,5

Обратимся теперь к диамагнитной компоненте восприимчивости  $\chi_d$  в спиртах и эфирах. В спиртах так же, как и в алканах, разность  $\Delta\chi_d$  между последующими членами ряда составляет примерно  $-12 \cdot 10^{-6}$ , что соответствует одной группе  $\text{CH}_2$ . На гидроксильную группу приходится в среднем  $\chi_{d\text{OH}} = -9,8 \cdot 10^{-6}$ , т. е.  $\sim -10 \cdot 10^{-6}$ .

В спиртах атом С и атом Н сохраняют те же значения, что и в алканах, а именно

$$\chi'_{d\text{C}} \cong -8 \cdot 10^{-6}$$

и

$$\chi'_{d\text{H}} \cong -2 \cdot 10^{-6}$$

Если бы в гидроксильной группе водород сохранял свой атомный диамагнетизм  $\chi'_{d\text{H}} \cong -2 \cdot 10^{-6}$ , то мы получили бы для  $\chi'_{d\text{O}} \cong -8 \cdot 10^{-6}$ .

Напомним, что у иона  $\text{OH}^-$  диамагнитная компонента  $\chi_{d\text{OH}^-} = -14 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, из анализа  $\chi_d$  спиртов следует, что в молекулах этих соединений нет иона  $\text{OH}^-$ , и связь здесь в основном ковалентная, а не ионная.

Вместе с тем, однако, нельзя забывать, что молекулы спиртов обладают дипольным моментом, причем в гомологическом ряду он остается примерно постоянным и равным  $\sim 1,66D$ .

Характерно, что моменты молекул  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  одинаковы, т. е. величина момента не зависит от того, метильная или метиленовая группа расположена около гидроксила.

## § 5. Амины

К числу соединений с ординарными ковалентными связями относятся и амины. Здесь речь идет о связях  $\text{C—N}$  и  $\text{N—H}$ . Мы уже видели, что в  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$  связи  $\text{N—H}$  не обнаруживают заметного парамагнетизма. Простейший аминметиламин  $\text{H}_3\text{CNH}_2$  имеет следующие магнитные характеристики:

$$\chi = -27,0 \cdot 10^{-6}; \quad \chi_d = -27,0 \cdot 10^{-6}$$

(при  $\alpha = 4,2 \cdot 10^{-24}$ ), откуда  $\chi_p = 0$ .

Это свидетельствует о том, что и связь C—N практически также лишена парамагнетизма.

Однако многие другие амины все же обнаруживают парамагнетизм, как это видно из табл. XI.

Таблица XI

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Бутиламин $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	9,5	62	58,9 [90]	3,1
Диэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	9,8	63,0	56,8 [90]	6,2
			63,5 [91]	0
			61,0 [22]	
			81,4 [90]	
Триэтиламин $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	13,75	87,0	81,4 [90]	5,6
Изобутиламин $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2 \dots$	9,6	62,4	59,8 [90]	2,6
			64,2 [91]	
			61,1 [22]	
			59,7 [55]	
Тригептиламин $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6)_3\text{N} \dots$	—	~266	251,3 [90]	~11
Дигептиламин $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6)_2\text{NH} \dots$	—	~182	171,5 [90]	~10

Хотя измерения Франсуа [90] и считаются в данное время наиболее надежными, тем не менее мы привели также данные других исследователей, показывающих, что разброс цифр не позволяет здесь делать однозначных выводов относительно численных значений для таких соединений, как диэтиламин или изобутиламин.

С другой стороны, можно видеть, что большой парамагнетизм наблюдается у тех аминов, где имеются цепочки из шести метиленовых групп.

На основании всех приведенных данных мы склонны думать, что парамагнетизм, наблюдаемый в некоторых аминах, обусловлен не столько связями C—N и N—H, сколько особенностями строения алкильных ветвей. Возможно, что наблюдаемый парамагнетизм создается не одними лишь метиленовыми группами, а также взаимной деформацией алкильных цепочек, присоединенных к атому азота. Этот вопрос нуждается, по нашему мнению, в более подробном экспериментальном изучении.

## § 6. Металлалкилы

Большой интерес представляют в последнее время элементоорганические соединения, простейшими представителями которых являются металлалкилы. Магнитные свойства некоторых из них изучались довольно обстоятельно Паскалем и его школой [22], [92], [91].

Пользуясь аддитивной схемой Паскаля, эти авторы пытались определить восприимчивость атомов металла в алкилах. Для этой цели они поступали следующим образом: из измеренной на опыте восприимчивости  $\chi$  соединения вычиталась  $\chi_{\text{алк}}$ , рассчитанная по схеме Паскаля для соответствующего алкильного радикала, остаток они отождествляли с восприимчивостью атома металла  $\chi_{\text{мет}}$ , т. е.  $\chi_{\text{мет}} = \chi - \chi_{\text{алк}}$ .

Таким образом, исследовав металлалкилы Hg, Ge, Sn и Pb, вышеупомянутые авторы пришли к следующим значениям (см. табл. XII).

Полученные экстраполяцией значения  $\chi_{\text{мет}}$  при  $n \rightarrow \infty$  эти авторы сопоставили со значениями восприимчивости соответствующих чистых элементов и получили следующий результат:

Экстраполированное $\chi_{\text{мет}} \cdot 10^6$	Hg $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_2$	Ge $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_4$	Sn $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_4$	Pb $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_4$
	33,1	8	29,9	29,5
$-\chi \cdot 10^6$ чистого элемента в твердом состоянии	Hg 32,5	Ge 7,6	Sn 36,6	Pb 22,8

На основе этого вышеупомянутые авторы сделали парадоксальное заключение о том, что в металлалкилах при  $n \rightarrow \infty$  атом металла переходит в то же состояние, в котором он находится в твердом элементе, т. е. в чистом металле или полупроводнике соответственно. Иными словами, они заключили, что атомы Hg, Ge, Sn или Pb, будучи отделенными друг от друга бесконечными (!) алкильными цепочками,



Таблица XII

	$-\chi_{мет} \cdot 10^6$	$-\chi_{мет} \cdot 10^6$	$-\chi_{мет} \cdot 10^6$	$-\chi_{мет} \cdot 10^6$	$-\chi_{мет} \cdot 10^6$
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	27	46,0	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	40,5	Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	21	40,6	Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	33,9	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .
Ge(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	20	36,1	Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	34,5	Pb(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .
Ge(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	16	35,4	Sn(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	30,8	Pb(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .
Ge(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	15	экстра- поляция	Sn(C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	30,9	Pb(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	12	33,1	. . . . .	экстра- поляция	экстра- поляция
. . . . .	экстра- поляция		. . . . .		
Ge(C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub> ) <sub>4</sub>	8	Hg(C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub> ) <sub>2</sub>	Sn(C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub> ) <sub>4</sub>	29,9	Pb(C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub> ) <sub>4</sub>

находятся якобы в том же состоянии, что и атомы, расположенные в непосредственном контакте друг с другом в металлическом или полупроводниковом кристалле. Это заключение было тем более парадоксальным, что многие металлалкилы не обнаруживают ни малейшего сходства с металлалкильными телами и оптически прозрачны для видимого света.

Таблица XIII

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10$	$-\chi_{мет} \cdot 10^6$
Hg(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	9,66	95,5	75,6	19,9	67,5
Hg(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	—	—	93,8	—	—
Hg(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	20,4	169,0	136,5	32,5	69,0
Hg(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	24,2	195,0	159,8	35,2	71,0
					среднее 69,0
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	—	—	86,3	—	—
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	19,9	138,0	127,9	10,1	34,0
Ge(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	27,5	187,0	174,0	13,0	35,0
Ge(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	—	—	217	—	—
Ge(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	42,2	282,0	263,6	18,4	34,0
					среднее 34,3
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	—	—	98,7	—	—
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	—	—	139,9	—	—
Sn(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	—	—	188,5	—	—
Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	36	252,0	232,3	19,7	52,0
Sn(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	44	300,0	279,7	20,3	52,0
Sn(C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	58,5	397,0	376,3	20,7	52,0
					среднее 52,0
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	16,1	136,0	109	27	80,0
Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	22,9	183,0	151,1 153,3	32 29,7	80,0
Pb(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	32	235,0	196,6	38,4	83,0
Pb(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	—	—	236,1 234,1	—	—
					среднее 80,7

Казалось бы, близость значений восприимчивости экстраполированного при  $n \rightarrow \infty$  и измеренного на чистом металле

или полупроводнике, должна была показать вышеупомянутым авторам, что в их методе расчета кроется какое-то явное противоречие. Но, к сожалению, они его не заметили. Нами [94] были заново проанализированы магнитные данные металлалкилов. Результаты приведены в табл. XIII.

В последнем столбце таблицы приведены значения доли ланжевенковского диамагнетизма  $\chi_d$ , приходящейся на один атом металла  $\chi_{d_{мет}}$ . Эта величина определялась нами из соотношения

$$\chi_{d_{мет}} = \chi_d - \chi_{d_{алк}}$$

причем  $\chi_{d_{алк}}$  вычислялась по закону аддитивности из опытных данных, полученных на предельных углеводородах (см. § 3).

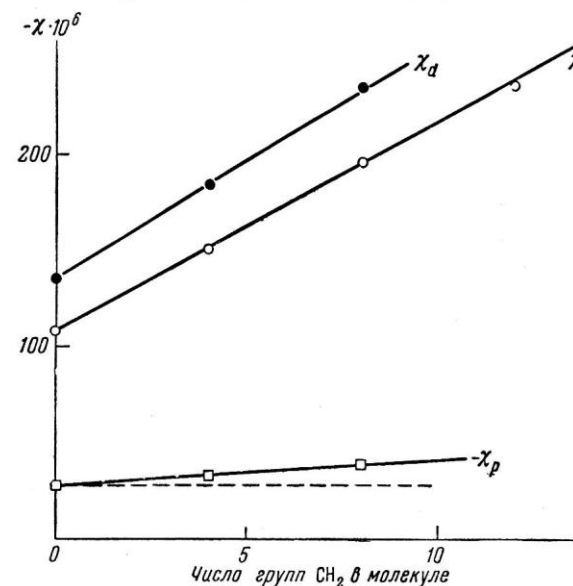
Вычисленные таким образом значения  $\chi_{d_{мет}}$  интересно сопоставить со значениями восприимчивости изолированных атомов (см. табл. XIV).

Таблица XIV

	Среднее значение из металлалкилов $-\chi_d \cdot 10^6$	Экспериментально измеренная $\chi$ металлов на изолированных атомах $-\chi_{d_{мет}} \cdot 10^6$	$-\chi_{d_{мет}} \cdot 10^6$ , вычисленная из поляризуемости атомов в парах	$-\chi_{d_{мет}} \cdot 10^6$ рассчитанная теоретически по методу Слэтера
Hg . . . .	69,0	$\sim 77,7$ [101]	62 ( $\alpha = 5,1 \cdot 10^{-24}$ )	84,6
Ge . . . .	34,3	—	—	38,5
Sn . . . .	52,0	—	—	58
Pb . . . .	80,7	—	—	97,3

Для Ge как полупроводника можно также рассчитать  $\chi_{d_{мет}}$  из поляризуемости чистого кристалла ( $\alpha = 4,48 \cdot 10^{-24}$ ). Оказывается  $\chi_{d_{мет}} = -37 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, выясняется, что диамагнетизм атомов Hg, Ge, Sn, Pb в металлалкилах близок к диамагнетизму изолированных атомов этих веществ или атомов, связанных друг с другом ковалентными связями (как, например, у Ge). На рис. 20, 21, 22, 23 предста-

влена зависимость  $\chi$ ,  $\chi_d$  и  $-\chi_p$  тех же металлалкилов от числа групп  $\text{CH}_2$  в молекуле алкила. Графики эти позволяют

Рис. 20. Зависимость  $\chi$ ,  $\chi_d$  и  $\chi_p$  металлалкилов Hg от числа  $\text{CH}_2$ -групп.

определить, во-первых, фанфлековский парамагнетизм в металлметилах:

	$\chi_p \cdot 10^6$
Hg $(\text{CH}_3)_2$ . . . .	$\sim 10$
Ge $(\text{CH}_3)_4$ . . . .	$\sim 6$
Sn $(\text{CH}_3)_4$ . . . .	$\sim 13$
Pb $(\text{CH}_3)_4$ . . . .	$\sim 26$

Таким образом, парамагнетизм, приходящийся на одну ординарную связь, равен:

Связь	$\chi_p \cdot 10^6$
Hg—C . . . .	5
Ge—C . . . .	1,5
Sn—C . . . .	3,25
Pb—C . . . .	6,5

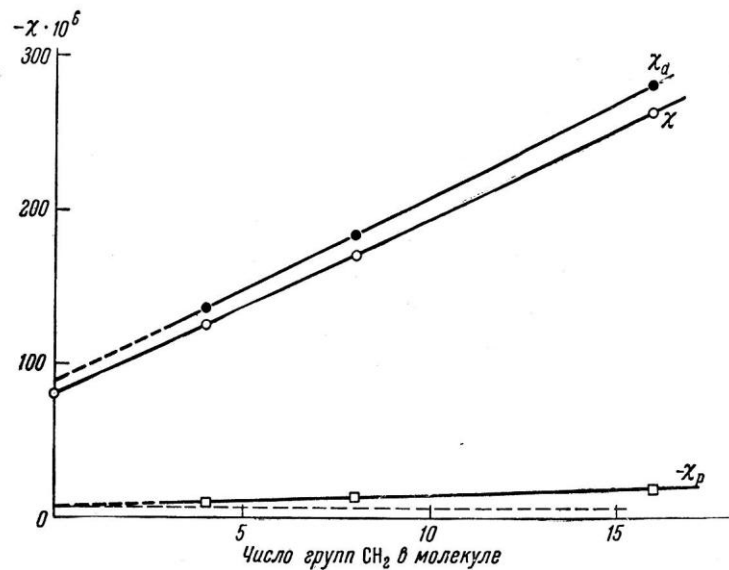


Рис. 21. Зависимость  $\chi$ ,  $\chi_d$  и  $\chi_p$  металлалкилов Pb от числа  $\text{CH}_2$ -групп.

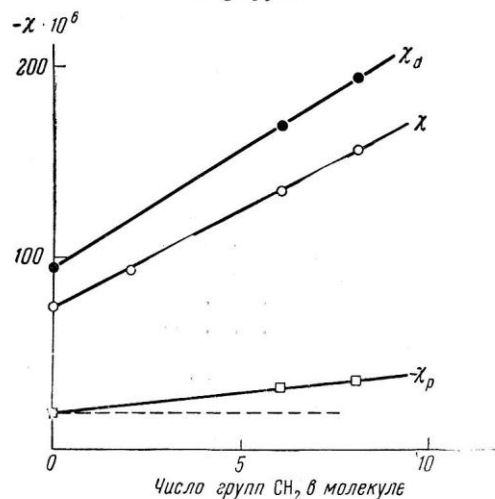


Рис. 22. Зависимость  $\chi$ ,  $\chi_d$  и  $\chi_p$  металлалкилов Ge от числа  $\text{CH}_2$ -групп.

Представляет интерес близость значений  $\chi_p$  у Hg и Pb. На графиках можно видеть, что  $\chi_p$  растет примерно линейно с числом метиленовых групп в алкильных цепях, однако рост этот зависит от природы соответствующего металла.

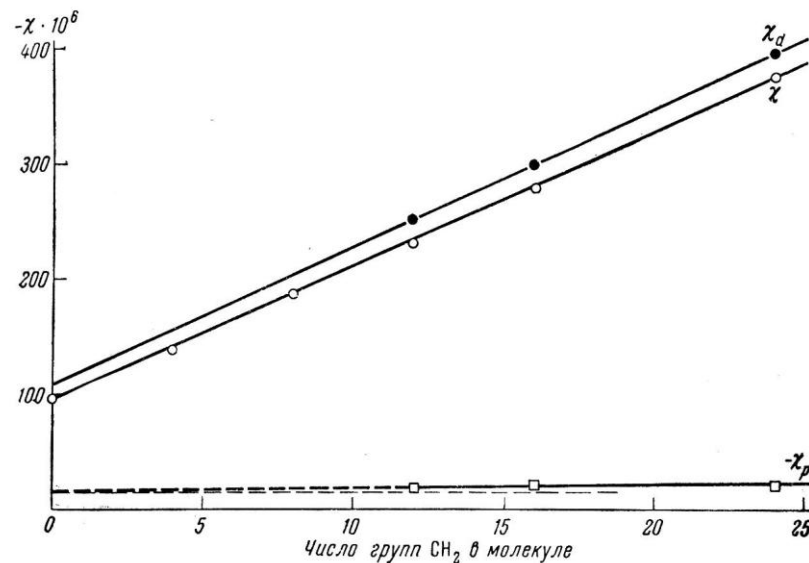


Рис. 23. Зависимость  $\chi$ ,  $\chi_d$  и  $\chi_p$  металлалкилов Sn от числа  $\text{CH}_2$ -групп.

При одновременном удлинении всех алкильных цепей молекулы на одну группу  $\text{CH}_2$  парамагнетизм каждой отдельной цепи возрастает приблизительно:

- у Hg-алкилов на  $2 \cdot 10^{-6}$ ,
- Ge-алкилов на  $0,25 \cdot 10^{-6}$ ,
- Sn-алкилов на  $0,17 \cdot 10^{-6}$ ,
- Pb-алкилов на  $0,35 \cdot 10^{-6}$ .

Абсолютным числам этого прироста  $\Delta\chi_p \text{CH}_2$  нельзя придавать большого значения, но резкое различие этих величин (например, Hg от Pb), по-видимому, есть реальный факт,

заслуживающий серьезного внимания, поскольку из него вытекает, что природа центрального атома отзывается не только на характере связей с ближайшими окружающими его атомами углерода (металлметилы), но и на связях вдоль всей длины углеводородных цепей.

### § 7. Галоидные производные предельных углеводородов

Обратимся к рассмотрению производных соединений алканов, полученных путем замещения атомов водорода атомами галоидов. В табл. XV приведены анализы имеющихся в литературе опытных данных. Рассматривая последний столбец, где приведены найденные значения  $\chi_p$  на одну C—Cl-связь, мы замечаем, что эти величины растут с увеличением числа атомов Cl. Естественно связать этот факт с найденным также из опыта уменьшением полярности связей C—Cl. В молекуле  $\text{CH}_3\text{Cl}$  имеется дипольный момент, равный  $1,86D$ , а молекула  $\text{CHCl}_3$  обладает дипольным моментом лишь  $1,59D$ .

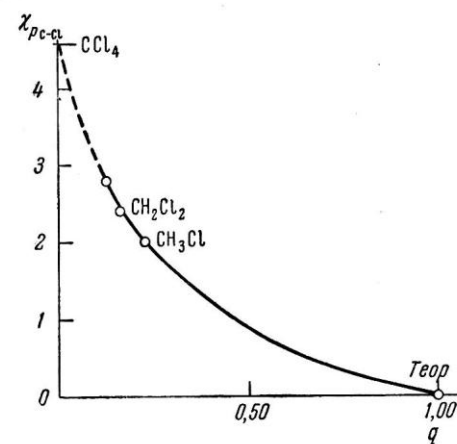
Таблица XV

Вещество	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$ на одну C—Cl-связь
Хлористый метил $\text{CH}_3\text{Cl}$ . . . . .	31,7	33,6	2,0	2,0
Хлористый метилен $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	46,6	51,4	4,8	2,40
Хлороформ $\text{CHCl}_3$ . . . . .	58,8	67,3	8,5	2,83
Четыреххлористый углерод $\text{CCl}_4$ . . . . .	66,8	85,5	18,7	4,67
Бромистый метил $\text{CH}_3\text{Br}$ . . . . .	42,8	49,0	6,2	6,2
Бромформ $\text{CHBr}_3$ . . . . .	82,6	114,0	31,4	10,13
Четырехбромистый углерод $\text{CBr}_4$ . . . . .	93,7	137,0	43,3	10,82
Йодистый метил $\text{CH}_3\text{I}$ . . . . .	57,2	69,0	11,8	11,8
Йодистый метилен $\text{CH}_2\text{I}_2$ . . . . .	93,1	120,0	26,9	13,45
Йодоформ $\text{CHI}_3$ . . . . .	117,1	210	93	31,0

Если бы дипольный момент каждой связи C—Cl в молекуле  $\text{CHCl}_3$  был таким же, как и в  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , то при

векторной аддитивности электрических дипольных моментов результирующий момент  $\text{CHCl}_3$  равнялся бы моменту  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

Из значения результирующего момента молекулы  $1,02D$  вытекает, что моменты отдельных C—Cl-связей здесь меньше, чем в  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , т. е. при дальнейшем замещении H на Cl все C—Cl-связи становятся менее полярными. Можно сказать, что в  $\text{CHCl}_3$  имеется значительная примесь гомополярных состояний по сравнению с  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Сопоставляя между собою данные о расстояниях C—Cl, о дипольных моментах и о  $\chi_p$ , нетрудно заметить, что  $\chi_p$  оказывается наиболее чувствительной величиной по отношению к изменению полярности связи C—Cl.

Рис. 24. Зависимость  $\chi_{p_{C-Cl}}$  от эффективного заряда  $q$  атомов в связи C—Cl.

Совершенно аналогичная картина наблюдается и в соединениях Br и I

На рис. 24 показана зависимость парамагнетизма одной связи  $\chi_{p_{C-Cl}}$  от эффективного заряда атомов. Эффективный заряд вычислялся из данных о дипольных моментах связей  $\mu_{C-Cl}$ , принимая эффективный заряд  $q = \frac{\mu_{C-Cl}}{ed_{C-Cl}}$ , где  $d_{C-Cl}$  — длина связи C—Cl,  $e$  — заряд электрона.

Предполагается, что дипольные моменты молекул являются результатом векторного сложения  $\mu_{C-Cl}$ .

При построении кривой мы исходили из соображения, что эффективный заряд  $Cl^-$  будет равен  $e$  в том случае, когда имеется чисто ионная связь, а тогда  $\chi_{p_{C-Cl}}$  должна быть равна нулю. Таким образом, точка на кривой, соответствующая  $q=1$ , вытекает из простейших теоретических соображений.

Интересно отметить, что экстраполированная кривая пересекает ось ординат ( $q=0$ ) вблизи  $\chi_{p_{C-Cl}} = 4,67 \cdot 10^{-6}$ , соответствующей  $CCl_4$ . Таким образом, по-видимому, связи в  $CCl_4$  неполярны. Соответствующие численные значения сопоставлены в табл. XVI.

Таблица XVI

Вещество	$d_{C-Cl}$ Å	$\mu_{C-Cl}$ D	$\chi_{p_{C-Cl}} \cdot 10^6$	$q$
$CH_3Cl$ . . . .	1,77	1,90	2,0	0,225
$CH_2Cl_2$ . . . .	1,77	1,57	2,40	0,163
$CHCl_3$ . . . .	1,77	1,22	2,80	0,13
$CCl_4$ . . . .	1,755		4,67	

Чувствительность  $\chi_p$  к характеру связи C—Cl можно заметить и в других галоидозамещенных предельных углеводородах.

В хлорзамещенных этанах (см. табл. XVII) каждый атом углерода как бы повторяет те особенности, которые мы заметили в хлорзамещенных метанах. В 1,2-дихлорэтане (хлористом этилене)  $\chi_{p_{C-Cl}}$  равно 2, как и в хлористом метиле, поскольку на каждый атом углерода в  $CH_2Cl-CH_2Cl$  приходится также по одному атому Cl. Далее, в хлористом этилидене около одного углерода оказывается два атома Cl примерно как у хлористого метилена, и  $\chi_{p_{C-Cl}}$  возрастает здесь до 3.

В 1, 1, 2, 2-тетрахлорэтане  $Cl_2HC-CHCl_2$  на каждый атом углерода приходится снова по два атома хлора,  $\chi_{p_{C-Cl}}$  здесь равна 2,9. Маленькое падение  $\chi_{p_{C-Cl}}$  возможно, вызвано погрешностью в опытном значении  $\chi$ .

Таблица XVI

Вещество	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	$\chi_{p_{C-Cl}} \cdot 10^6$
1, 2-дихлорэтан (хлористый этилен) $CH_2Cl-CH_2Cl$ . . .	59,6	63,5	4,0	2,0
1, 1-дихлорэтан (хлористый этилиден) $CH_3-CHCl_2$ . . .	57,4	63,5	6,0	3,0
1, 1, 2, 2-тетрахлорэтан $CHCl_2-CHCl_2$ . . . . .	89,8	101,5	11,7	2,9
Пентахлорэтан $C_2HCl_5$ . . . . .	99,2	115,2	16	3,20
Гексахлорэтан $C_2Cl_6$ . . . . .	112,8	135,0	22,2	3,7

В пентахлорэтане около одного атома углерода имеется два атома Cl, около другого — три атома Cl, и в среднем  $\chi_{p_{C-Cl}} = 3,2 \cdot 10^{-6}$ .

При наличии трех атомов Cl на каждый атом углерода в гексахлорэтане  $\chi_{p_{C-Cl}}$  возрастает до 3,7. По-видимому, этот рост парамагнетизма C—Cl связей с увеличением их числа свидетельствует о падении полярности C—Cl связи.

Рассмотрим в заключение вопрос, чем же вызван столь большой парамагнетизм в ковалентных ординарных связях C—Cl, C—Br, C—I, отмеченный нами во всех галоидозетанах с 3—4 атомами галоида ( $CHCl_3$ ,  $CHBr_3$ ,  $CHI_3$ ). Этот вопрос является естественным, поскольку, например, связи C—H и C—C не обнаруживают подобной тенденции. Паскаль впервые пытался объяснить этот очень большой парамагнетизм стерическими факторами, взаимной деформацией сравнительно больших атомов Cl и Br.

Это объяснение нам представляется весьма правдоподобным. Нельзя забывать, что, например, у атома Cl имеется пять валентных  $3p$ -электронов, из которых только один неспаренный  $3p$ -электрон входит в ординарные ковалентные связи с атомом C.

Остальные две пары неподеленных  $3p$ -электронов остаются при атоме Cl.

Эти электронные облака атома Cl обладают значительной деформируемостью. Точно так же обстоит дело и у других галоидов с той лишь разницей, что у F это  $2p$ -электроны, у Br это  $4p$ -электроны, а у I это  $5p$ -электроны.



У всех галоидных атомов при образовании ординарных ковалентных связей остаются по две пары неподеленных валентных электронов.

Взаимное отталкивание электронных оболочек галоидных атомов, по-видимому, ответственно за следующие два эффекта.

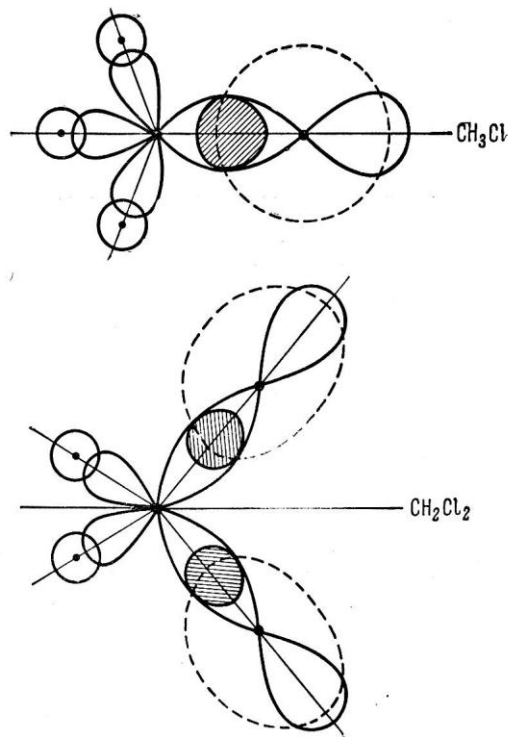


Рис. 25. Стерический фактор в молекулах хлорэтанов (пунктиром обозначены неподеленные электронные облака атомов Cl).

Во-первых, именно это отталкивание приводит к тому, что с увеличением числа атомов галоида около атома углерода устойчивыми становятся все менее и менее полярные связи. Во-вторых, под влиянием взаимного отталкивания деформируются электронные оболочки близко расположенных галоидных атомов (рис. 25).

Вероятно, это искажение электронных облаков при одновременном падении полярности связей и проявляется в росте фанфлековского парамагнетизма у рассмотренных нами соединений.

### § 8. Атомные кристаллы

Имеется большое число веществ, кристаллы которых состоят из атомов, связанных друг с другом ординарными ковалентными связями. Большинство из них обнаруживают полупроводниковые свойства. Это означает, что по мере повышения температуры в них постепенно разрываются ковалентные связи, и возникают металлические связи. Причиной образования металлических связей могут также служить сравнительно небольшие примеси посторонних атомов. Таким образом, эти вещества представляют собою промежуточную группу между чисто ковалентными молекулами, рассмотренными в предыдущих параграфах, и металлами.

Мы не исследуем здесь вообще металлической связи, в магнитных свойствах которой проявляются спины электронов и вызываемый ими парамагнетизм. Поэтому мы ограничимся исследованием лишь наиболее чистых атомных ковалентных кристаллов с ординарной связью при возможно более низких температурах, когда влиянием электронов проводимости можно пренебречь. Произведенный нами [115] анализ магнитных свойств некоторых из этих веществ обнаружил в них очень большой фанфлековский парамагнетизм (табл. XVIII). Наличие такого парамагнетизма подозревалось и Крумганслем и Бруксом [117], впервые обратившими внимание на то обстоятельство, что стоящая в знаменателе Фан-Флека разность  $(E_l^{(0)} - E_k^{(0)})$  должна в этом случае приближенно соответствовать ширине запретной зоны полупроводника  $\Delta E$ . Поэтому можно ожидать, что у сходных между собою веществ этого рода  $\chi_p$  должно быть приблизительно пропорционально  $\frac{1}{\Delta E}$ .

Качественно это предположение подтверждается данными табл. XVIII.

Фанфлековский парамагнетизм в полупроводниках оказывается того же порядка, что и парамагнетизм электронов

Т а б л и ц а XVIII

	$\alpha \cdot 10^{21}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^3$ [118]	$\chi_p \cdot 10^6$	$\Delta E$ эв [118]
C (алмаз)	0,95	7,4	5,9	1,5	5,4—5,5
Si	3,7	22,43	3,1	19,33	1,12
Ge	4,48	37	7,6	29,4	0,75
Sn- $\alpha$	7,75	61	(31,5)	(29,5)	0,09
GaP	6,84	55	27,6	27,4	2,24
GaAs	8,04	70,5	32,4	37,6	1,35
GaSb	11,06	93,6	38,4	55,2	0,70
InP	7,96	70,2	45,6	24,6	1,34
InAs	9,98	88,98	55,3	33,68	0,45
InSb	13,5	114,28	65,9	48,38	0,26
ZnS	5,8	50,5	35	15,5	
Se	4,17	25	37	12	

проводимости. Это обстоятельство часто недооценивается. Так, например, известно, что Ge при плавлении становится парамагнитным [119]; его суммарная восприимчивость получает парамагнитное приращение  $\Delta\chi \cong 22 \cdot 10^{-6}$ . Поскольку при плавлении Ge значительно уменьшается его  $\Delta E$ , то не исключена возможность, что существенную роль в этом скачке восприимчивости играет внезапное увеличение  $\chi_p$ . Поэтому вряд ли допустимо заранее приписывать наблюдаемый скачок восприимчивости  $\chi$  возрастанию спинового парамагнетизма электронов проводимости, как это делают, например, Буш, Штоккер и Фогт [118].

Затронутый нами вопрос о диамагнетизме и парамагнетизме чистых полупроводников показывает, насколько сложное переплетение обстоятельств имеет место даже в такого рода веществах, не говоря уже о полупроводниках с примесями посторонних атомов. Неоднозначность трактовки магнитных свойств полупроводников сможет быть устранена, по-видимому, лишь тогда, когда удастся прямыми опытами выделить из суммарной восприимчивости спиновый парамагнетизм электронов проводимости, экситонов и индивидуальных атомов. Покуда такого рода опыты еще не осуществлены, мы считаем преждевременным строить предположения.

## § 9. Общие выводы

Исследование ковалентных ординарных связей приводит нас к выводу, что, как правило, ординарная связь обнаруживает либо незначительный парамагнетизм, либо даже отсутствие такового. Этот небольшой парамагнетизм варьирует от одного типа соединений к другому. Например, в алканах на одну метиленовую группу приходится около  $0,6 \cdot 10^{-6}$ , в алкоголях около  $0,66 \cdot 10^{-6}$ , а в металлалкилах от  $0,17 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-6}$ . Это показывает, что парамагнетизм  $\text{CH}_2$  не является «собственной» характеристикой данной связи или данной группы атомов, а обусловлен какими-то особенностями, зависящими от окружающих атомов или от структуры молекулы в целом. Этот вид парамагнетизма мы назвали выше (гл. IV) «индуцированным», т. е. обусловленным окружением.

Наблюдаемый в ординарных связях парамагнетизм может также варьировать из-за различия в гибридизации атомов, образующих данную связь в зависимости от окружающих условий. По-видимому, следует ожидать, что более глубокое исследование этого весьма чувствительного парамагнетизма ординарных связей могло бы пролить свет на особенности гибридизации атомов в тех или иных случаях.

Разобранные нами случаи показывают также, что парамагнетизм ординарной связи зависит от ее полярности связи. Таким образом, оказывается, что исследование магнитной восприимчивости ординарных связей может дополнить, а иногда, вероятно, и заменить исследование дипольных моментов. Описанные примеры приводят к заключению, что  $\chi_p$  является в этих случаях весьма чувствительной величиной.

Исследование ланжевендовской компоненты восприимчивости ординарных ковалентных связей обнаруживает в ряде случаев, что  $\chi_d$  следует принципу аддитивности. Вряд ли можно, однако, считать этот вывод универсальным, поэтому практическое использование принципа аддитивности требует осторожности.

Среди рассмотренных нами молекул две молекулы с ординарными связями обнаруживают пока непонятные нам аномалии. Это молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ . Их ланжевендовский

диамагнетизм выше, чем можно было бы ожидать из данных о поляризуемости и т. п. Между тем опытные данные, относящиеся к свойствам этих молекул, в особенности  $H_2O$ , не вызывают серьезных сомнений. С другой стороны, существенно, что оба эти соединения являются сравнительно простыми по структуре, и у обоих из них твердо установлено наличие водородной связи в жидкостях и, отчасти, в кристаллах. Поэтому мы полагаем, что выяснение природы наблюдаемой аномалии диамагнетизма именно этих молекул может оказаться существенно полезным для изучения особенностей водородной связи вообще.

## ГЛАВА V

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КРАТНЫХ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ

#### § 1. Основные особенности кратных связей

Как было уже указано выше, кратными связями называются связи, в которых участвуют либо две пары (двойная связь), либо три пары электронов (тройная связь). В двойной связи первая пара электронов образует нами уже рассмотренную  $\sigma$ -связь, вторая пара образует  $\pi$ -связь. Таким образом, двойную связь можно обозначить как  $\sigma\pi$ -связь. В тройной связи первая пара электронов также образует  $\sigma$ -связь, а вторая и третья пары электронов образуют две  $\pi$ -связи. Таким образом, тройную связь можно обозначить как  $\sigma\pi^2$ -связь.

Как двойные, так и тройные связи можно, очевидно, разбить на две группы:

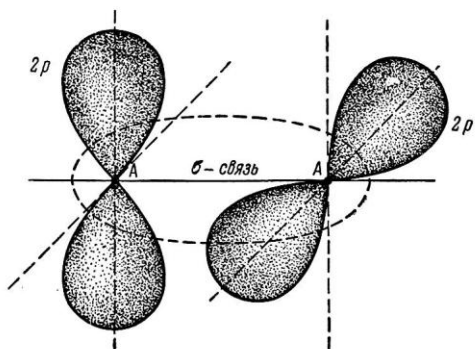
1) двойные и тройные связи между одинаковыми атомами:  $A=A$  и  $A\equiv A$  (гомоатомные связи).

2) двойные и тройные связи между различными атомами:  $A=B$  и  $A\equiv B$  (гетероатомные связи).

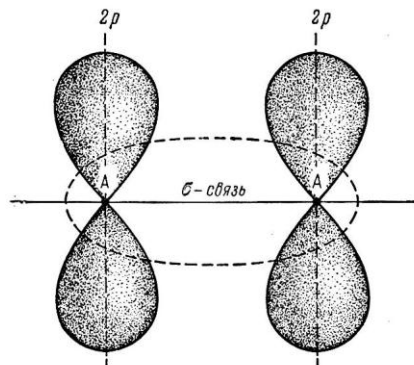
Существенным отличием между этими двумя группами служит наличие примеси ионных состояний, т. е. полярность связи. Между тем как первая группа в принципе не должна обладать электрическим моментом, вторая, напротив, в силу различия между  $A$  и  $B$  не может не быть полярной. Впрочем, необходимо заметить, что в действительности гомоатомные связи  $A=A$   $A\equiv A$  также могут оказаться более или менее полярными в зависимости от того, какие атомные группы находятся по обе стороны от этих связей.

Основной и важнейшей для нашего рассмотрения особенностью кратных связей является их характер симметрии.

Поскольку  $\sigma$ -связь и  $\sigma\pi^2$ -связь содержат  $\sigma$ -связи, симметрия которых уже нами рассматривалась, то мы здесь должны рассмотреть прежде всего  $\pi$ - и  $\pi^2$ -связи. Рассмотрим сначала гомоатомную  $A=A$   $\pi$ -связь. Основной особенностью

Рис. 26.  $\pi$ -связь.

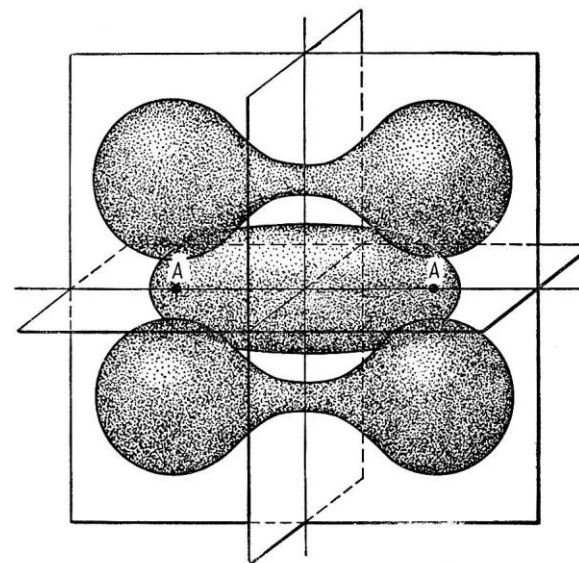
$\pi$ -связи является то обстоятельство, что она образуется из двух негибридизованных, преимущественно  $p$ -орбит.

Рис. 27.  $A=A$ -связь.

Существенным условием образования  $\pi$ -связи является параллелизм осей  $p$ -орбитальных «восьмерок». Роль возникшей вначале  $\sigma$ -связи первой пары электронов заключается в фиксации оси симметрии  $A-A$ . Энергия обменного взаимодействия между  $p$ -«восьмерками» оказывается минимальной, когда оси их взаимно перпендикулярны (рис. 26), и максимальной, когда они взаимно параллельны (рис. 27). Образующаяся при этом  $\sigma\pi$ -связь обладает, как видно на рис. 28, тремя плоскостями симметрии и не обладает осевой симметрией. Это обстоятельство должно, очевидно, приводить к тому, что в  $A=A$ -связи фанфлековский пара-

магнетизм ни при каких условиях не может быть равен нулю. Плотность электронного заряда в облаке распределяется симметрично между концами и оказывается наибольшей вблизи каждого из атомов и в узкой перемычке между этими двумя областями.

Если  $\sigma\pi$ -связь образуется между различными атомами  $A$  и  $B$  (гетероатомная связь), то это означает, что в элек-

Рис. 28. Строение  $\sigma\pi$ -связи  $A=A$ .

тронном  $\pi$ -облаке плотность заряда распределяется несимметрично. Один конец облака, окружающий электроотрицательный атом, получает большую плотность заряда, чем другой конец облака, окружающий электроположительный атом (рис. 29). При этом, естественно, уменьшается и плотность в перемычке. Чем сильнее выражена полярность связи, тем, очевидно, большую роль играет более или менее симметричная область, окружающая электроотрицательный атом. Поэтому можно заранее ожидать, что, чем более полярный

характер приобретает (при прочих равных условиях) данная  $\pi$ -связь, тем меньше должен становиться ее фанфлековский парамагнетизм. Таковы основные особенности магнетизма  $\sigma\pi$ -связи. Тройная  $\sigma\pi^2$ -связь образуется из  $\sigma\pi$ -связи при присоединении второй пары  $p$ -электронов. При этом оси

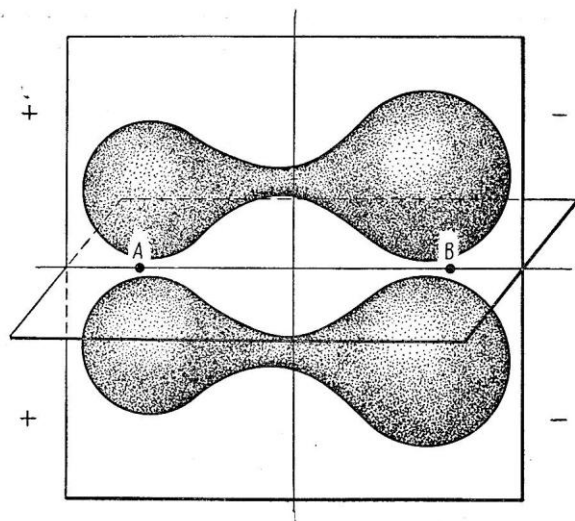


Рис. 29. Строение  $\sigma\pi$ -связи  $A=B$ . Облако  $\sigma$ -связи на рисунке опущено для ясности.

второй пары  $p$ -«восьмерок» должны быть параллельны друг другу, но перпендикулярны к осям первой пары (рис. 30). Таким образом, в  $\sigma\pi^2$ -связи имеются четыре облака, образующие систему с осевой симметрией.

Следовательно,  $\sigma\pi^2$ -связь значительно симметричнее  $\sigma\pi$ -связи, и потому тройная  $\sigma\pi^2$ -связь должна обладать меньшей  $\chi_p$ , чем двойная, т. е.  $\sigma\pi$ -связь (при прочих равных условиях). Нетрудно видеть, что появление полярности в гетероатомной тройной связи не нарушает ее осевой симметрии, но приводит к тому, что доминирующую роль начинают играть сравнительно симметричные области  $\pi$ -облаков, окружающих электроотрицательный атом. Таким

образом, и в случае  $\sigma\pi^2$ -связи усиление полярности должно приводить к уменьшению  $\chi_p$ .

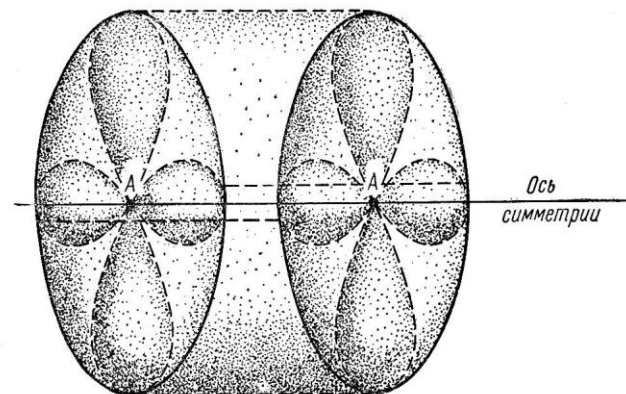


Рис. 30. Строение  $\sigma\pi^2$ -связи  $A\equiv A$ .

Таковы общие особенности кратных связей. Переходим к рассмотрению отдельных видов двойной и тройной связи.

## § 2. Связи $C=C$ и $C\equiv C$

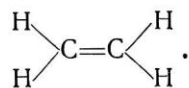
Двойная связь  $C=C$ , именуемая этиленовой, имеет ряд особенностей, отражающихся на магнитных свойствах молекулы. Между тем как в  $C-C$   $\sigma$ -связи участвуют тетраэдрические гибридные  $sp^3$ -орбиты атомов  $C$ , в этиленовой  $C=C$   $\sigma\pi$ -связи участвуют атомы  $C$  с гибридизацией  $sp^2$ . Связь  $C=C$  фактически сочетается из одной  $\sigma$ -связи, в которой участвуют по одной  $sp^2$ -орбите, и из  $\pi$ -связи, в которой участвуют по одной негибридизованной  $2p$ -орбите от каждого из атомов  $C$ . Таким образом, следует подчеркнуть, что сами атомы углерода являются несколько «различными» в  $C-C$ - и в  $C=C$ -связи. Поскольку при связи  $C=C$  в пространстве между атомами располагаются электронные облака четырех электронов, взаимное электростатическое отталкивание их должно приводить к известному раздуванию габаритов электронных  $\pi$ -облаков против габаритов  $\sigma$ -связи. А это означает, что пропорциональная  $r^2$



диамагнитная ланжевенковская компонента  $\chi_d$  C=C-связи должна быть несколько больше, чем в C—C-связи.

Отмеченная в § 1 более низкая степень симметрии  $\sigma$ -связи по сравнению с  $\sigma$ -связью должна, очевидно, вызвать увеличение фанфлековской компоненты  $\chi_p$ .

Таковы чисто качественные соображения, которые возникают при сопоставлении C—C- и C=C-связей. Прежде чем обратиться к интересующей нас здесь многочисленной группе веществ, содержащих этиленовые связи, надо подробно остановиться на простейшей из молекул этого типа — плоской молекуле этилена:



Опытные данные, относящиеся к этилену, весьма противоречивы.

Согласно измерениям Биттера [84] восприимчивость этилена равна  $-12,2 \cdot 10^{-6}$ , по измерениям Вайдианатхана [95] она составляет  $-15,3 \cdot 10^{-6}$ , а по новейшим данным [121]  $-18,8 \pm 0,8$ . Поскольку у нас нет оснований предпочесть одни данные другим, мы попытались выяснить восприимчивость этилена путем экстраполяции из измеренных восприимчивостей двух гомологических рядов — метилозамещенных и хлорозамещенных соединений этилена\*). Следует особо подчеркнуть, что измерения этих веществ производились на жидкостях, где техника измерений в настоящее время превосходно отработана (а не на газах), поэтому полученные для этих жидкостей значения восприимчивости могут считаться гораздо более надежными, чем те или иные измерения восприимчивости газообразного этилена.

Вайдианатхан [96], Р. И. Янус и Я. С. Шур [97] и Ребер и Бёкер [98] с достаточной убедительностью показали экспериментальным путем, что молярная восприимчивость диамагнитных молекул не меняется при переходе из жидкого в газообразное состояние. Можно было бы ожидать изменений восприимчивости вследствие более сильного влияния вандерваальсовых сил в жидкостях по срав-

\*) См. Приложение.

нению с газами, однако, как показывает теоретическая оценка, они фактически ничтожны. Таким образом, примененный нами метод определения восприимчивости этилена путем экстраполяции восприимчивостей жидкостей в гомологическом ряду, по-видимому, можно считать достаточно надежным. Таким образом, мы получили для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

$$\chi = -20,5 \pm 1 \cdot 10^{-6}$$

Имея в виду, что  $\alpha = 4,27 \cdot 10^{-24}$ , а  $k = 16$ , мы получаем из формулы (3) гл. II  $\chi_d = 25,5 \cdot 10^{-6}$ , откуда  $\chi_p = +5,5 \cdot 10^{-6}$ . Очевидно, этот значительный фанфлековский парамагнетизм является характерным для двойной связи C=C в C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Известно, что длины связей C—H в молекуле этилена почти не отличаются от соответствующих значений в алканах. Поэтому естественно думать, что парамагнетизм молекулы можно представить как сумму парамагнетизмов двух метиленовых групп и парамагнетизма самой связи C=C, т. е.

$$\chi_{p_{C_2H_4}} = 2\chi_{p_{CH_2}} + \chi_{p_{C=C}}$$

Припоминая, что  $\chi_{p_{CH_2}} \cong 0,6 \cdot 10^{-6}$ , мы получаем для  $\chi_{p_{C=C}} \cong 4 \cdot 10^{-6}$  в этилене.

Вместе с тем оказывается, что диамагнитная компонента восприимчивости этилена  $\chi_d$  больше, чем этого следовало бы ожидать, если бы атомы C и H обладали в этилене тем же диамагнетизмом, что и в алканах ( $\chi_{d_C} = -8 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{d_H} = -2 \cdot 10^{-6}$ ). Подставляя эти значения, мы должны были бы получить для ланжевенковской компоненты восприимчивости этилена  $\chi_d = -24 \cdot 10^{-6}$ , между тем как на самом деле  $\chi_d = -25,7 \cdot 10^{-6}$ . Поскольку связи C—H остались здесь такими же, как в алканах, избыточный диамагнетизм следует, очевидно, приписать двойной связи C=C, т. е.  $\delta\chi_{d_{C=C}} = -1,7 \cdot 10^{-6}$ .

В этом обстоятельстве вновь выделяется физичность рассматриваемого нами метода магнетохимического исследования магнитных соединений по сравнению с эмпирической

формальной схемой Паскаля и его школы, приписывающей атомам углерода неизменный диамагнитный инкремент, независимо от порядка связи C—C и от гибридизации.

Таким образом,  $\sigma$ -связь C=C характеризуется  $\delta\chi_d = -1,7 \cdot 10^6$ , свидетельствующим о несколько увеличенных размерах  $\pi$ -электронных облаков C=C-связи по сравнению с  $\sigma$ -связью, что можно ожидать из самого общего рассмотрения структуры  $\sigma$ -связи. С другой стороны, этиленовая связь характеризуется значительной  $\chi_p$ , обусловленной, очевидно, относительно низкой симметрией  $\pi$ -связи по сравнению с  $\sigma$ -связью.

Представляется интересным проследить, как меняется  $\pi$ -связь в ряду этиленовых углеводородов (табл. I).

Рассматривая сначала этилен и метилзамещенные производные этилена: пропен, бутен-2-транс, триметилэтилен и тетраметилэтилен, мы замечаем, что по мере замены атомов H группами CH<sub>3</sub>  $\chi_p$  возрастает с 5,2 до  $8,3 \cdot 10^{-6}$ .

Это постепенное возрастание  $\chi_p$  может быть объяснено прежде всего постепенным сдвигом полосы поглощения в красную область спектра.

В самом деле, если обозначить энергию нормального состояния молекулы  $E_k^{(0)}$ , а энергию ближайшего возбужденного состояния через  $E_l^{(0)}$ , то положение полосы поглощения определяется величиной  $E_l^{(0)} - E_k^{(0)}$ . Эта же величина играет существенную роль в выражении

$$\chi_p = 2N \sum \frac{|(k | M_z | l)|^2}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}} \cong \frac{2N}{\Delta E} \sum |(k | M_z | l)|^2,$$

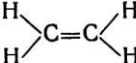
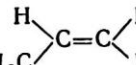
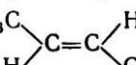
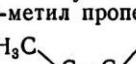
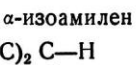
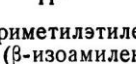

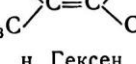
где  $\Delta E$  — среднее значение  $E_l^{(0)} - E_k^{(0)}$ .

Рассматривая сначала этилен и его метилзамещенные, мы прежде всего замечаем, что бутен-2-транс обнаруживает большую  $\chi_p$ , чем изобутен. Это, по-видимому, означает, что изолированные связи C—H в алканах обладают собственным парамагнетизмом. Если учесть влияние CH<sub>2</sub>-группы в изобутене, то на C=C-связь приходится  $\chi_{p_{C=C}} \cong 5 \cdot 10^{-6}$ .

Полагая, что парамагнетизм C=C-связи остается таким же и в бутене-2-транс, приходится заключить, что изолированные связи CH в этой молекуле вносят парамагнетизм

Таблица I

## Углеводороды с этиленовой связью

Название и структурная формула	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\gamma \cdot 10^6$	$-\gamma_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Этилен 	4,27	20,5	25,5	5,2
Пропен 	6,1	31,5	37,6	6,1
Бутен-2-транс 	8,0	43,3	49,8	6,5
Изобутен (2-метил пропен) 	8,2	44,4	50,1	5,7
$\alpha$ -изоамилен 	9,8	54,5	61,5	7,0
Триметилэтилен ( $\beta$ -изоамилен) 	10	54,7	62,2	7,5
Тетраметилэтилен 	11,83	65,9	74,2	8,3
н. Гексен 	11,75	65,7	73,7	8,0

Продолжение табл. I

Название и структурная формула	$\alpha \cdot 10^4$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
н. Октен $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	15,5	89,5	98,0	8,5
2,5-Диметилгептен-4 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	17,3	100,5	110	9,5
Метил-2-октен-2 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \end{array}$	17,4	100,0	110,0	10,0
Диметил-2,4-октен-4 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	19,2	111,9	121,5	9,6
Метил-5-нонен-5 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	19,3	111,6	122,0	10,4
Триметил-2, 4, 6-гептен-3 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{C}=(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	19,2	112,6	122,0	9,4
Триметил-2, 4, 7-октен-4 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \quad   \qquad \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	~20,4	123,0	~132,0	~9,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \quad   \qquad \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3 \end{array}$				

порядка  $\sim 0,7 \cdot 10^{-6}$  каждая. Вычислим теперь  $\chi_{p_{C=C}}$  для всех молекул таблицы I, полагая  $\chi_{p_{\text{CH}_2}} = 0,6 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{\text{CH}} = 0,7 \cdot 10^{-6}$ . В таком случае мы получаем значения, приведенные в табл. II.

Таблица II

	$\chi_{p_{C=C}} \cdot 10^6$		$\chi_{p_{C=C}} \cdot 10^6$
Этилен . . . . .	4,0	н. Октен . . . . .	4,8
Пропен . . . . .	4,8	2,5-диметилгептен-4 . . . . .	7,6
Бутен-2-транс . . . . .	5,0	Метил-2-октен-2 . . . . .	6,9
Изобутен . . . . .	5,0	Диметил-2,4-октен-4 . . . . .	6,5
$\alpha$ -изоамилен . . . . .	5,0	Метил-5-нонен-5 . . . . .	6,8
$\beta$ -изоамилен . . . . .	6,8	Триметил-2, 4, 6-гептен-3 . . . . .	6,7
Тетраметилэтилен . . . . .	8,3	Триметил-2, 4, 7-октен-4 . . . . .	6,5
н. Гексен . . . . .	4,9		

Итак, возвращаясь к метилзамещенным производным этилена, мы замечаем, что по мере увеличения числа метильных групп  $\chi_{p_{C=C}}$  растет с 4,0 у этилена до 8,3 у тетраметилэтилена. Это постепенное возрастание  $\chi_{p_{C=C}}$  можно попытаться объяснить прежде всего фактически происходящим здесь постепенным сдвигом полосы поглощения в красную область спектра, т. е. уменьшением  $\Delta E$ .

Таблица III

Число групп $\text{CH}_3$	0	1	2	3	4
$\Delta E$ в эв . . . . .	7,5	6,9	6,8	6,7	6,6
$\chi_{p_{C=C}} \cdot 10^6$ . . . . .	4,0	4,8	5,0	6,8	8,3
$\chi_{p_{C=C}} \cdot \Delta E \cdot 10^6$ . . . . .	30	33	34	45,5	54,8

В табл. III сопоставлены  $\Delta E$  (в эв) [63] с  $\chi_{p_{C=C}}$ . Если бы числитель в приближенном выражении для  $\chi_{p_{C=C}}$  в ряду рассматриваемых молекул оставался неизменным, то  $\chi_{p_{C=C}} \cdot \Delta E$  должно было бы оставаться приблизительно постоянным. Однако, как видно из последней строки таблицы, произведение  $\chi_{p_{C=C}} \cdot \Delta E$  медленно растет с увеличением числа метиль-

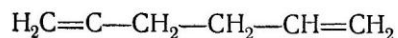
ных групп. Эффект этот может быть, вероятно, объяснен донорными свойствами группы  $\text{CH}_3$ , «вспрыскивающей» электроны в этиленовую связь.

Это предположение находит себе известное подтверждение в том факте, что, как видно из табл. II, последние шесть соединений обнаруживают значительно большую  $\chi_{p_{\text{C}=\text{C}}}$ , чем н. гексен или н. октен. Во всех указанных шести молекулах одна метильная группа расположена как раз около  $\text{C}=\text{C}$ -связи.

Впрочем, увеличение  $\chi_{\text{C}=\text{C}}$  можно наблюдать подчас и без наличия метильных групп, если обратиться, например, к алициклическим соединениям. Сравнивая между собою циклогексан с циклогексеном, циклооктан с циклооктеном, мы находим для  $\chi_{p_{\text{C}=\text{C}}}$  в этих соединениях  $6,3\text{--}6,6 \cdot 10^{-6}$ .

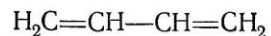
Большой интерес представляет вопрос о сочетании нескольких этиленовых связей в молекулах и об их взаимодействии друг с другом.

Диаллил



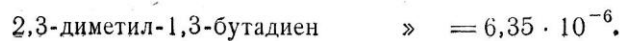
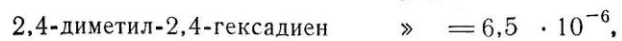
является примером молекулы, где  $\text{C}=\text{C}$ -связи расположены столь далеко друг от друга, что их сопряжение исключается.

У диаллила  $\chi_{p_{\text{C}=\text{C}}} = 5,6 \cdot 10^{-6}$ . Напротив, в 1,3-бутадиене (дивиниле)



чередование двойных и одиночной связей должно приводить к сопряжению. Это обстоятельство обнаруживается на значительном повышении  $\chi_{p_{\text{C}=\text{C}}}$ , равной  $7,4 \cdot 10^{-6}$ .

Некоторое повышение  $\chi_{p_{\text{C}=\text{C}}}$  по сравнению с диаллилом наблюдается и в таких соединениях, как



Однако в этих трех молекулах известную роль играет, вероятно, близость  $\text{CH}_3$ -групп, также, как мы видели выше, вызывающая повышение  $\chi_{p_{\text{C}=\text{C}}}$ .

Кумулирование связей  $\text{C}=\text{C}$  должно приводить к увеличению симметрии системы, поскольку, согласно требованию квантовомеханической теории, оси  $\pi$ -восьмерок должны быть в этом случае взаимно перпендикулярны (рис. 31).

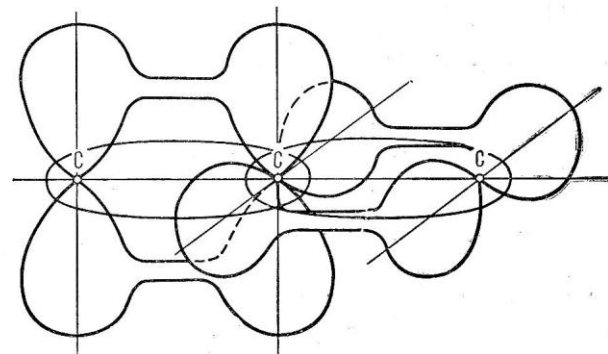
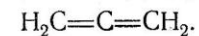


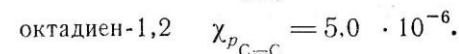
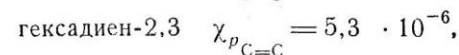
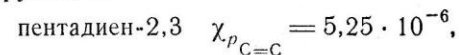
Рис. 31. Строение кумулированных связей  $\text{C}=\text{C}$ .

Наиболее ярким примером молекулы с двумя кумулированными  $\text{C}=\text{C}$ -связями является аллен, лишь недавно впервые исследованный экспериментальным путем [121]:

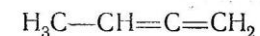


Здесь  $\chi_{p_{\text{C}=\text{C}}} = 4,45 \cdot 10^{-6}$ , т. е. значительно ниже, чем, например, у диаллила.

Аналогичное, хотя и слабое снижение по сравнению с диаллилом обнаруживают



Однако недавно исследованный 1,2-бутадиен [121]



привел к  $\chi_{p_{C=C}} \cong 5,6 \cdot 10^{-6} \mp 0,8$ , т. е. величине, практически равной значению  $\chi_{p_{C=C}}$  у диаллила.

Впрочем, если учесть, согласно [121], что погрешность в измерении восприимчивости  $\chi_p$  для 1,2-бутадиена равна  $\pm 0,8 \cdot 10^{-6}$ , то возможно, что  $\chi_p$  этого соединения должна быть несколько снижена.

Мы уже видели, что C=C-связь в этилене обладает не только избыточным парамагнетизмом, но и избыточным диамагнетизмом  $\delta\chi_d$ . Рассмотрим, как изменяется эта величина в других соединениях, содержащих C=C-связи. Для обнаружения этого эффекта мы сравниваем между собою  $\chi_d$  соединений, вычисленную из поляризуемости, и  $\chi_d$ , вычисленную по аддитивной схеме (гл. V) предельных углеводородов, принимая

$$\chi_{dC} = -8 \cdot 10^{-6}; \quad \chi_{dH} = -2 \cdot 10^{-6}.$$

В табл. IV приведены значения

$$\delta\chi_d = \chi_{d_1} - \chi_{d_2},$$

где  $\chi_{d_1}$  вычислено из  $\alpha$ , а  $\chi_{d_2}$  вычислено аддитивно. Этот избыточный диамагнетизм мы называем *экзальтационным диамагнетизмом*. Из данных табл. IV можно заключить, что:

1. Присутствие C=C всегда сопровождается экзальтационным диамагнетизмом.

2. Экзальтационный диамагнетизм, равный 1,7 у этилена, возрастает до  $\sim 2$  при наличии близости метильных групп.

3. Сопряжение и, особенно, кумулирование C=C-связей в алкадиенах приводит к возрастанию экзальтационного диамагнетизма до 2,69—2,9 (на одну связь).

4. В циклоалкенах и циклоалкадиенах экзальтационный диамагнетизм несопряженных C=C-связей составляет  $\sim 1,4$ ; наличие сопряжения повышает экзальтационный диамагнетизм до 1,75.

Может показаться, что экзальтационный диамагнетизм не представляет существенного интереса, поскольку его увеличение при сопряжении связей тесно связано с экзальтацией, давно известной в молекулярных рефракциях (и поляризуемостях).

Таблица IV

Вещество	$-\delta\chi_d \cdot 10^6$ молекулы	$-\delta\chi_d \cdot 10^6$ на одну связь	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	1,7	1,7	одна C=C-связь
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) . . . . .	1,6	1,6	одна C=C-связь около одной метильной группы
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1,8	1,8	одна C=C-связь около двух метильных групп
C <sub>2</sub> H (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	2,2	2,2	одна C=C-связь около трех метильных групп
C <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	2,1	2,1	одна C=C-связь около четырех метильных групп
Метил-2-октен-2 . . . . .	2	2	одна C=C-связь около метильных групп
Триметил-2, 4, 6-гептен	2	2	То же
Метил-5-нонен-5 . . . . .	2	2	" "
Диаллил . . . . .	3,5	1,75	две несопряженные C=C-связи
2-метилбутадиен-1,3 . . . . .	4,8	2,4	две сопряженные C=C-связи
2,3-диметилбутадиен-1,3 . . . . .	5,0	2,5	То же
1,3-бутадиен . . . . .	5,5	2,75	" "
Пента-2,3-диен . . . . .	5,8	2,9	две кумулированные C=C-связи
Окта-1,2-диен . . . . .	5,3	2,65	То же
Аллен . . . . .	3,4	1,7	
Циклогексен . . . . .	1,4	1,4	
1,4-циклогексадиен . . . . .	2,8	1,4	две несопряженные C=C-связи
1,3-циклогексадиен . . . . .	3,6	1,8	две сопряженные C=C-связи
Циклоктатетраен . . . . .	7	1,75	четыре сопряженные C=C-связи

Однако необходимо подчеркнуть, что ланжевенковская компонента  $\chi_d$  восприимчивости непосредственно отражает габариты электронных облаков.

Таким образом, экзальтационный диамагнетизм гораздо отчетливее поддается физической интерпретации, чем экзальтация рефракций, непосредственно отражая конфигурацию электронных облаков кратной связи. Изучение экзальтацион-



ного диамагнетизма дополняет исследование фанфлековского парамагнетизма.

После того как мы рассмотрели достаточно подробно этиленовую связь, обратимся к ацетиленовой  $C\equiv C$ -связи. К сожалению, исследователи уделяли до сих пор очень мало внимания магнитным свойствам ацетиленовых соединений.

Восприимчивость ацетилена  $HC\equiv CH$  измерялась впервые Биттером [84], получившим  $\chi = -12,5 \cdot 10^{-6}$ . Однако это число представляется крайне сомнительным. Новейшие измерения [121] дали  $\chi = -20,8 \pm 0,8$ . Теоретические расчеты Тийё [5] приводят к числам  $-18,32$ — $-21,50$ . Ввиду того, что большинство производных ацетилена не исследованы, мы лишены возможности найти фактическое значение восприимчивости  $C_2H_2$  путем экстраполяции. На основании данных [121] мы получаем для  $\chi_{p_{C\equiv C}} \sim 1 \cdot 10^{-6}$ .

Углеводороды с тройной связью были подробно исследованы лишь недавно в работе [99].

Анализ этих данных с помощью нашего метода приведен в табл. V.

Таблица V

Название и структурная формула	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Гексин 1 $HC\equiv C(CH_2)_3CH_3$	11,08	64,5	70,1	5,6
Гептин 1 $HC\equiv C(CH_2)_4CH_3$	12,95	75,9	82,1	6,2
Октин 1 $HC\equiv C(CH_2)_5CH_3$	14,98	87,3	94,5	7,2
Нонин 1 $HC\equiv C(CH_2)_6CH_3$	16,48	98,5	105,5	7

Учитывая парамагнетизм метиновых и метиленовых групп, мы получаем  $\chi_p$  связи  $C\equiv C$ :

Гексин 1	3,1	} среднее 3,1.
Гептин 1	3,1	
Октин 1	3,5	
Нонин 1	2,7	

У ацетиленовой связи также наблюдается экзальтационный диамагнетизм, причем

$$\delta\chi_{d_{C\equiv C}} = -2,3 \sim -2,7 \cdot 10^{-6}.$$

Как и в случае этиленовой связи, близость метиловой группы увеличивает и  $\chi_{p_{C=C}}$  и  $\chi_{d_{C=C}}$ .

Сопоставление данных о  $C=C$ - и  $C\equiv C$ -связях обнаруживает ряд интересных особенностей:

$C=C$	$C\equiv C$
$\chi_{p_{C=C}} = 5,2 \cdot 10^{-6}$	$\chi_{p_{C\equiv C}} = 1 \sim 3 \cdot 10^{-6}$
$\delta\chi_{d_{C=C}} = -1,7 \cdot 10^{-6}$	$\delta\chi_{d_{C\equiv C}} = -2,3 \cdot 10^{-6}$

вблизи метиловых групп:

вблизи метиловых групп:

$\chi_{p_{C=C}} \cong 7 \cdot 10^{-6}$	$\chi_{p_{C\equiv C}} \cong 5,4 \cdot 10^{-6}$
$\delta\chi_{d_{C=C}} = -2 \cdot 10^{-6}$	$\delta\chi_{d_{C\equiv C}} = -2,7 \cdot 10^{-6}$

Резюмируя, можно сказать на основании имеющихся пока данных, что

$$\chi_{p_{C\equiv C}} < \chi_{p_{C=C}}$$

$$|\delta\chi_{d_{C\equiv C}}| > |\delta\chi_{d_{C=C}}|.$$

Этот результат, во-первых, подтверждает теоретические представления о том, что структура электронных облаков  $C\equiv C$ -связи обладает более высокой симметрией (осевая симметрия), чем структура электронных облаков  $C=C$ -связи. Во-вторых, он показывает, что сосредоточение трех пар электронов на связи приводит, как и следовало ожидать, к большему «раздуванию» электронных облаков, чем присутствие двух пар электронов на  $C=C$ -связи. Рассмотрим в заключение

некоторые галоидозамещенные производные этилена (см. табл. VI).

Таблица VI

	$-\chi \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^4$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	35,9	6,32	44,5	8,6
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	49,8	8,3	61,7	11,9
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	65,8	10,2	79	13,2
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	81,6	12	96	14,4

Анализ данных табл. VI показывает любопытные особенности строения связи C=C в хлорэтиленах. Естественно предположить, что парамагнетизм C—Cl-связей здесь растет с числом атомов Cl примерно так же, как в хлорэтанах и хлорметанах. В таком случае из данных таблицы следует, что парамагнетизм C=C-связи при этом падает.

По-видимому, это постепенное падение парамагнетизма C=C-связи в хлорэтиленах является реальным и обусловлено оттягиванием  $\pi$ -электронов C=C-связи атомами хлора, вследствие чего этиленовая связь в известной мере теряет свою индивидуальность.

### § 3. Связи C=O, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ , $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ и подобные им

Мы здесь рассмотрим магнитные свойства как изолированной связи C=O, так и входящей в состав групп  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ .

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$  и т. п. Карбонильная связь C=O представ-

ляет собою связь типа A=B. Подобного вида связь должна сочетать в себе все основные особенности двойной, т. е.  $\sigma$ -связи с полярностью, обусловленной различием атомов C и O, из которых O является сильно электроотрицательным. В силу этого обстоятельства плотность  $\pi$ -облаков C=O-связи должна быть смещена в сторону кислорода.

Рассмотрим прежде всего связь C=O в кетонах. В табл. VII приведен анализ восприимчивости некоторых кетонов.

Таблица VII

Вещество	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Диметилкетон (ацетон) . . .	33,8	44,7	10,9
Метилэтилкетон . . . . .	45,6	56,5	10,9
Метилпропилкетон . . . . .	57,4	68,5	10,6
Метилбутилкетон . . . . .	69,1	79,5	10,4
Диизобутилкетон . . . . .	104,3	117,0	12,0
Метилгексилкетон . . . . .	92,1	104,5	13

Из данных табл. VII можно видеть, что два кетона обнаруживают повышенные значения  $\chi_p$ : диизобутилкетон ( $\chi_p = 12 \cdot 10^{-6}$ ) и метилгексилкетон ( $\chi_p = 13 \cdot 10^{-6}$ ). Метилгексилкетон содержит 5CH<sub>2</sub>-групп, которые могут внести свой парамагнетизм порядка  $3,0 \cdot 10^{-6}$ . Повышенное значение у диизобутилкетона связано, по-видимому, с присутствием 2CH<sub>2</sub>- и 2CH-групп, дающих вместе около  $2,6 \cdot 10^{-6}$ . Данные табл. VII показывают, что в среднем парамагнетизм карбонильной связи  $\chi_{p_{C=O}} = 9-10 \cdot 10^{-6}$ . Весьма близкий парамагнетизм обнаруживают альдегиды, в состав которых входит,

как известно, группа  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$  (обозначаемая кратко CHO).

В табл. VIII приведены данные анализа восприимчивости альдегидов.

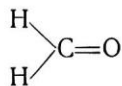
Учитывая влияние метиленовых групп, мы находим  $\chi_{p_{CHO}} \cong 9-10 \cdot 10^{-6}$ .

Иными словами,  $\chi_{p_{\text{CHO}}} \cong \chi_{p_{\text{C=O}}}$ , т. е. присутствие атома водорода в группе  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  не оказывает заметного влияния

на распределение электронной плотности внутри карбонильной группы C=O. У формальдегида

Таблица VIII

	$\chi_p \cdot 10^6$
Ацетальдегид . . . . .	9,8
Пропионовый альдегид . . . . .	10,7
Масляный альдегид . . . . .	11,1
Метилгексилальдегид . . . . .	11,0



можно было бы ожидать интересных особенностей величины  $\chi_p$  в связи с наличием у него двух симметрично расположенных атомов H. В литературе не имеется, однако,

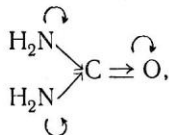
надежных данных о магнитной восприимчивости формальдегида.

Интересные особенности строения группы  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$  обнаруживаются на примере индивидуальных амидов. Между тем

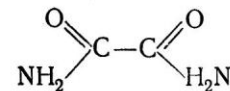
как у формамида  $\text{H}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$   $\chi_p = 9,5 \cdot 10^{-6}$ , а у ацетамида

$\text{CH}_3-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$   $\chi_p = 8,7 \cdot 10^{-6}$ , у мочевины  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$   $\chi_p =$

$4,5 \cdot 10^{-6}$ , т. е. примерно вдвое меньше, чем у формамида или ацетамида. Надо полагать, что это значительное уменьшение фанфлековского парамагнетизма обусловлено здесь тем фактом, что благодаря наличию двух симметрично расположенных аминных групп и сопряжению электронная плотность сильно смещена в сторону кислорода [100]:



т. е. значительно увеличена полярность карбонильной связи. О наличии сопряжения C—N-связей с C=O-связью здесь можно заключить по тому обстоятельству, что длина C—N-связей в мочеvine значительно укорочена по сравнению с обычной (1,37 Å вместо 1,46 Å). Следует подчеркнуть, что величина фанфлековского парамагнетизма здесь оказывается гораздо более чувствительной к этим эффектам, чем длина связей. На примере оксамида



можно видеть, что непосредственное соединение двух амидных групп друг с другом почти не отражается на парамагнетизме каждой из них. У оксамида  $\chi_p = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^{-6}$ , т. е. парамагнетизм каждой группы лишь немного превосходит  $\chi_p$  формамида и ацетамида. Рассматривая влияние различных групп, присоединенных к карбонильной группе, полезно остановиться на влиянии галоидов.

Примерами молекул, в состав которых входит группа



могут служить галоидангидриды кислот, представленные в табл. IX.




Таблица IX

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Хлористый ацетил $\text{CH}_3\text{COCl}$	6,7	51,0	38,9	12,1
Хлористый пропионил $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ . . . . .	8,7	63,5	51	12,5
Хлористый бутирил $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ . . . . .	10,3	74,5	62,1	12,4
Хлористый оксалил $\text{ClOCCOCl}$ . . . . .	8,99	73,0	50,3	$23 = 2 \cdot 11,5$

Имея в виду, что и здесь метиленовые группы могут вносить небольшой вклад парамагнетизма, мы находим

$$\chi_p_{\text{СОСл}} = 11 \sim 12 \cdot 10^{-6}.$$

Сопоставляя теперь влияние различных групп на парамагнетизм С=О-связи, мы приходим к следующим результатам:

Связь	$\chi_p \cdot 10^6$
C=O	9—10
	9—10
	8—9
	11—12

В диметилкетоне влияние обоих алифатических радикалов одинаково. Замена одного из алифатических радикалов на NH<sub>2</sub> снижает парамагнетизм, замена его атомом хлора, наоборот, повышает  $\chi_p$ . Можно полагать, что это изменение  $\chi_p$  связано с тем, что NH<sub>2</sub> обладает свойствами доноров, атом Cl же, напротив, служит акцептором.


Аналогичное явление наблюдается в инфракрасных спектрах. В диэтилкетоне группа С=О обнаруживает частоту 1711 см<sup>-1</sup>; замена этила на NH<sub>2</sub> снижает частоту до 1654 см<sup>-1</sup>, а введение Cl повышает ее до 1792 см<sup>-1</sup>. Таким образом, можно видеть, что фанфлековский парамагнетизм примерно так же чувствителен к сдвигам электронов на связи С=О, как и характеристическая частота инфракрасных колебаний связи. Теперь обратимся к рассмотрению магнитных свойств карбоксильной группы




В табл. X приведены данные анализа восприимчивости карбоновых кислот.

Таблица X

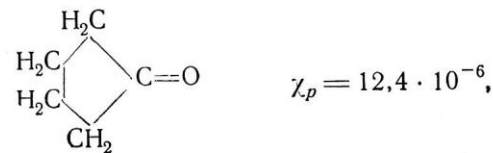
Кислота	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\gamma_d \cdot 10^6$	$-\gamma \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Муравьиная НСООН . . . . .	3,42	28,0	19,9	8,1
Уксусная СН <sub>3</sub> СООН . . . . .	5,25	40,2	31,8	8,4
Пропионовая СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> СООН . . . . .	7,0	52,0	43,4	8,6
н. Масляная СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> СООН . . . . .	8,85	64,0	55,1	8,9
н. Валериановая СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> СООН . . . . .	10,8	76,3	66,85	9,45
н. Капроновая СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> СООН . . . . .	12,65	88,0	78,2	9,8
Энантовая СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> СООН . . . . .	14,5	100,0	89,7	10,3
н. Каприловая СН <sub>3</sub> (СН <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> СООН . . . . .	16,35	112,5	101,6	11,0

Мы видим, что  $\chi_p$  плавно возрастает с увеличением числа метиленовых групп. Для самой карбоксильной группы 

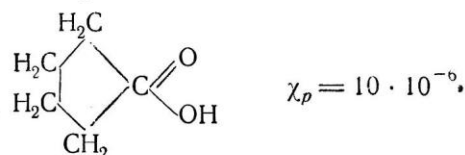
получается  $\chi_p = 8,4 \cdot 10^{-6}$  (из СН<sub>3</sub>СООН) и  $\chi_p = 8,2 \cdot 10^{-6}$  (из НСООН), т. е. в среднем  $8,3 \cdot 10^{-6}$ . Уменьшение  $\chi_p$  карбоксила по сравнению с карбонилем ( $\chi_{p\text{C=O}} = 9,5 \cdot 10^{-6}$ ) вызвано, очевидно, присутствием гидроксильной группы ОН.

Между тем как связи С=О и  дают для цепочечных

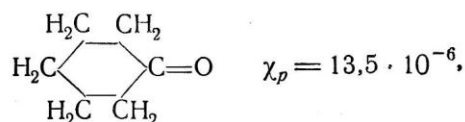
углеводородов  $\chi_p = 9,5 \cdot 10^{-6}$  и  $8,3 \cdot 10^{-6}$  соответственно, у циклических углеводородов наблюдаются несколько более высокие значения  $\chi_p$ . Так, например, у циклопентанона



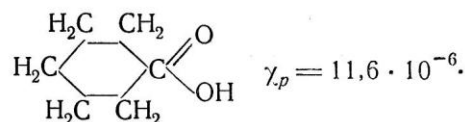
а у циклопентанкарбоновой кислоты



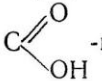
у циклогексанаона



а у циклогексанкарбоновой кислоты



Как было упомянуто выше, циклопентан имеет  $\chi_p = 0$ , между тем как у циклогексана  $\chi_p = 4,9 \cdot 10^{-6}$ . По-видимому, не эти особенности пятичленного и шестичленного циклов являются причиной повышенных значений  $\chi_p$  циклокетонов и циклокарбоновых кислот. В противном случае  $\chi_p$  циклогексанаона отличалась бы от  $\chi_p$  циклопентанона примерно на 4,9, причем  $\chi_p$  циклопентанона не отличалась бы от таковой обычных кетонов. Можно полагать, что непосредственной при-

чиной увеличения парамагнетизма C=O и -групп в этих случаях является деформация самих циклов этими группами. Но характерно, что во всех молекулах

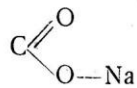
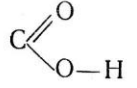
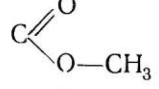
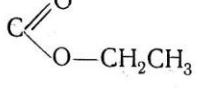
$$\chi_{pC=O} > \chi_{pC(O)OH}$$

Для понимания причины снижения  $\chi_p$  гидроксильной группой полезно рассмотреть в последовательности соли щелочных металлов, сложные эфиры и кислоты. В табл. XI сопоставлены эти данные. Нетрудно видеть, что по мере уменьшения электроположительного характера атома (или группы),

Таблица XI

Вещество	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Уксуснокислый литий $CH_3COOLi$	34	38,5—40,5	~6,5
Уксуснокислый натрий $CH_3COONa$	37,6	45,5	~7,9
Уксусная кислота $CH_3COOH$	31,6—32	40,2	8,2—8,6
Уксуснометилловый эфир (метилацетат) $CH_3COOCH_3$	42,6—43,4	52	8,6—9,4
Уксусноэтиловый эфир (этилацетат) $CH_3COOC_2H_5$	54,2	64,0	9,8~10
Муравьинокислый натрий $HCOONa$	25	30—32	5—7
Муравьиная кислота $HCOOH$	19,9	28	8,1
Муравьинометилловый эфир $HCOOCH_3$	30,9	~40	~9
Муравьиноэтиловый эфир $HCOOC_2H_5$	54,2	64,0	9,8~10

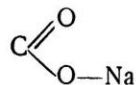
присоединенного к кислороду, связанному одиночной связью (Li, Na, H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ), парамагнетизм возрастает:

	$\chi_p \cdot 10^6$
	6 ~ 7
	8 ~ 8,4
	9 ~ 9,6
	~ 9,8

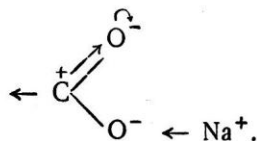
Объяснить это можно, по-видимому, следующим образом. Парамагнетизм здесь принадлежит C=O-группе. Чем более полярна связь  $\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$ , тем сильнее сосредоточивается электронная плотность  $\pi$ -облаков вблизи атома кислорода, приобретая все более симметричный характер.



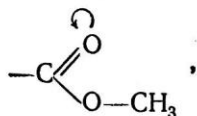
В группе



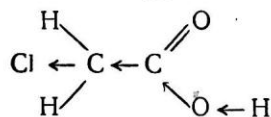
атом натрия заряжается положительно, отдавая свой электрон соседнему кислороду, связанному с С и Na одиночной связью. Присутствие этого отрицательно заряженного атома  $\text{O}^-$ , поляризуя связь  $\text{C}^+=\text{O}^-$ , усиливает положительный заряд  $\text{C}^+$  и отрицательный заряд второго атома кислорода. Этот индукционный эффект схематически изображается



По мере падения электроположительности атома или группы, замещающей Na, индукционный эффект уменьшается и в сложных эфирах мы имеем уже почти гомополярную связь



вследствие чего  $\chi_p$  возрастает до  $9 - 10 \cdot 10^{-6}$ . Интересно сравнить уксусную кислоту с хлоруксусной. Замена одного водородного атома метильной группы хлором оттягивает электронную плотность к хлору



и увеличивает полярность  $\text{C}=\text{O}$ -связи. Это приводит к падению парамагнетизма с 8,4 (уксусная кислота) до  $5,3 \cdot 10^{-6}$  (хлоруксусная кислота).

Мы видели, что отдельная карбоксильная группа обнаруживает  $\chi_{p\text{COOH}} \cong 8 \cdot 10^{-6}$ . Обратимся теперь к молекулам, в которых имеются две связанные между собою карбоксиль-

ные группы (табл. XII). Из приведенных данных явствует, что соединение двух карбоксильных групп, подобно соединению двух карбонильных групп, почти не влияет на их  $\chi_p$ . Наличие между ними 1—2 метиленовых групп слабо отзывается на величине  $\chi_p$ .

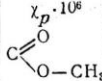
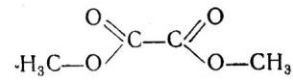
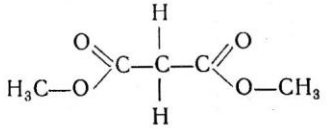
Таблица XII

Вещество	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$ на одну группу COOH
Щавелевая кислота $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	60	76	16	8,0
Малоновая кислота $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	46,3	63,0	16,7	8,35
Янтарная кислота $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	57,9	74,5	16,6	8,3

Слабо влияет также на парамагнетизм отдельной группы соединения друг с другом нескольких групп  $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$  в сложных эфирах (табл. XIII). Таким образом, в этих соединениях на каждую группу  $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$  приходится  $\chi_p = 10 \cdot 10^{-6}$ , между тем для одной группы  $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$  мы

нашли  $\chi_p = 9 \sim 9,6 \cdot 10^{-6}$  (уксуснометиловый и муравьино-метиловый эфир).

Таблица XIII

Вещество	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$ 
Диметиловый эфир щавелевой кислоты 	55,8	76,0	20,2	10,1
Диметилмалоновый эфир 	69,7	91	21,3	10,65

Итак, оказывается, что наличие в молекуле двух карбонильных, карбоксильных и им подобных связей почти не отзывается на  $\chi_p$  отдельной связи. Это означает, что строение связей C=O при этом не подвергается изменению. Обратимся теперь к рассмотрению C=O-связей в некоторых простейших неорганических молекулах, представленных в табл. XIV. Если бы в молекуле CO мы имели связь  $C^+ \equiv O^-$ , то, по всей вероятности,  $\chi_p$  была бы порядка  $8-9 \cdot 10^{-6}$ . Если бы связь в молекуле CO точно соответствовала C=O, то мы бы, вероятно, наблюдали еще большую  $\chi_p$ , порядка  $9-10 \cdot 10^{-6}$ .

Таблица XIV

	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
CO	16,2	11,8 [102]	4,3
CO <sub>2</sub>	23,7	21	2,7
[CO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	—	—	5 (см. гл. III)

Можно заранее предвидеть, что парамагнетизм оказался бы резко сниженным только в том случае, если бы в молекуле CO имелась либо одиночная C—O-связь, либо тройная связь C≡O, при которой степень симметрии электронных облаков достаточно высока по сравнению с C=O-связью. Но при одиночной или тройной связи и у атома кислорода и у атома углерода оставалось бы по одному нескомпенсированному электрону, т. е. неполярные молекулы C—O, как и C≡O, обладали бы постоянным магнитным моментом. В случае связи C—O у обоих атомов оставалось бы по одному 2p-электрону. При этом наложение полярного состояния  $C^+—O^-$  не могло бы создать диамагнитной молекулы, так как два 2p-электрона ни в одном из ионов  $C^+$  или  $O^-$  не образуют замкнутой, т. е. лишенной момента, оболочки. Значит, ни C—O, ни  $C^+—O^-$ , ни  $C^-—O^+$  не соответствуют диамагнетизму молекулы CO. В случае наложения полярного состояния на тройную связь отсутствию магнитного момента отвечает исключительно  $C^- \equiv O^+$ , между тем как при нейтральной C≡O-связи у углерода и у кислорода остается по одному sp-электрону. Отсутствие магнитного момента становится возможным при наличии у углерода двух неподеленных sp-электронов, т. е. при  $C^- \equiv O^+$ .

Молекула  $C^- \equiv O^+$  в этой модели должна быть по своей электронной структуре вполне подобной молекуле азота  $N \equiv N$ . Действительно, и ланжевенковская и фанфлековские компоненты молекул CO и N<sub>2</sub> весьма близки между собою, а  $\chi$  практически равны:

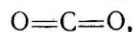
CO	N <sub>2</sub>
$\chi_d = -16,25 \cdot 10^{-6}$	$\chi_d = -15,45 \cdot 10^{-6}$
$\chi_p = 4,3 \cdot 10^{-6}$	$\chi_p = 3,35 \cdot 10^{-6}$
$\chi = -11,8 \cdot 10^{-6}$	$\chi = -12,1 \cdot 10^{-6}$
$\alpha = 1,95 \cdot 10^{-24}$	$\alpha = 1,76 \cdot 10^{-24}$

Модель  $C^- \equiv O^+$ , в свое время предложенная различными авторами из других соображений и без подробного учета магнитных данных, в настоящее время подтверждена путем определения знака дипольного момента на опыте [101].

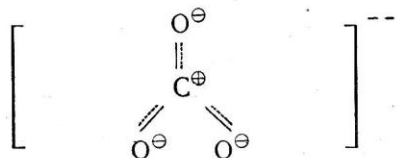
Квантовомеханическая трактовка молекулы CO, данная Моффитом [103], показывает, что  $\sigma$ -связь в этой молекуле осуществляется  $2p$ -электроном кислорода и гибризированной орбитой  $sp$ -углерода. Эта связь создает диполь с моментом около  $2,1D$  с отрицательным концом в атоме O. Одновременно две  $\pi$ -связи создают встречный электрический момент около  $1,9D$ , что и приводит к малому результирующему электрическому моменту.

Молекула обладает, правда, очень маленьким дипольным моментом  $\mu = 0,11D$ , однако атом O в самом деле заряжен положительно.

Обращаясь к молекуле CO<sub>2</sub>, мы замечаем (табл. XIV), что здесь фанфлековский парамагнетизм исключительно низок. Это показывает, что строение CO<sub>2</sub> соответствует схеме



т. е. полной осевой симметрии двух кумулированных карбонильных связей. В ионе [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> мы имеем, как известно, три совершенно равноправных связи атома углерода с тремя атомами кислорода, которые обычно изображаются схемой



Здесь каждая связь C=O считается примерно на  $1/3$  двойной, так что в этом молекулярном ионе предполагается в целом как бы одна сильно полярная <sup>+</sup>C=O<sup>-</sup>-связь. Следует заметить, что полярная <sup>+</sup>C=O<sup>-</sup>-связь при межатомном расстоянии порядка  $1,2 \text{ \AA}$  (альдегиды и т. п.) обладает, как мы видели, парамагнетизмом  $\chi_p$  порядка  $8 \div 9 \cdot 10^{-6}$ . Нетрудно себе представить, что поскольку электронная плотность в полярной  $\pi$ -связи сосредоточена в основном около отрицательного конца и деформируется присутствием атома углерода, то сильное увеличение расстояния C—O, какое мы наблюдаем в ионе CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ( $d = 1,31 \text{ \AA}$ ), должно привести к значительному падению деформации этого отрицательного облака, а значит, и к падению  $\chi_p$ . Фактически, судя по  $\chi_p$ ,

каждая C=O-связь в CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> примерно лишь на  $1/6$  часть двойная.

В этом отношении, как будет показано ниже, имеется существенная разница между карбонат- и нитрат-ионами.

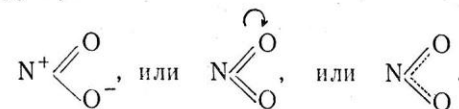
#### § 4. Связи N=O и N $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$

До настоящего времени исследовано немного веществ, в состав которых входит нитрогруппа N=O. Анализ магнитных данных этих соединений приводит нас к следующему результату (см. табл. XV):

Таблица XV

	$\chi_{pNO} \cdot 10^4$
Нитрозодиэтиламин (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(NO) . . . . .	~18,1
Нитробензол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO . . . . .	~12,4—17,4

Значительно более подробно исследованы вещества, содержащие нитрогруппу. В этой последней оба атома кислорода оказываются совершенно эквивалентными. Принято обозначать нитрогруппу:



Все эти три схемы в одинаковой мере обозначают, что, во-первых, каждая из N—O-связей здесь только частично двойная (примерно на  $1/2$ ) и, во-вторых, что имеется частичное смещение зарядов.

Исследование магнитной восприимчивости соединений, содержащих нитрогруппу N $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ , приводит нас к следующим результатам (см. табл. XVI).

Таблица XVI

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^9$
Нитрометан $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . . . . .	4,73	37,6	21,0	16,5
Нитроэтан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ . . . . .	6,75	51,1	35,4—33,6	15,7—17,5
1-нитропропан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$ . . . . .	8,63	63,2	45,75	17,45
2-нитропропан $(\text{CH}_3)_2(\text{CH})\text{NO}_2$ . . . . .	8,65	63,1	45,7	17,5
Азотная кислота $\text{HONO}_2$ . . . . .	4,05	35,4	19,9	15,5

Если сопоставить данные табл. XV и XVI, то можно заметить, что группа нитрозо  $\text{N}=\text{O}$  обнаруживает парамагнетизм

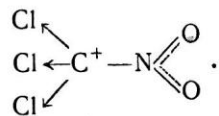
$12,4 - 18,1 \cdot 10^{-6}$ , а группа нитро  $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$   $15,5 - 17,5 \cdot 10^{-6}$ .

Иными словами,  $\chi_{p\text{NO}}$  и  $\chi_{p\text{NO}_2}$  примерно одинаковы. Этого и следует ожидать, поскольку каждая из  $\text{N}=\text{O}$ -связей

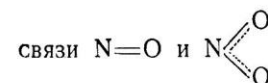
в  $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ -группе является двойной лишь примерно наполовину.

Более внимательное рассмотрение табл. XVI показывает нам, что в тех случаях, когда группа  $\text{NO}_2$  связана с электроположительными группами  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  или  $\text{C}_3\text{H}_7$ , парамагнетизм нитрогруппы достигает  $16 \cdot 10^{-6} - 17,5 \cdot 10^{-6}$ .

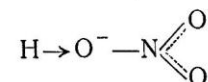
Если в нитроэтане заменить атомы H на атомы Cl, то происходит оттягивание к ним электронной плотности. Вблизи атома N появляется положительно заряженный атом C; это уменьшает положительный заряд атома N:



Дипольный момент на связи  $\text{N}-\text{O}$  должен уменьшиться, что сопровождается возрастанием парамагнетизма  $\chi_{p\text{NO}_2}$ . В самом деле, у хлорпикрина  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$   $\chi = -63,65 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_d = -92,4 \cdot 10^{-6}$  (при  $\alpha = 11,08 \cdot 10^{-24}$ ), откуда  $\chi_p =$

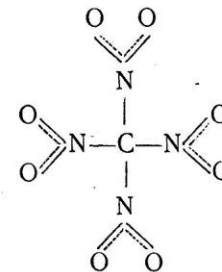


$= -28,75 \cdot 10^{-6}$ . Как мы видели, у хлороформа (т. е. при наличии трех атомов хлора) на каждую  $\text{C}-\text{Cl}$ -связь приходится  $\chi_{p\text{C}-\text{Cl}} = 3 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, можно полагать, что и у хлорпикрина из парамагнетизма, равного  $28,75 \cdot 10^{-6}$ , на три  $\text{C}-\text{Cl}$ -связи приходится  $\sim 9 \cdot 10^{-6}$ . В таком случае нитросвязь в хлорпикрине обладает парамагнетизмом  $\sim 20 \cdot 10^{-6}$ . Наоборот, в молекуле азотной кислоты



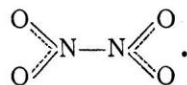
близость к азоту отрицательно заряженного гидроксильного кислорода должна вызвать увеличение полярности нитросвязи, и ее парамагнетизм падает до 15,5.

В тетранитрометане  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  оказывается  $\chi_p = 66 \cdot 10^{-6}$ , т. е. на каждую нитрогруппу приходится  $16,5 \cdot 10^{-6}$ . Взаимная близость четырех положительно заряженных атомов азота в молекуле



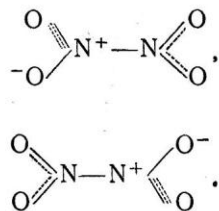
должна была бы уменьшить полярность связей и несколько увеличить  $\chi_p$  по сравнению с нитрометаном и подобными соединениями. Поэтому следовало бы ожидать, что у  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$   $\chi_p > 16,5 \cdot 10^{-6}$ , но опыт дает лишь  $16,5 \cdot 10^{-6}$ . В данный момент трудно сказать, чем объясняется это несколько заниженное значение  $\chi_p$ . В литературе описано лишь одно исследование  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ . Чрезвычайно интересный случай мы встречаем у азотноватого ангидрида  $\text{N}_2\text{O}_4$ , у которого  $\chi \cong -26,0 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_d = -43,3 \cdot 10^{-6}$  ( $\alpha = 4,3 \cdot 10^{-24}$ ),  $\chi_p \cong$

$\cong 17,3 \cdot 10^{-6}$ . Молекулу  $N_2O_4$  обычно схематически представляют так:



Геометрическое расположение атомов, как показывает электронографический анализ, действительно соответствует этой схеме [104]. Однако приведенная схема предусматривает наличие двух групп  $N=O$ , между тем как магнитные

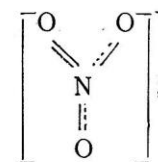
константы свидетельствуют о парамагнетизме, равном  $\chi_p$  одной нитрогруппы. Иными словами, парамагнетизм  $N_2O_4$  так же относится к парамагнетизму нитрогруппы, как последний относится к парамагнетизму нитрозогруппы. Опыт показывает, что все N—O-связи в  $N_2O_4$  эквивалентны. Может быть, строение этой молекулы лучше отобразить следующими схемами, учитывая, что тройная связь обладает малым парамагнетизмом:



Во всяком случае, магнитный анализ показывает, что каждая из групп  $NO_2$  в молекуле  $N_2O_4$  обладает нитросвязью лишь наполовину, между тем, насколько нам известно, все трактовки исходили до сих пор из предположения о наличии двух нитросвязей в этой молекуле.

В тесной связи со строением  $N_2O_4$  находится строение молекулярного нитрат-иона  $[NO_3]^-$ , который, как мы видели (гл. IV), обнаруживает  $\chi_p \cong 15,0 \cdot 10^{-6}$ , т. е. парамагнетизм примерно одной связи  $N=O$ . Поскольку из опыта известно, что все связи в нитрат-ионе эквивалентны, то, очевидно, магнитные данные подтверждают трактовку нитрат-иона,

предложенную в свое время Паулингом:



при которой каждая N—O-связь на  $1/3$  двойная. Следует заметить, что межатомное расстояние N—O, равное в молекуле  $N_2O_4$   $1,17 \text{ \AA}$ , увеличено в ионе  $NO_3^-$  до  $1,27 \text{ \AA}$ . Этим значительным удлинением связи объясняется, вероятно, снижение ее парамагнетизма до  $15,0 \cdot 10^{-6}$ .

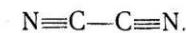
### § 5. Связи $C \equiv N$ и $C=N$

Связь  $C \equiv N$  является характерной для нитрилов и изонитрилов. В магнитном отношении исследованы пока только нитрилы, обнаруживающие следующие свойства (см. табл. XVII):

Таблица XVII

Вещество	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Ацетонитрил $CH_3CN$ . . . . .	27,6	30,2	2,6
Пропионитрил $CH_3CH_2CN$ . . .	38,8	42,2	3,4
Бутиронитрил $CH_3(CH_2)_2CN$ . . .	50,4	54,0	3,6

Медленный, постепенный рост  $\chi_p$  связан, очевидно, с присутствием метиленовых групп. Самой связи  $C \equiv N$ , очевидно, соответствует  $\chi_p \cong 2,6 \cdot 10^{-6}$ . Представляет интерес рассмотреть на основе этих данных прежде всего молекулу дициана  $(CN)_2$ , строение которой обычно изображают схемой



Если бы эта схема была справедливой, следовало бы ожидать для  $(CN)_2$   $\chi_p$  не более  $5 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-6}$ , учитывая возможность небольшого уменьшения  $\chi_p$  вследствие взаимодей-



ствия групп CN друг с другом. Между тем у  $(CN)_2$  оказывается:

$$\chi = -21,6 \cdot 10^{-6} \quad \text{и} \quad \chi_d = -34,4 \cdot 10^{-6},$$

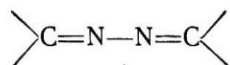
откуда  $\chi_p = 12,8 \cdot 10^{-6}$ . По-видимому, мы здесь имеем пример сопряжения связей, приближающего молекулу к структуре  $N \equiv C \text{---} C \equiv N$ . Парамагнетизм у двойных связей  $C=N$  должен быть больше, чем у  $C \equiv N$ .

Между тем как кумулирование двух двойных связей должно увеличивать симметрию электронных облаков и вызывать падение парамагнетизма, кумулирование трех двойных связей не способствует увеличению симметрии. К тому же связь  $C=C$  обладает довольно значительным парамагнетизмом:  $4 \sim 6 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, на основании магнитных данных можно полагать, что схема  $N \equiv C \text{---} C \equiv N$  лучше отражает свойства молекулы  $(CN)_2$ , чем схема  $N \equiv C - C \equiv N$ . В пользу модели с двойными связями говорит и тот факт, что экспериментально измеренное расстояние между соседними атомами C в молекуле  $(CN)_2$  равно  $1,37 \text{ \AA}$ , т. е. почти соответствует этиленовой связи  $C=C$  ( $1,34 \text{ \AA}$ ), а не ординарной  $C-C$  ( $1,54 \text{ \AA}$ ).

Что касается  $C=N$ , то в литературе нет сведений о таких соединениях, где эта связь имела бы в совершенно чистом виде.

В молекуле дицианамида имеется  $C=N$ -связь наряду со связью  $C \equiv N$ . Поскольку они расположены далеко друг от друга, можно полагать, что они не действуют друг на друга.

У дицианамида  $\chi = -47,8 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_d = -59 \cdot 10^{-6}$ , так что  $\chi_p = 11 \cdot 10^{-6}$ . Если учесть, что в данном случае  $\chi_p = \chi_{p_{C \equiv N}} + \chi_{p_{C=N}}$ , а  $\chi_{p_{C \equiv N}} \cong 2,6 \cdot 10^{-6}$ , то  $\chi_{p_{C=N}} \cong 8,5 \cdot 10^{-6}$ . Обращаясь к изомаляному азину  $C_8H_{16}N_2$ , мы находим для двух сопряженных связей

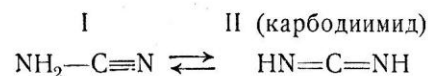


$\chi_p = 15,7 \cdot 10^{-6}$ , откуда  $\chi_{p_{C=N}} = 7,85 \cdot 10^{-6}$ , т. е. парамагнетизм двух сопряженных связей  $C=N$  практически равен удвоенной  $\chi_p$  одной связи.

В оксимах мы имеем сочетание  $C=N$ -группы с гидроксильной группой OH. Поскольку парамагнетизм гидроксила нам известен (гл. V) из спиртов и  $\chi_{p_{OH}} \leq 2,5 \cdot 10^{-6}$ , возможно попытаться определить парамагнетизм  $C=N$ -группы из  $\chi_p$  оксимов, полагая, что имеет место простая аддитивность  $\chi_p$ .

Диметилкетоксим  $(CH_3)_2C=N-OH$  обнаруживает  $\chi_p = 9,6 \cdot 10^{-6}$ , у диэтилкетоксима  $(C_2H_5)_2C=N-OH$   $\chi_p = 9,2 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, мы находим для  $\chi_{p_{C=N}} \cong 7,1$  и  $6,7 \cdot 10^{-6}$  соответственно, т. е. в среднем  $\sim 7 \cdot 10^{-6}$ .

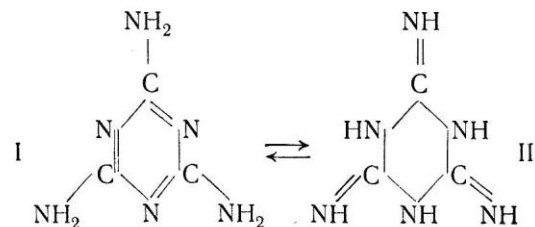
Анализ магнитной восприимчивости цианамида  $CH_2N_2$  приводит к  $\chi_p = 4,2 \cdot 10^{-6}$ , но, как известно, у цианамида существует две таутомерных формы:



Первая форма должна была бы привести к  $\chi_p \cong 2,5 \cdot 10^{-6}$ , вторая  $\chi_p = 14 \sim 16 \cdot 10^{-6}$  или чуть меньше этого. Известное превышение наблюдаемой величины  $\chi_p = 4,2 \cdot 10^{-6}$  над найденной нами для связи  $C \equiv N$  ( $\chi_p = 2,5 \cdot 10^{-6}$ ) показывает во всяком случае, что концентрация формы II при комнатной температуре не превышает 10%.

Исследование меламина  $C_3H_6N_6$ , который можно рассматривать как  $(CH_2N_2)_3$ , т. е. тример цианамида, дает для  $\chi = -61,8 \cdot 10^{-6}$  [22] и  $-63,3 \cdot 10^{-6}$  [105] при  $\alpha = 11,15 \cdot 10^{24}$   $\chi_d = -83,5 \cdot 10^{-6}$ , откуда  $\chi_p \cong 21$ , а значит,  $\chi_{p_{C=N}} \cong 7 \cdot 10^{-6}$ .

Предполагается, что и у меламина имеются два таутомера:



В форме I связи являются сопряженными, в форме II сопряжения быть не может. В магнитном отношении формы I и II должны заметно отличаться друг от друга. В форме I сопряжение C—N-связей должно приводить к значительному диамагнетизму, подобному диамагнетизму ароматических циклов.

Вычисленная из опытных данных  $\chi_{p_{C=N}}$  оказывается у меламина того же порядка величины, что и у амидов и оксимов, и означает, по-видимому, что концентрация сопряженной формы I мала.

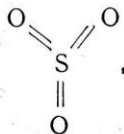
В заключение этого параграфа рассмотрим ион  $[CN]^-$ . Из цианидов наиболее надежные данные получены для KCN:  $\chi = -37 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_d = -(36 \div 39) \cdot 10^{-6}$ .

Таким образом,  $\chi_p$  не превосходит здесь  $2 \cdot 10^{-6}$ . Структура иона  $[CN]^-$  можно представить в виде системы  $C^- \equiv N$ , изоэлектронной с рассмотренными нами выше молекулами  $N \equiv N$  ( $\chi_p = 4,3 \cdot 10^{-6}$ ) и  $C^- \equiv O^+$  ( $\chi_p = 3,35 \cdot 10^{-6}$ ).

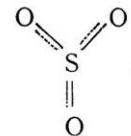
Интересно отметить в заключение, что, например, в эфире изоциановой кислоты  $C_2H_5-N=C=O$  магнитный анализ приводит к  $\chi_p = 6 \cdot 10^{-6}$ , между тем как связи C=N и C=O должны были бы в сумме обнаруживать  $10^6 \times \chi_p = 10 + 7 = 17$ . Однако, кумулирование этих двойных связей снижает асимметрию электронных облаков и уменьшает  $\chi_p$ .

## § 6. Связи S=O

Простейшим соединением серы, содержащим двойные связи S=O, является серный ангидрид  $SO_2$ . Анализ восприимчивости этой молекулы ( $\chi = -18,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_d = -37,1 \cdot 10^{-6}$ ) приводит к  $\chi_p = 18,9 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, на каждую из S=O-связей приходится  $\sim 9,5 \cdot 10^{-6}$ . Молекула сернистого ангидрида  $SO_2$ , нередко изображаемая схематически как

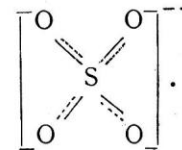


должна была бы обнаружить парамагнетизм трех S=O-связей. Однако магнитные данные ( $\chi = -28,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_d = -39,8 \cdot 10^{-6}$ ) приводят к  $\chi_p = 10,3 \cdot 10^{-6}$ , т. е. к парамагнетизму примерно одной связи S=O. Следовательно, молекула эта должна изображаться схематически примерно так:



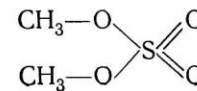
причем фактически здесь каждая S—O-связь оказывается лишь на  $\sim 1/3$  двойной.

Замечательно, что и у иона  $[SO_4]^{--}$ , как мы видели выше (гл. IV),  $\chi_p = 9,3 \cdot 10^{-6} - 10,6 \cdot 10^{-6}$ , т. е. в среднем тоже  $\sim 10 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, ион  $[SO_4]^{--}$  надлежит изображать схемой, при которой каждая S—O-связь является лишь на  $1/4$  двойной:

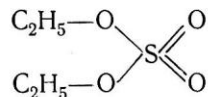


Как известно, именно эти модели  $SO_2$  и  $[SO_4]^{--}$  стали теперь общепринятыми в результате весьма сложных расчетов и на основании совершенно других соображений. Приведенные здесь данные показывают, какую ценную информацию о природе связи можно было получить на основе анализа магнитной восприимчивости, не прибегая к столь сложным расчетам.

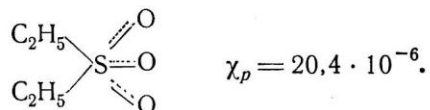
Несколько иные свойства S=O-связи обнаруживают органические сульфоксиды. У диметилсульфата



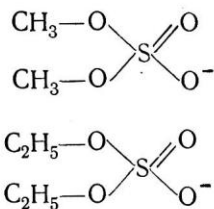
и диэтилсульфата



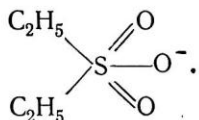
мы находим  $\chi_p = 12,5 \cdot 10^{-6}$  и  $13 \cdot 10^{-6}$  соответственно.  
У диэтилсульфита



Таким образом, можно полагать, что строение обоих сульфатов правильнее было бы изобразить схемами



а строение диэтилсульфита схемой



Было бы весьма интересно проверить справедливость этих схем независимым путем.

### § 7. Общие выводы

Применяя наш метод разделения диамагнитной восприимчивости на ланжевенговскую и фанфлековскую компоненты, мы приходим к выводу, что все кратные связи обнаруживают заметный фанфлековский парамагнетизм.

Численные значения  $\chi_p$  двойных связей  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  всегда значительно больше  $\chi_p$  соответствующих тройных

связей  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Исследование показывает, что  $\chi_p$  кратных связей являются весьма чувствительным критерием полярности связи: чем выше полярность связи, тем соответственно меньше  $\chi_p$  при прочих равных условиях. Удастся проследить взаимодействие и сопряжение кратных связей в различных условиях.

Используя эти особенности кратных связей, удастся получить ценные сведения о строении химических связей в некоторых сложных молекулах и молекулярных ионах. Особенности кратных связей отражаются, хотя и в значительно меньшей мере, на ланжевенговской компоненте. Изменения, испытываемые ланжевенговской компонентой, удастся в некоторых случаях подробно разобрать и выяснить.

ГЛАВА VI

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ  
АРОМАТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

§ 1. Общие характеристики ароматической связи

Ароматические, т. е. сильно сопряженные  $\sigma$ -связи в циклических соединениях обладают той характерной особенностью, что  $\pi$ -облака этих связей в той или иной степени обобществлены между атомами ароматического кольца. Таким образом, отличительной особенностью ароматических молекул являются более или менее свободно циркулирующие по периферии колец  $\pi$ -электроны. Это обстоятельство является, как известно, основной причиной большой анизотропии магнитных свойств, наблюдаемой у ароматических соединений. Между тем как основными компонентами диамагнитной восприимчивости неароматических соединений являются  $\chi_d$  и  $\chi_p$ , у ароматических соединений естественно разбить ланжевеновскую компоненту на две части, часть  $\chi_{d\sigma}$ , создаваемую локализованными электронными облаками, и  $\chi_{d\pi}$ , обусловленную обобществлением некоторых  $\pi$ -облаков ароматических связей.

Следует заметить, что диамагнетизм ароматических  $\pi$ -связей не целиком обусловлен делокализацией этих электронов, в состав  $\chi_{d\sigma}$  входит известная («локализованная») доля восприимчивости ароматических  $\pi$ -связей. Выделить ее пока не представляется возможным. Таким образом, восприимчивость ароматических соединений может быть представлена в виде

$$\chi = \chi_{d\sigma} + \chi_{d\pi} + \chi_p \quad (1)$$

Учитывая магнитную анизотропию молекул этого вида, мы различаем у молекул, имеющих центр и плоскость сим-

метрии, следующие три главные компоненты восприимчивости:

$$\chi_{\perp} = \chi_{d\sigma\perp} + \chi_{d\pi\perp} + \chi_{p\perp}, \quad (2)$$

$$\chi_{\parallel 1} = \chi_{d\sigma\parallel 1} + \chi_{d\pi\parallel 1} + \chi_{p\parallel 1}, \quad (3)$$

$$\chi_{\parallel 2} = \chi_{d\sigma\parallel 2} + \chi_{d\pi\parallel 2} + \chi_{p\parallel 2}. \quad (4)$$

Компонента  $\chi_{\perp}$  относится к направлению, перпендикулярному к плоскости симметрии;  $\chi_{\parallel 1}$  и  $\chi_{\parallel 2}$  относятся к двум взаимно-перпендикулярным направлениям, лежащим в плоскости симметрии. При этом мы условимся, что  $\chi_{\parallel 1}$  есть восприимчивость в направлении наибольшей длины молекулы (рис. 32).

Задача магнетохимического изучения ароматических молекул состоит в определении компонент  $\chi_{\perp}$ ,  $\chi_{\parallel 1}$ ,  $\chi_{\parallel 2}$  и их девяти составляющих и в установлении зависимости всех этих величин от природы соединения. Фактически мы еще далеки от возможности определения всех этих величин из опыта для любой молекулы. До настоящего времени из опыта определялись только  $\chi_{\perp}$ ,  $\chi_{\parallel 1}$ ,  $\chi_{\parallel 2}$  и делались попытки определить из них  $\chi_{d\pi\perp}$ . Однако, как мы покажем в дальнейшем, для некоторых простейших молекул можно уже оценить численные значения и других величин и сопоставить с теорией.

Прежде чем перейти к рассмотрению отдельных видов ароматических соединений, следует напомнить, что приведенная выше трактовка магнитной анизотропии ароматических молекул принципиально отличается от общепринятой. Характерной особенностью нашей трактовки является последовательное применение теории Фан-Флека к  $\pi$ -электронам ароматических связей. Такая трактовка предполагает, что магнитная восприимчивость  $\pi$ -электронов должна содержать как диамагнитную, так и парамагнитную компоненту, т. е.  $\chi_{\pi} = \chi_{d\pi} + \chi_{p\pi}$ . Более того, характер распределения электронной плотности на  $\pi$ -кольце заставляет предполагать, что

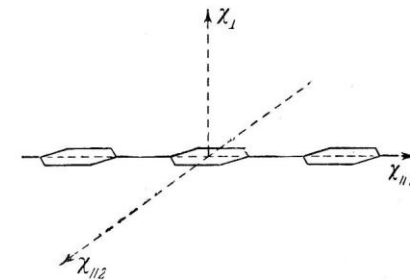


Рис. 32. Главные восприимчивости ароматической молекулы.

$\pi$ -электроны кольца должны обладать даже значительно большей  $\chi_p$ , чем локальные  $\sigma$ -связи, у которых обычно  $\chi_p \cong 0$ . Поэтому мы считаем, что во многих случаях (наиболее простых и симметричных ароматических молекул) почти весь имеющийся у молекулы фанфлековский парамагнетизм может быть приписан  $\pi$ -электронам, т. е.  $\chi_p \cong \chi_{p\pi}$ .

Следует подчеркнуть, что во всей литературе по ароматическим молекулам молчаливо принята диаметрально противоположная точка зрения, согласно которой обобществленным  $\pi$ -электронам не приписывается никакого парамагнетизма вообще. Поэтому, как правило, принимается, что

$$\chi_{d\pi\perp} = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel} \quad (5)$$

В дальнейшем мы вернемся к этому вопросу.

Заметим, что определение из опыта  $\chi_{\perp}$  и обеих  $\chi_{\parallel}$  осуществляется на основании экспериментального изучения одновременно магнитных свойств и структуры монокристаллов. Как впервые показали Кришнан [106] и Лонсдэйль [107], определение  $\chi_{\perp}$ ,  $\chi_{\parallel 1}$  и  $\chi_{\parallel 2}$  может быть произведено в том случае, если в результате, например, рентгеноструктурного исследования удалось полностью определить расположение изучаемых молекул в соответствующем кристалле. Мы не будем входить в подробности этих методов.

## § 2. Ароматические связи в бензоле и многоядерных углеводородах

Начнем наше исследование с рассмотрения молекулы бензола. В табл. I приведены опытные данные о поляризуемости и восприимчивости  $C_6H_6$ .

Таблица I

$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi \cdot 10^3$	$-\chi_{\perp} \cdot 10^3$	$-\chi_{\parallel 1} \cdot 10^3$	$-\chi_{\parallel 2} \cdot 10^3$
Бензол 10,3	54,85	94,6	34,9	34,9

Поскольку молекулярная рефракция бензола может быть, как известно, вычислена из аддитивности рефракций в полном согласии с опытом, то мы считаем, что процессы

перераспределения  $\pi$ -электронов в кольце играют практически ничтожную роль (см. гл. II § 2).

Применяя к бензолу формулу Кирквуда, мы получаем:  $\chi_d = -65,0 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_p = 10,15 \cdot 10^{-6}$ , т. е. на одну ароматическую  $C:::C$ -связь  $\chi_{pC:::C} = 1,69 \cdot 10^{-6}$ . Если условно принять, что в бензоле имеется три двойные сопряженные связи  $C=C$ , то на каждую из них приходится  $\chi'_{pC=C} \cong 3,35 \cdot 10^{-6}$ .

Представляется особенно интересным определить этим путем из опытных данных  $\chi_{d\pi\perp}$ , поскольку эта величина неоднократно вычислялась различными теоретическими методами. Для нахождения опытного значения  $\chi_{d\pi\perp}$  необходимо выяснить, как распределяется  $\chi_p$  между различными направлениями. Парамагнетизм в молекуле бензола по всей вероятности обусловлен исключительно  $\pi$ -электронами, а последние образуют систему, имеющую плоскость симметрии и ось симметрии, проходящую перпендикулярно к плоскости кольца. Поэтому естественно предположить, что составляющая  $\chi_p$  в направлении, перпендикулярном к плоскости молекулы (т. е. кольца), близка нулю, т. е.  $\chi_{p\perp} \cong 0$ .

Таким образом, из (2) следует, что если  $\chi_{d\sigma\perp} = \chi_{d\parallel}$ ,

$$\text{то} \quad \chi_{\perp} = \chi_{d\parallel} + \chi_{d\pi\perp},$$

откуда

$$\chi_{d\pi\perp} = \chi_{\perp} - \chi_{d\parallel}, \quad (6)$$

с другой стороны,

$$\chi_d = \frac{1}{3}(\chi_{d\perp} + 2\chi_{d\parallel}) = \frac{1}{3}(\chi_{\perp} + 2\chi_{d\parallel}),$$

т. е.

$$\chi_{d\parallel} = \frac{1}{2}(3\chi_d - \chi_{\perp})$$

и

$$\chi_{d\pi\perp} = \frac{3}{2}(\chi_{\perp} - \chi_d). \quad (7)$$

Подставляя в (7) значения  $\chi_{\perp}$ , найденные из опыта, и  $\chi_d$ , вычисленное из  $\alpha$ , мы находим  $\chi_{d\pi\perp} = -44,4 \cdot 10^{-6}$ .

В табл. II сопоставлены теоретически рассчитанные значения  $\chi_{d\pi\perp}$  с опытными значениями, найденными из формул (5) и (7).



Из таблицы видно, что теоретические данные удовлетворительно согласуются с результатом выражения (7) и не согласуются с результатом выражения (5). Сопоставляя результаты своих теоретических расчетов с ошибочными опытными значением 59,7, многие авторы пытались изменить теоретические методы расчета, но не получали согласия с (5).

Таблица II

Опытные значения		Теоретически рассчитанные значения
$-\chi_{d\pi\perp} \cdot 10^6$ из (7)	$-\chi_{d\pi\perp} \cdot 10^6$ из (5)	$-\chi_{d\pi\perp} \cdot 10^6$ [10], [15]
44,4	59,7	44,7—49,0 (круговая) 36,7 (шестиугольная)

Теперь совершенно ясно, что причина этого расхождения лежит не столько в недостатках квантовомеханического расчета, сколько прежде всего в неправильной интерпретации опытных данных. При нашем анализе опытных данных мы исходили из предположений:

$$\text{а) } \chi_{p\perp} \cong 0; \text{ б) } \chi_{d\sigma\perp} = \chi_{d\sigma\parallel 1} = \chi_{d\sigma\parallel 2} = \chi_{d\parallel} \text{ и в) } \chi_{d\pi\parallel} = 0.$$

Если бы  $\chi_{p\perp} \neq 0$ , то полученное нами значение  $\chi_{d\pi\perp}$  оказалось бы ниже истинного. Сопоставление нашего значения  $\chi_{d\pi\perp}$  с теоретическими отчетливо показывает, что  $\chi_{d\pi\perp \max} = -49 \cdot 10^{-6}$ , т. е.  $\chi_{p\perp}$  не может превосходить  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ .

Второе наше предположение заключается в том, что  $\chi_{d\sigma}$  есть величина практически изотропная, т. е.  $\chi_{d\sigma\perp} \cong \chi_{d\sigma\parallel 1} \cong \chi_{d\sigma\parallel 2}$ . Фактически речь здесь идет о  $\sigma$ -связях С—С и С—Н. Мы видели при рассмотрении алканов и алициклических углеводородов, что парамагнетизм  $\sigma$ -связей либо равен нулю (в разветвленных алканах), либо очень невелик, что свидетельствует о высокой симметрии этих связей. К сожалению, до сих пор экспериментально совершенно не исследована магнитная анизотропия алициклических углеводородов.

Примененный нами метод рассмотрения молекулы бензола открывает возможность аналогичного изучения и других более сложных ароматических углеводородов.

В первую очередь обратимся к многоядерным ароматическим углеводородам.

В табл. III представлены опытные данные, относящиеся к поляризуемости и восприимчивости некоторых из этих соединений.

Таблица III

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_{\perp} \cdot 10^6$	$-\chi_{\parallel 1} \cdot 10^6$	$-\chi_{\parallel 2} \cdot 10^6$
Нафталин $C_{10}H_8$ . . . . .	17,47	91,8 [109]	176,7 [109]	52,9 [109]	51,2 [109]
Антрацен $C_{14}H_{10}$ . . . . .	26,2	131,0 [109]	254,2 [109]	76 [109]	72,3 [109]
Фенантрен $C_{14}H_{10}$ . . . . .	25,0	129,6 [111]	240 [111]	74 [111]	74 [111]
Бифенил $C_{12}H_{10}$ . . . . .	20,7	102,5 [109]	186,4 [109]	67,8 [109]	63,7 [109]
Терфенил $C_{18}H_{14}$ . . . . .	30,6	152,0 [110]	271,3 [110]	96,8 [110]	88,1 [110]
Кватерфенил $C_{24}H_{18}$ . . . . .	41,4	201,3 [110]	372 [110]	122 [110]	110 [110]
Пирен $C_{16}H_{10}$	28,6	154,7 [111]	303 [111]	80,6 [111]	80,6 [111]

В табл. IV приведены вычисленные значения  $\chi_d$  и  $\chi_p$ .

Таблица IV

Вещество	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$ на одну С :: С связь
Нафталин . . . . .	107,0	15,2	1,54
Антрацен . . . . .	155,0	24,0	1,7
Фенантрен . . . . .	151,0	21,4	1,53
Бифенил . . . . .	128	25,5	2,125
Терфенил . . . . .	190	38	2,12
Кватерфенил . . . . .	254	52,7	2,12
Пирен . . . . .	171	16,3	2,19

В области ароматических соединений особый интерес представляет, как мы уже указывали,  $\chi_{d\pi\perp}$  — диамагнетизм, вызванный обобществлением  $\pi$ -электронов.

Попытаемся определить его у рассматриваемых соединений. Сделаем предположение (которое мы позднее проверим), что во всех этих соединениях, как и у бензола,  $\chi_{p\perp} \cong 0$ . В таком случае

$$\chi_{d\perp} = \chi_{\perp} = \chi_{d\sigma} + \chi_{d\pi\perp}.$$

Диамагнетизм необобществленных электронов мы рассчитаем, пользуясь данными, полученными у бензола

$$(\chi_{dC\sigma} = -6,35 \cdot 10^{-6}, \quad \chi_{dH\sigma} = -2 \cdot 10^{-6}).$$

В табл. V приведены значения  $\chi_{d\pi\perp} = -\frac{3}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{d\sigma})$ .

Из уравнения (7) мы находим «опытные» значения  $\chi_{d\pi\perp}$ , полагая, что все предположения, сделанные в отношении бензола, сохраняют силу и для рассматриваемых более сложных соединений.

В табл. V приведены также  $\frac{\chi_{d\pi\perp \text{ эксп}}}{\chi_{d\pi\perp \text{ бензол}}} = \gamma_{\text{эксп}}$ .

Таблица V

Вещество	$-\frac{3}{2}(\chi_{\perp} - \chi_d) \cdot 10^6$	$\gamma_{\text{эксп}}$	$\gamma_{\text{теор}}$ [15]
Нафталин . . . . .	104,5	2,35	2,185—2,219
Антрацен . . . . .	149	3,35	3,45—3,53
Фенантрен . . . . .	133,5	3,01	3,246—3,307
Бифенил . . . . .	87	1,96	1,868—1,876
Терфенил . . . . .	121,8	2,74	2,739—2,744
Кватерфенил . . . . .	177	3,98	3,589
Пирен . . . . .	198	4,45	4,46

Расхождения между  $\gamma_{\text{эксп}}$  и  $\gamma_{\text{теор}}$  сравнительно невелики, несмотря на приближенный характер формулы Кирквуда, тем более в применении к ароматическим соединениям. Это обстоятельство можно интерпретировать как свидетельство того, что делокализация  $\pi$ -электронов в этих соединениях еще довольно далека от представлений модели совершенно свободных электронов (металлической модели).

Вместе с тем следует отметить, что у нафталина, у антрацена и фенантрена  $\gamma_{\text{теор}} > \gamma_{\text{эксп}}$  (т. е.  $\gamma_{\text{эксп}}$  занижена). Напротив, у бифенила, терфенила и кватерфенила  $\gamma_{\text{эксп}} > \gamma_{\text{теор}}$  (т. е.  $\gamma_{\text{эксп}}$  завышена). Эти факты можно объяснить следующим образом. Возможно, что у нафталина, антрацена и фенантрена найденное нами из опытных данных значение  $\chi_{d\pi\perp}$  оказалось несколько меньше истинного значения потому, что мы не учли возможного у этих молекул (в отличие от бензола) небольшого парамагнетизма  $\chi_{p\pi\perp}$ . Если бы формула Кирквуда оказалась здесь менее применимой, чем в случае бензола, то это обстоятельство привело бы к завышенной  $\gamma_{\text{эксп}}$ , а отнюдь не к заниженной, как это наблюдается в табл. V. Поэтому мы полагаем, что расхождение между  $\gamma_{\text{эксп}}$  и  $\gamma_{\text{теор}}$  у бифенила, терфенила и кватерфенила обусловлено как раз большей делокализацией  $\pi$ -электронов, чем у бензола, нафталина и др. Однако необходимо подчеркнуть, что приведенные рассуждения исходят из гипотезы, что так называемое  $\gamma_{\text{эксп}}$ , определяемое нами приближенным путем из опытных данных, подвержено большим погрешностям, чем значения  $\gamma_{\text{теор}}$ , вычисленные чисто теоретически по методу молекулярных орбит. Насколько справедлива эта гипотеза, в данный момент неизвестно.

Как мы указывали, чем ближе соответствует строение молекулы металлической модели, т. е. чем свободнее перемещаются  $\pi$ -электроны по сетке ароматических связей, тем выше оказывается поляризуемость, но тем менее применимой становится и формула Кирквуда. С другой стороны, даже при отсутствии сопряжения связей, формула Кирквуда может привести к совершенно ошибочным результатам, если частота полосы поглощения лежит близко к видимой области спектра, в которой определяется поляризуемость. В этом случае кажущаяся поляризуемость также окажется сильно завышенной, что приведет к чрезмерному значению  $\chi_d$ .

Значительное превышение разумных значений  $\chi_d$  можно наблюдать, например, у дифенилполиенов при попытке применения к ним формулы Кирквуда (см. табл. VI).

Числа, приведенные в третьем столбце, получены из выражения  $3,11 \cdot 10^6 \sqrt{ak}$  Кирквуда \*) для  $\chi_d$ . Однако они

\*) См. гл. II, формула (3).

Таблица VI

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$3,11 \cdot 10^9 \sqrt{\alpha k}$	$-\chi \cdot 10^6$
Дифенилбутадиеп $C_6H_{14}$ . . .	33,2	188	129,6
Дифенилгексатриен $C_{18}H_{16}$ . . .	40,2	220	146,9
Дифенилоктатетраен $C_{20}H_{18}$ . . .	48,0	253,5	164,3
Дифенилдекапентаен $C_{22}H_{20}$ . . .	55,0	285	180,5

намного превосходят возможные значения  $\chi_d$ . Достаточно сопоставить, например, дифенилгексатриен  $C_{18}H_{16}$  с терфенилом  $C_{18}H_{14}$ . Эти молекулы имеют одинаковое количество ароматических C:::С-связей, причем у терфенила они образуют три кольца, а у дифенилгексатриена имеется лишь два кольца. Таким образом, следовало бы ожидать относительно большего диамагнетизма именно у терфенила. Но у терфенила из формулы Кирквуда  $\chi_d = -190 \cdot 10^6$ , применяя же эту формулу к дифенилгексатриену, мы получаем  $-220$ . Экспериментально измеренная суммарная восприимчивость у терфенила  $\chi = -152,0 \cdot 10^{-6}$  в то время как у дифенилгексатриена она равна  $-146,9 \cdot 10^{-6}$ . Явно завышенное значение  $\chi_d$ , получающееся для дифенилгексатриена из формулы Кирквуда, приводит в свою очередь к завышенному значению парамагнетизма. У терфенила  $\chi_p = 38 \cdot 10^{-6}$  (табл. IV). Вычитая из  $\chi$  дифенилгексатриена значение  $10^6 \cdot 3,11 \cdot \sqrt{\alpha k}$  (т. е. кажущееся значение  $\chi_d$ ), мы бы получили для  $C_{18}H_{16}$  парамагнетизм, почти вдвое больший, чем для  $C_{18}H_{14}$ , что также крайне невероятно. Таким образом, применение нашего метода к дифенилполиенам явно недопустимо. Поэтому мы ограничимся в дальнейшем рассмотрением только производных бензола и отчасти бифенила, для которых, по-видимому, применение формулы Кирквуда можно считать в известных пределах дозволнным.

### § 3. Производные бензола

Рассмотрим влияние замещения водородных атомов различными группами в молекуле  $C_6H_6$ . Поскольку анизотропия изучена лишь у немногих из производных бензола, мы прежде всего обратимся к средней (по направлениям) вос-

примчивости этих веществ и попытаемся выяснить, как влияют заместители на  $\chi_p$ . В табл. VII представлены соответствующие данные при замещении H группами  $CH_3$ ,  $CH_2$  и  $NO_2$ . Для наглядности повторены данные бензола.

Таблица VII

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Бензол $C_6H_6$ . . . . .	10,3	65,00	54,85	10,15
Толуол $C_6H_5(CH_3)$ . . . . .	12,26	77	66,1	10,9
о-Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$ . . . . .	14,1	89,00	77,78	11,22
м-Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$ . . . . .	14,35	89,50	76,56	12,94
			76,50 [112]	13,00
п-Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$ . . . . .	14,45	90,0	76,78	13,22
н. Бутилбензол $C_6H_5(CH_2)_3CH_3$	18,2	114,5	76,96 [112]	13,04
Мезитилен (1, 3, 5-триметил- бензол) $C_6H_3(CH_3)_3$ . . . . .	16,4	102	92,32	10
Дурол $C_6H_2(CH_3)_4$ . . . . .	17,9	114	101,2	12,2
Гексаметилбензол $C_6(CH_3)_6$ . . . . .	23,5	144	122,5	21,5
Нитробензол $C_6H_5(NO_2)$ . . . . .	13,2	89,5	61,8	27,7
Динитробензол $C_6H_4(NO_2)_2$ . . . . .	15,3	113,5	68,3	45,2
Тринитробензол $C_6H_3(NO_2)_3$ . . . . .	16,43	131	75	56

Рассматривая метилзамещенные производные бензола, мы замечаем, что метильная группа вносит небольшое изменение в парамагнитную компоненту. На примере ксилолов можно видеть, что при двух группах метила наименьший эффект дает орто-положение. Характерно, что ланжевенковская диамагнитная компонента  $\chi_d$  толуола и ксилолов строго аддитивно связана с  $\chi_d$  бензола. В самом деле, у бензола  $\chi_d = -65 \cdot 10^{-6}$ . Отнимем от  $\chi_d$  восприимчивость двух атомов водорода (при  $\chi_{dH} = -2 \cdot 10^{-6}$ ) и прибавим восприимчивость двух метильных групп с  $\chi_{dCH_3} = -14 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, мы получаем для  $\chi_{d\text{ксилол}} \cdot 10^6 = 65 - 4 + +2 \cdot 14 = 89$ , между тем как опыт дает для орто-ксилола 89,0, мета-ксилола 89,5 и пара-ксилола 90. Точно так же  $\chi_d$  толуола оказывается равной 77 в полном соответствии с расчетом. То обстоятельство, что  $\chi_d$  толуола и ксилолов

строго подчиняется правилу аддитивности при сопоставлении с бензолом, означает, что диамагнетизм самого бензольного кольца во всех этих соединениях остается строго одним и тем же.

Иными словами, метильные группы практически не влияют на внутреннее строение ароматического кольца. То же повторяется в мезитиле и в дуроле. Это заключение подтверждается также данными по анизотропии молекулы дуrolа. На основании изучения монокристаллов дуrolа оказывается:  $\chi_{\perp} = -143,9 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{\parallel 1} = -82,4 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{\parallel 2} = -77,3 \cdot 10^{-6}$ . Если приложить к  $C_6H_2(CH_3)_4$  те соображения, которые были приведены выше при рассмотрении анизотропии других ароматических углеводородов, то для дуrolа получается

$$\chi_{d\pi \perp} = -44,6 \cdot 10^{-6}, \text{ т. е. } \chi_{d\pi \perp \text{ дуrol}} \cong \chi_{d\pi \perp \text{ бензол}}$$

Однако в гексаметилбензоле диамагнитная компонента  $\chi_d$  уже оказывается больше, чем это следует из правила аддитивности (144 вместо 137).

Если отнять от  $\chi_d$  бензол диамагнетизм шести атомов водорода, то мы получаем для ароматического кольца  $10^6 \chi_{d C_{6ap}} = -53 \cdot 10^{-6}$ , если же отнять от  $\chi_d$  гексаметилбензола диамагнетизм шести метильных групп, то для ароматического кольца  $C_6(CH_3)_6$  мы получаем  $\chi_{d C_{6ap}} = -60 \cdot 10^{-6}$ .

Это, очевидно, означает, что диамагнетизм обобществленных  $\pi$ -электронов  $\chi_{d\pi \perp}$  в гексаметилбензоле больше, чем в бензоле. Поскольку размеры ароматического кольца в  $C_6H_6$  и  $C_6(CH_3)_6$  одинаковы (расстояние  $C:::C$  1,39 Å), то можно полагать, что в гексаметилбензоле метильные группы сильно сопряжены с ароматическим кольцом, так что эффективное число  $\pi$ -электронов, циркулирующих на кольце гексаметилбензола, оказывается значительно больше, чем в бензоле. Заслуживает внимания то обстоятельство, что  $\chi_p$  у гексаметилбензола почти вдвое больше, чем у бензола, хотя, как мы знаем, метильные группы собственным парамагнетизмом обычно не обладают.

Этот факт, очевидно, обусловлен тем же увеличением эффективного числа электронов на кольце гексаметилбензола. Как известно, фанфлековский парамагнетизм должен быть

пропорционален числу электронов. Таким образом,  $\chi_d$  и  $\chi_p$  гексаметилбензола указывают на наличие сопряжения между ароматическим кольцом гексаметилбензола и метильными группами.

Обращаясь к нитрозамещенным производным бензола, мы замечаем у нитробензола  $C_6H_5NO_2$  значительный парамагнетизм, равный  $27,7 \cdot 10^{-6}$ . Имея в виду, что нитрогруппа обычно вносит свой собственный парамагнетизм порядка  $16 \cdot 10^{-6} - 17 \cdot 10^{-6}$ , мы приходим к выводу, что наблюдаемый в нитробензоле парамагнетизм является результатом простого наложения обычного парамагнетизма бензольного кольца (10—11) на парамагнетизм нитрогруппы, что дает  $26 \cdot 10^{-6} - 28 \cdot 10^{-6}$ .

Аддитивный характер  $\chi_p$  обнаруживается и в молекуле динитробензола. У нее  $\chi_p = 45,2 \cdot 10^{-6}$ , между тем как из аддитивности следует ожидать  $42 \cdot 10^{-6} - 45 \cdot 10^{-6}$ . Однако у тринитробензола чисто аддитивный характер наложения  $\chi_p$  уже не имеет места. Взаимодействие нитрогрупп с кольцом снижает  $\chi_p$  до  $56 \cdot 10^{-6}$ , между тем как из аддитивности следовало бы ожидать  $58 \cdot 10^{-6} - 62 \cdot 10^{-6}$ .

Обратимся теперь к диамагнитной компоненте восприимчивости  $\chi_d$  нитрозамещенных производных бензола. Нам известно из данных, относящихся к алифатическим соединениям, что у нитрогруппы  $\chi_{d NO_2} = 25 \cdot 10^{-6} - 26 \cdot 10^{-6}$ . Вычитая из суммарной  $\chi_d$  молекул нитробензола, динитробензола и тринитробензола диамагнетизм  $NO_2$  и атомов водорода, мы получаем снова диамагнетизм ароматического кольца  $\chi_{d C_{6ap}}$  этих соединений. Оказывается: у  $C_6H_5NO_2$   $\chi_{d C_{6ap}} = -52 \cdot 10^{-6}$  и у  $C_6H_4(NO_2)_2$   $\chi_{d C_{6ap}} = -53,5 \cdot 10^{-6}$ , что согласуется с данными для бензола ( $-53$ ).

Дипольный момент нитрогруппы в нитробензоле равен  $4,22 D$ , между тем как, например, в нитрометане он равен  $3,55 D$ . Этот факт объясняется, как известно, некоторым оттягиванием электронов нитрогруппой с бензольного кольца. Нетрудно подсчитать, что приведенному выше изменению дипольного момента



с  $3,55D$  на  $4,22D$  отвечает изменение заряда атома N всего лишь на  $0,18 \sim 0,2$  заряда электрона. Такого рода изменение электронной плотности ароматического кольца слишком мало, чтобы заметно отразиться на  $\chi_{dC_6ar}$ .

Однако у  $C_6H_3(NO_2)_3$   $\chi_{dC_6ar} = -48,5$  вместо  $-53 \cdot 10^{-6}$ . Понижение  $\chi_{dC_6ar}$  у тринитробензола составляет примерно 10%. Если учесть, что каждая нитрогруппа понижает электронную плотность кольца на  $0,18 \sim 0,2$  эл. заряда, то три группы должны ее понизить на  $0,54 \sim 0,6$  эл. заряда. Поскольку общее число  $\pi$ -электронов на кольце равно шести, то изменение составляет как раз  $\sim 10\%$ . Здесь интересно отметить, что симметрия молекулы  $C_6H_3(NO_2)_3$  приводит к тому, что ее результирующий электрический дипольный момент равен нулю.

Таким образом, исследования электрических свойств этой молекулы не позволяют даже оценить дипольный момент каждой нитрогруппы, зато на помощь нам приходит изучение магнитных свойств. Интересные сведения могут быть также извлечены из данных об анизотропии п-динитробензола:  $\chi_{\perp} = -106 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{\parallel 1} = -64 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{\parallel 2} = -38 \cdot 10^{-6}$ . Как мы видели, диамагнетизм ароматического кольца в этом соединении не отличается от такового у бензола. Поэтому можно полагать, что  $\chi_{d\pi\perp}$  в  $C_6H_4(NO_2)_2$  остается такой же, что и у  $C_6H_6$ , т. е.  $\chi_{d\pi\perp} = -44,4 \cdot 10^{-6}$ .

Это заключение находит себе существенную поддержку в том факте, что согласно рентгеноструктурным данным бензольное кольцо п-динитробензола оказывается несколько не деформированным двумя нитрогруппами в пара-положениях, и расстояния между всеми атомами C на ароматическом кольце остаются строго одинаковыми и теми же, что и у бензола.

Если бы  $\chi_{p\perp} = 0$ , а  $\chi_{d\sigma C_6H_4}$  и  $\chi_{dNO_2}$  были изотропны, то, как мы видели,

$$\chi_{d\pi\perp} = \frac{3}{2}(\chi_{\perp} - \chi_d).$$

Что касается изотропности  $\chi_{d\sigma C_6H_4}$ , то она вытекает из свойств бензола. В отношении нитрогрупп можно также полагать, что их  $\sigma$ -компонента практически почти изо-

тропна. Вместе с тем у динитробензола  $10^6\chi_{\perp} = -106$ , в то время как  $10^6\chi_d = -113,5$  (см. табл. VII), т. е.  $|\chi_{\perp}| < |\chi_d|$ . Это означает, что в данной молекуле  $\chi_{p\perp} \neq 0$ . В таком случае:

$$\chi_{d\pi\perp} = \chi_{\perp} - \chi_{p\perp} - \chi_{d\parallel},$$

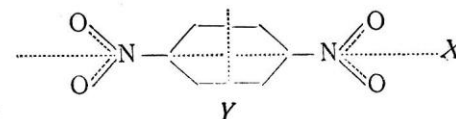
$$\chi_{d\parallel} = \frac{1}{3}(3\chi_d - \chi_{\perp} + \chi_{p\perp}),$$

$$\chi_{p\perp} = (\chi_{\perp} - \chi_d - \frac{2}{3}\chi_{d\pi\perp}).$$

Подставляя соответствующие значения, мы находим  $\chi_{p\perp} \cong \cong 36,7 \cdot 10^{-6}$ . Поскольку этот парамагнетизм создается не бензольным кольцом, а двумя нитрогруппами, то оказывается, что на одну группу приходится

$$\chi_{pNO_2\perp} = 18,35 \cdot 10^{-6}.$$

Вспомним, что средний (по направлениям) парамагнетизм нитрогруппы  $\chi_{pNO_2} = 15 - 18 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, найденная нами величина  $\chi_{pNO_2\perp}$  очень близка к  $\chi_{pNO_2}$ . Из рентгеноструктурных исследований известно, что молекула п-динитробензола плоская, т. е. нитрогруппы лежат в плоскости бензольного кольца:



Из предыдущих рассуждений следует, что  $\chi_{pNO_2\perp}$  перпендикулярна к плоскости групп  $N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ . Составляющая восприимчивости, параллельная плоскости молекулы, параллельная оси X

$$\chi_{\parallel 1} = \chi_{d\parallel 1} + \chi_{p\parallel 1},$$

а параллельная оси Y


$$\chi_{\parallel 2} = \chi_{d\parallel 2} + \chi_{p\parallel 2}.$$



Можно полагать, что  $\chi_{d\parallel 1}$  мало отличается от  $\chi_{d\parallel 2}$ , поскольку в этих компонентах восприимчивости участие ароматических  $\pi$ -электронов почти полностью исключено. С другой стороны, принимая  $\chi_{d\parallel 1} \cong \chi_{d\parallel 2} \cong \chi_{d\parallel}$ , мы получаем для

$$10^6 \cdot \chi_{p\parallel 1} = 10^6 \chi_{\parallel 1} - 10^6 \chi_{d\parallel} = -64 - (-98,7) = +34,7,$$

$$10^6 \cdot \chi_{p\parallel 2} = 10^6 \chi_{\parallel 2} - 10^6 \chi_{d\parallel} = -38 - (-98,7) = +60,7.$$

Если учесть, что бензольное кольцо обладает парамагнетизмом  $\chi_{p\parallel \pi} = \frac{3}{2} \cdot \chi_p \cong 16,5 \cdot 10^{-6}$ , то для парамагнетизма  связи в плоскости молекулы мы получаем  $\chi_{pNO_2\parallel 1} \cong 9,1 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{pNO_2\parallel 2} \cong 22 \cdot 10^{-6}$ . (см. рис. 33).

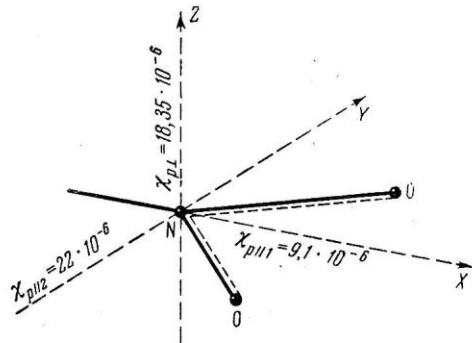


Рис. 33. Анизотропия  $\chi_p$   $NO_2$ -группы.

Хотя численные значения этих составляющих  $\chi_p$  нитросвязи требуют проверки и уточнения, тем не менее заслуживает внимания тот факт, что здесь впервые удалось получить хотя бы приближенную картину анизотропии фанфлековского парамагнетизма нитросвязи.

Обратимся теперь к хлорзамещенным производным бензола (табл. VIII).

Сравнивая между собою  $\chi_d$  хлорбензолов, приведенные в табл. VIII, и учитывая, что  $\chi_{dH} = -2 \cdot 10^{-6}$ , мы находим

для  $\chi_{dCl} = -20 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом,  $\chi_{dC_6ar}$  оказывается равной

- у  $C_6H_5Cl$   $54 \cdot 10^{-6}$ ,
- «  $C_6H_4Cl_2$   $54 \cdot 10^{-6}$ ,
- «  $C_6H_3Cl_3$   $54 \cdot 10^{-6}$ ,
- «  $C_6Cl_6$   $53 \cdot 10^{-6}$ ,

т. е.  $\chi_{dC_6ar}$  остается практически неизменной при замещении атомов H атомами Cl.

Таблица VIII

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Хлорбензол $C_6H_5Cl$ . . . . .	12,6	84,0	70,0	14
п-дихлорбензол $C_6H_4Cl_2$ . . . . .	14,58	102	85,4	16,6
Трихлорбензол $C_6H_3Cl_3$ . . . . .	16,5	120	106,5 (?)	13,5 (?)
Гексахлорбензол $C_6Cl_6$ . . . . .	22,4	173	147	26

По мере увеличения числа атомов Cl  $\chi_p$  возрастает. Данные трихлорбензола выпадают из этой закономерности по непонятной причине. Опытное значение  $\chi$  трихлорбензола, вероятно, сомнительно. Значительный парамагнетизм C—Cl-связей здесь, как и в хлорэтиленах, может быть объяснен разными обстоятельствами. Коулсон [63] приписывает C—Cl-связям некоторый  $\pi$ -характер. Это объяснение находит себе подтверждение в радиоспектроскопических исследованиях, обнаруживших отсутствие цилиндрической симметрии в этом рода связях. С другой стороны, интересные подробности их строения выявляет изучение магнитной анизотропии молекул:

- у гексахлорбензола
- $\chi_{\perp} = -182 \cdot 10^{-6}$ ,
- $\chi_{\parallel 1} = \chi_{\parallel 2} = -128 \cdot 10^{-6}$ .

Мы видели, что в отношении  $\chi_{dC_6ar}$  гексахлорбензол численно не отличается от бензола. Таким образом, следует ожидать, что и  $\chi_{dC_6\perp}$  и  $\chi_{dC_6\parallel}$  у гексахлорбензола должны быть

такими же, что и у бензола, т. е. должны быть равны — 83 и — 38,5 соответственно. Таким образом, для гексахлорбензола надо было бы ожидать  $\chi_{d\perp} = -(83 + 6 \cdot 20) \cdot 10^{-6} = -203 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{d\parallel} = -(38 + 6 \cdot 20) \cdot 10^{-6} = -158 \cdot 10^{-6}$ , если бы С—Сl-связи не вносили бы своей доли в парамагнетизм молекулы.

Сравнивая эти значения с наблюдаемыми  $\chi_{\perp}$  и  $\chi_{\parallel}$ , мы находим у гексахлорбензола  $\chi_{p\perp} = 21 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{p\parallel} = 30 \cdot 10^{-6}$ . Если учесть, что в состав  $\chi_{p\parallel}$  входит парамагнетизм бензольного кольца, равный, как мы видели выше,  $+10 \cdot 10^{-6}$ , то мы приходим к выводу, что на одну С—Сl-связь приходится:

$$\chi_{p\text{С-Сl}\perp} \cong 3,5 \cdot 10^{-6}$$

Обозначая через  $\chi_{pl}$  парамагнетизм вдоль связи С—Сl и  $\chi_{p\perp l}$  — парамагнетизм перпендикулярно к связи (в плоскости кольца), получаем,  $\chi_{p\parallel} = 3\chi_{pl} + 5\chi_{p\perp l}$ .

Полагая, что  $\chi_{p\perp l} = \chi_{p\perp}$ , т. е. что парамагнетизм С—Сl-связи одинаков во всех направлениях, перпендикулярных к оси связи,

мы находим  $\chi_{pl} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, в этих предположениях анизотропия ковалентной С—Сl-связи (рис. 34) напоминает рис. 25.

Рассмотрим еще некоторые важные случаи замещения атомов водорода в бензоле (табл. IX).

Таблица IX

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_{d\perp} \cdot 10^6$	$-\chi_{d\parallel} \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Стирол $C_6H_5CH:CH_2$ . . . .	14,5	88,5	68	20,5
Ацетофенон $C_6H_5C:OCH_3$	14,4	94	72,2	21,8
Бензойный альдегид $C_6H_5CHO$	12,7	82,5	60,8	21,7
Фенилацетилен $C_6H_5C:CH$	14	85	68,6	16,4
1,4-бензохинон $C_6H_4O_2$ . . . .	11,3	78,3	38,2	40,1

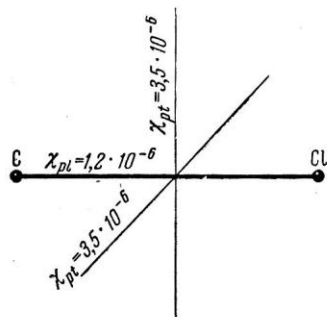


Рис. 34. Анизотропия  $\chi_p$  С—Сl-связи.

В стироле ароматическое кольцо должно вносить парамагнетизм порядка  $10,5 \cdot 10^{-6}$ , этиленовая связь порядка  $7-8 \cdot 10^{-6}$ .

Однако  $\chi_p$  достигает здесь  $20,5 \cdot 10^{-6}$  вместо ожидаемых  $17-18 \cdot 10^{-6}$ . Очевидно, благодаря сопряжению электроны фенильной группы частично участвуют в этиленовой связи, поэтому парамагнетизм С=C оказывается порядка  $9-10 \cdot 10^{-6}$  (как при сопряжении с метильной группой).

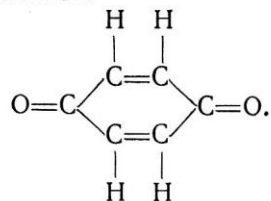
В ацетофеноне  $\chi_p = 21,8 \cdot 10^{-6}$ , т. е. больше, чем сумма  $10,5 \cdot 10^{-6}$  и  $9-10 \cdot 10^{-6}$ . По-видимому, и здесь имеет место сопряжение между карбонильной и фенильной группами. Бензойный альдегид представляет собою пример простого аддитивного наложения  $\chi_p = 10,5 \cdot 10^{-6}$  на  $\chi_{p\text{СНО}} = 11 \cdot 10^{-6}$ . В фенилацетилене  $\chi_p = 16,4 \cdot 10^{-6}$  превышает собою сумму  $\chi_p = 10,5$  фенильного кольца,  $\chi_{p\text{С}\equiv\text{С}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{p\text{СН}} = 0,7 \cdot 10^{-6}$ , что опять указывает на сопряжение ацетиленовой связи с фенильной группой, так что электроны фенильной группы частично участвуют в связи С≡С.

Представляется интересным сравнить  $\chi_p$  производных бензола  $C_6H_5R$  с  $\chi_p$  производных метана  $CH_3R$ . В производных метана мы имеем, как известно, слабое взаимодействие метильной группы с соответствующими R. Как явствует из рис. 35, фанфлековский парамагнетизм производных бензола идет симбатно с парамагнетизмом производных метана. Разность между ординатами кривых оказывается почти постоянной и равной  $9-12 \cdot 10^{-6}$ , что соответствует примерно парамагнетизму ароматического кольца.

Особый случай представляет молекула бензохинона. В 1,4-бензохиноне  $\chi_p = 40 \cdot 10^{-6}$  можно истолковать как сумму  $2\chi_{p\text{С=O}} + 2\chi_{p\text{С=C}} + 4\chi_{p\text{СН}}$ , что свидетельствовало бы о наличии сопряжения (поскольку здесь  $\chi_{p\text{С=C}} \cong 8 \cdot 10^{-6}$ ).

Значительная анизотропия бензохинона  $\chi_{\perp} = -67,1 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{\parallel} = -24,3 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{\parallel 2} = -28,7 \cdot 10^{-6}$  на первый взгляд заставляет предположить существование обобществленных электронов. Однако абсолютное значение  $|\chi_{\perp}| < |\chi_{\parallel}|$ , поэтому

представляется более правильным считать молекулу *p*-бензохинона неароматической:



В этом случае диамагнетизм должен был бы по правилу аддитивности составить около  $-77 \cdot 10^{-6}$  и, действ-

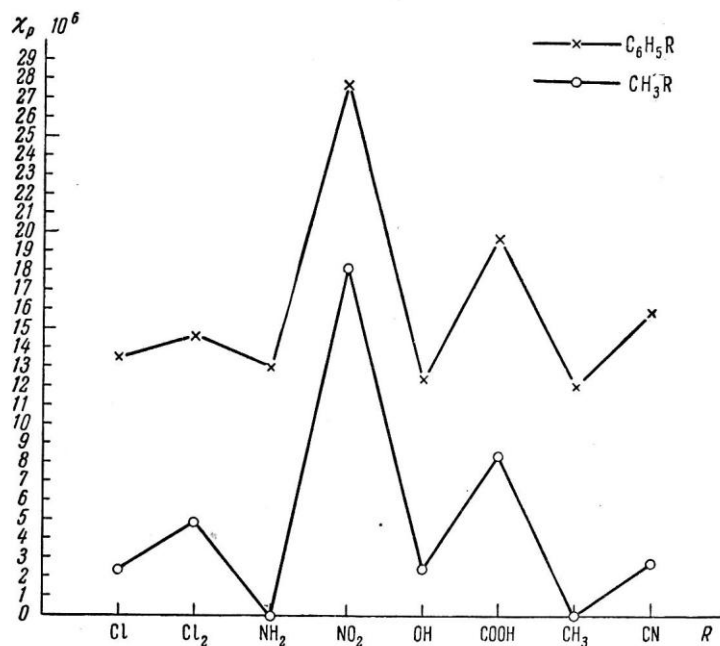


Рис. 35. Фанфлековский парамагнетизм соединений  $\text{CH}_3\text{R}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$  в зависимости от состава.

вительно, согласно табл. IX он равен  $-78,3 \cdot 10^{-6}$ . С другой стороны,  $\chi_{\perp} = -67,1 \cdot 10^{-6}$ , значит, должна существовать

перпендикулярная составляющая парамагнетизма  $\chi_{p\perp} = 11,2 \cdot 10^{-6}$ . Но  $\chi_p = \frac{1}{3}(2\chi_{p\parallel} + \chi_{p\perp})$ , откуда  $\chi_{p\parallel} = \frac{1}{2}(3\chi_p - \chi_{p\perp}) = 54,4 \cdot 10^{-6}$  (если считать  $\chi_{p\parallel 1} = \chi_{p\parallel 2}$ ).

Таким образом, с точки зрения магнитных данных молекула бензохинона представляется по существу неароматической молекулой, причем у нее имеется, очевидно, значительная анизотропия парамагнетизма

$$10^6 \chi_{p\perp} = 11,2; \quad 10^6 \chi_{p\parallel 1} = 54,4 = 10^6 \chi_{p\parallel 2}$$

Надо заметить, что квантовомеханический расчет [63], по-видимому, не противоречит этой трактовке. Порядок связей  $\text{C}=\text{C}$  в бензохиноне оказывается равным 1,89, а порядок связей  $\text{C}=\text{O}$  равен 1,80, между тем как в бензоле порядок всех  $\text{C}:::\text{C}$ -связей равен 1,67.

Рентгеноструктурное исследование бензохинона показывает, что расстояние для ординарных связей  $\text{C}-\text{C}$  здесь равно 1,50 Å, а двойных 1,32 Å (у бензола все расстояния  $\text{C}-\text{C}$  равны 1,39 Å). Таким образом, у бензохинона нет обычного бензольного кольца.

Точно установлено, что молекула пара-бензохинона является плоской. Данные о магнитной анизотропии:  $\chi_{\perp} = -67,1 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\parallel 1} = -24,3 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\parallel 2} = -28,7 \cdot 10^{-6}$ , свидетельствуют о том, что  $\chi_{\parallel 1}$  очень близка к  $\chi_{\parallel 2}$ . Это как будто указывает на симметрию более высокого порядка, чем следует ожидать из плоской модели  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , обладающей, как известно, тремя плоскостями симметрии.

По-видимому, осевая симметрия магнитных свойств молекулы *p*-бензохинона относительно оси, перпендикулярной к плоскости молекулы, определяется в основном осевой симметрией  $\pi$ -облаков.

Если бы перемички между облаками обладали значительной электронной плотностью, то, очевидно, молекула не могла бы обнаруживать упомянутой осевой симметрии относительно оси, проходящей перпендикулярно к плоскости кольца. Таким образом, из опытных данных магнитной восприимчивости можно полагать, что перемички между  $\pi$ -облаками обладают ничтожной плотностью. Впрочем, этому как будто противоречит тот факт, что длина связей составляет лишь около 1,32 Å.

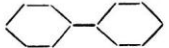
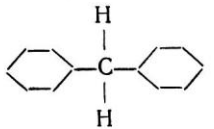
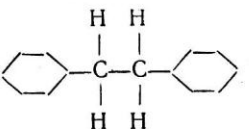
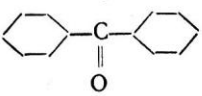
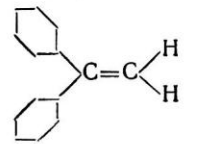
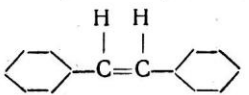
## § 4. Производные бифенила

Большой интерес представляют производные бифенила и тетрафенила, поскольку в этих соединениях между двумя или соответственно четырьмя фенильными кольцами располагаются различные более или менее симметричные группы. Однако применение формулы Кирквуда становится здесь все менее обоснованным по мере того, как мы переходим к удлиненным многоатомным группам с все более и более свободно циркулирующими вдоль оси  $\pi$ -электронами. Эта свободная циркуляция  $\pi$ -электронов вдоль оси характерна для бифенил- и тетрафенилполиенов и сопровождается значительным смещением границы спектра поглощения в красную область. Стильбен (дифенилэтилен), например, обнаруживает полосу поглощения в области 322 м $\mu$ . Вводя поправку на близость полосы поглощения (см. гл. II), мы можем определить поляризуемость стильбена и попытаться воспользоваться ею для определения  $\chi_d$ . Однако у бифенилполиена с семью группами С=С граница поглощения достигает 465 м $\mu$ , т. е. оказывается столь близкой к желтой D-линии Na, с помощью которого обычно измеряется поляризуемость, что сама поправка, основанная на простой дисперсионной формуле (гл. II), становится совершенно ненадежной.

Мы рассмотрим здесь прежде всего те соединения бифенила, для которых поправки вообще не требуется, либо те, к которым, по-видимому, применима поправка, основанная на дисперсионной формуле. Соответствующие данные приведены в табл. X, причем для сравнения приведены также константы бифенила.

Сравнивая между собой  $\chi_d$  бифенила; дифенилметана и дибензила, мы видим, что каждая группа  $\text{CH}_2$  вносит в диамагнетизм этих молекул один и тот же вклад, равный  $-12 \cdot 10^{-6}$ , что точно соответствует найденным нами ранее значениям  $\chi_{dC} = -8 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{dH} = -2 \cdot 10^{-6}$ . Значит, метиленовые группы в дифенилметане и дибензиле не отличаются от таковых в алифатических соединениях. Значения суммарной  $\chi_p$  тех же молекул, приведенные в табл. X, достаточно точны для выяснения роли метиленовых групп в парамагнетизме молекулы.

Таблица X

Вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$
Бифенил 	20,7	127	102,5	~25,2
Дифенилметан 	22,35	139,5	115	~24,5
Дибензил 	24	151	127,4	~24
Бензофенон 	22,5	144	109,6	~34,4
цис-Дифенилэтилен 	24,1	150	117,1	32
симм. Дифенилэтилен (стильбен) 	25,5 (исправл.)	154	115,0 117,0 среднее 116,25	37,75

В бензофеноне на парамагнетизм колец накладывается также парамагнетизм карбонильной группы  $C=O$ , равный, как мы видели выше (гл. V),  $\chi_{PC=O} \cong 10,5 \cdot 10^{-6}$ .

У обоих изомеров дифенилэтилена  $\chi_p$  может быть представлена в виде суммы  $\chi_{p\text{бифенил}} + \chi_{PC=C}$ :

$$\text{у дифенилэтилена } 10^6 \chi_p \cong 25,2 + 6,8,$$

$$\text{у стильбена } 10^6 \chi_p \cong 25,2 + 12,5.$$

Сопряжение фенильных колец с этиленовой группой в стильбене в отличие от цис-Дифенилэтилена приводит к присутствию на связи  $C=C$  большего числа электронов и, следовательно, к увеличению  $\chi_{PC=C}$  стильбена по сравнению с цис-Дифенилэтиленом.

Приведенные данные позволяют ориентировочно рассмотреть с новой точки зрения анизотропию производных бифенила.

В табл. XI приведены экспериментальные значения компонент молярной восприимчивости некоторых производных бифенила.

Таблица XI

Вещество	$-\chi_{\perp} \cdot 10^6$	$-\chi_{\parallel 1} \cdot 10^6$	$-\chi_{\parallel 2} \cdot 10^6$
Бифенил . . . . .	186,4	67,8	63,7
Дибензил . . . . .	205	90,7	86,7
Стильбен (симметр. дифенилэтилен)	210	86	50
Дифенилацетилен (толан) . . . . .	198,5	81,5	67,8
Дифенилдиацетилен . . . . .	206,7	109,4	75,3
Трансазобензол . . . . .	193,4	76,4	54

К сожалению, как уже указывалось, мы не имеем пока метода расчета отдельных составляющих  $\chi_{d\perp}$ ,  $\chi_{d\parallel 1}$  и  $\chi_{d\parallel 2}$  ароматических соединений по соответствующим значениям компонент поляризуемости  $\alpha_{\perp}$ ,  $\alpha_{\parallel 1}$  и  $\alpha_{\parallel 2}$ . Применение к отдельным компонентам формулы Кирквуда приводит к результатам, противоречащим опыту. Однако, сопоставляя между собою имеющиеся данные суммарной восприимчивости  $\chi$ , мы можем добыть некоторые интересные сведения об анизотропии связей.

Надо, кроме того, заметить, что данные табл. X и XI не вполне соответствуют друг другу.

Среднее значение (по направлениям)  $\chi$  для бифенила, вытекающее из данных табл. XI, оказывается — 105,96 вместо непосредственно измеренного значения — 102,5, приведенного в табл. X. Вероятно, более правильными являются для бифенила вполне совместимые с опытными данными значения:  $\chi_{\perp} = -181,4 \cdot 10^{-6}$ ;  $-66,7 \cdot 10^{-6}$ ;  $-62,7 \cdot 10^{-6}$ , т. е.  $\chi = -103,5$ , которые при сопоставлении с дибензолом (табл. XI) дают  $\Delta\chi_{\perp} = -24,1 \cdot 10^{-6}$ ;  $\Delta\chi_{\parallel 1} = -24 \cdot 10^{-6}$ ;  $\Delta\chi_{\parallel 2} = -24 \cdot 10^{-6}$ , что согласуется и с численным значением  $\chi$  и с изотропностью метильных групп в дибензоле.

Из данных рентгенографического анализа следует, что молекулы дифенила и стильбена являются практически плоскими. Строение ароматических колец в них идентичное (в бифениле расстояние  $C::C$  равно  $1,42 \pm 0,05 \text{ \AA}$ , а в стильбене  $1,39 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ). При таких условиях можно полагать, что все компоненты восприимчивости стильбена складываются аддитивно из соответствующих вкладов восприимчивости колец и восприимчивости группы  $HC=CH$ .

Необходимо напомнить, что межатомное расстояние  $C-C$  в группе  $HC=CH$  молекулы стильбена равно  $1,33 \pm 0,04 \text{ \AA}$ , т. е. строго соответствует обычному расстоянию  $C-C$  этиленовой группы. Сопоставляя компоненты восприимчивости  $\chi_{\perp}$ ,  $\chi_{\parallel 1}$  и  $\chi_{\parallel 2}$  стильбена с соответствующими компонентами восприимчивости бифенила, с одной стороны, и дибензила, с другой, мы можем двумя независимыми путями определить компоненты дополнительной восприимчивости, приходящейся на двойную связь.

При этом мы исходим из исправленных значений восприимчивостей бифенила и приписываем атомам  $C$  и  $H$  в группе  $HC=CH$  значения  $\chi_{ac} = -8 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{ah} = -2 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, мы получаем табл. XII.

Вычисляемая из данных последней строки табл. XII средняя по направлениям парамагнитная восприимчивость этиленовой  $C=C$ -связи  $\chi_p = 11,38 \cdot 10^{-6}$ . Важно отметить, что это значение  $\chi_{PC=C}$  мы нашли непосредственно




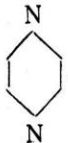
Таблица XII

	$\chi_{\perp C=C} \cdot 10^6$	$\chi_{\parallel 1 C=C} \cdot 10^6$	$\chi_{\parallel 2 C=C} \cdot 10^6$
Сопоставление с бифенилом . . . . .	-8,6	0	32,7
Сопоставление с дибензилом . . . . .	-5	4,7	36,7
Среднее . . . . .	$-6,8 \pm 2$	$2,35 \pm 2,35$	$34,7 \pm 2$

из сопоставления опытных значений компонент восприимчивости. Между тем, вычисляя ранее  $\chi_d$  стильбена из  $\alpha$  по формуле Кирквуда (табл. X), мы получили  $\chi_{pC=C} \cong \cong 12,5 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, мы получили совершенно независимыми путями достаточно близкие значения  $\chi_{pC=C}$ . Это совпадение может служить наглядной иллюстрацией применимости формулы Кирквуда к ароматическим молекулам типа стильбена.

### § 5. Гетероциклические соединения

Характерной особенностью гетероциклических соединений является присутствие в ароматическом кольце наряду с атомами углерода также других атомов (N, O, S и т. д.). Таким образом, имеющиеся в гетероциклах сопряженные  $\pi$ -связи образуются как за счет электронов углеродных атомов, так и за счет гетероатомов. Гетероциклические соединения должны, очевидно, обнаруживать аномалию диамагнетизма, свойственную ароматическим углеводородам. В табл. XIII представлены для сравнения с бензолом данные о магнитных

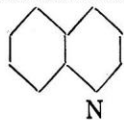
свойствах пиридина  $C_5H_5N$   и пиазина  $C_4H_4N_2$  .

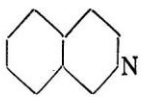
Из таблицы XIII можно видеть, что средний по направлениям диамагнетизм электронов кольца неизменен и составляет  $51 - 53 \cdot 10^{-6}$  у всех трех молекул.

Таблица XIII

Вещество	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi'_p \cdot 10^6$	$\chi_{d\text{кольцев}}$
Бензол . . . . .	54,85	65,0	10,15	53 ( $\chi_{dC_6}$ )
Пиридин . . . . .	49,3	61,0	11,7	51 ( $\chi_{dC_5N}$ )
Пиазин . . . . .	37,6	60	22,4	52 ( $\chi_{dC_4N_2}$ )

Наличие сопряжения двойных связей в шестичленных гетероциклах отражается прежде всего на величине  $\chi_p$ . Мы видели выше, что не сопряженные друг с другом  $C=C$ -связи циклогексадиена обладают парамагнетизмом, равным  $6 \sim \sim 7 \cdot 10^{-6}$ . Имеющиеся условно в бензоле три сопряженные двойные связи обладают по  $\chi'_{pC=C} = 3,38 \cdot 10^{-6}$ . Три двойные сопряженные связи в пиридине обнаруживают  $\chi'_{pC=C} = 3,9 \cdot 10^{-6}$ , а в пиазине  $\chi_p = 7,4 \cdot 10^{-6}$ . Мы склонны думать, что опытное значение  $\chi$  пиазина ( $-37,6 \cdot 10^{-6}$ ) несколько занижено. В противном случае, полученное нами значение  $\chi_p$  пиазина следовало бы принять за свидетельство отсутствия сопряжения в этой молекуле, что явно противоречит прочим данным таблицы XIII.

Обратимся теперь к гетероциклическим производным нафталина — к хинолину  $C_9H_7N$   и изохино-

лину  $C_9H_7N$  .

Данные анализа магнитных свойств этих соединений приведены в табл. XIV. Для сравнения приведены также данные для нафталина.

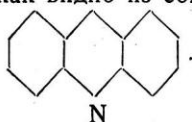
Анализ магнитной восприимчивости наглядно демонстрирует в этих соединениях, с одной стороны, сильное сопряжение двойных связей ( $\chi'_{pC=C} < 5 \cdot 10^{-6}$ ), а с другой

Таблица XIV

Вещество	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	$\chi'_{pC=C} \cdot 10^6$	$-\chi_d \text{ колец} \cdot 10^6$
Нафталин	91,8	107,0	15,2	3,07	91 ( $\chi_d C_{10}$ )
Хинолин	86,0	105	19	3,8	91 ( $\chi_d C_9N$ )
Изохинолин	83,9	104,9	21	4,2	90,9 ( $\chi_d C_9N$ )

стороны, постоянство аномалии диамагнетизма колец, содержащейся в величинах  $\chi_d C_{10}$  и  $\chi_d C_9N$ .

Аналогичные особенности обнаруживают и гетероциклические производные антрацена  $C_{14}H_{10}$ , как видно из сопоставления антрацена с акридином  $C_{13}H_9N$

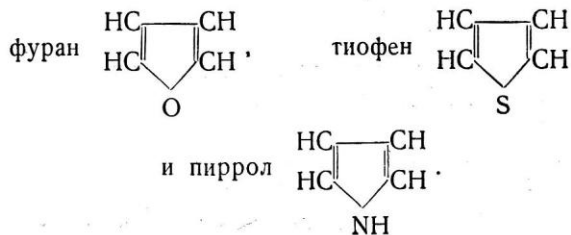


Соответствующие данные приведены в табл. XV.

Таблица XV

Вещество	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	$\chi'_{pC=C} \cdot 10^6$	$\chi_d \text{ колец} \cdot 10^6$
Антрацен	131	155	24,0	3,4	135 ( $\chi_d C_{14}$ )
Акридин	127	156	29,0	4,14	138 ( $\chi_d C_{13}N$ )

Большой интерес представляют также пятичленные гетероциклы, примерами которых могут служить:



Соответствующие данные приведены в табл. XVI.

Таблица XVI

Вещество	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	$\chi'_{pC=C} \cdot 10^6$	$\chi_d \text{ колец} \cdot 10^6$
Фуран . .	43,1	50	7,0	3,5	42 ( $\chi_d C_4O$ )
Тиофен . .	57	64	7,0	3,5	56 ( $\chi_d C_4S$ )
Пиррол . .	48	54	6,0	3,0	44 ( $\chi_d C_4N$ )

Обращает на себя внимание тот факт, что  $\chi_p = 6 - 7 \cdot 10^{-6}$ , т. е.  $\chi'_{pC=C} = 3 - 3,5 \cdot 10^{-6}$  во всех трех молекулах независимо от природы гетероатома (N, O, S), что соответствует ароматической связи.

Примечательно, что у  $C_5H_6$  цикlopentadiена,

не имеющего ароматического характера, действительно  $\chi'_{pC=C} = 5 \cdot 10^{-6}$ .

Отсутствие опытных данных об анизотропии гетероциклических молекул не позволяет нам, к сожалению, углубить этот магнитный анализ.




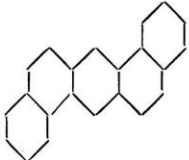
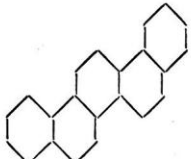
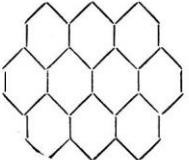
## § 6. Общие выводы

Подытоживая настоящую главу, мы можем констатировать тот факт, что развитый нами метод оказался в общем применимым к большому числу ароматических соединений, хотя

Таблица XVII

Связь	$-\chi_d \cdot 10^6$	$\chi_p \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{сумм}} \cdot 10^6$
C—C	4	0	4
C=C	9,6	6,6	3
C ≡ C	6,83	1,6	~5,23

Таблица XVIII

Вещество	$-\chi_{\text{вычисл}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{экспер}} \cdot 10^6$
$C_6H_6$ Бензол 	55,4	54—55
$C_{10}H_8$ Нафталин 	89	91,8
$C_{22}H_{14}$ Пентацен 	186	183
$C_{22}H_{14}$ 1, 2, 5, 6-дibenзоантрацен 	186	195,4
$C_{22}H_{14}$ 1, 2, 7, 8-дibenзофенантрен (пицен) 	186	200
$C_{32}H_{14}$ Овален 	270	354

мы с самого начала опасались, что значительная делокализация  $\pi$ -электронов сделает применение формулы Кирквуда здесь невозможным.

Для того чтобы глубже рассмотреть причины неприменимости формулы Кирквуда к тем или иным ароматическим соединениям, мы попытаемся подойти к вопросу несколько иным путем.

Из свойств бензола, нафталина и других рассмотренных соединений, к которым наш метод оказался применимым, можно определить среднее значение  $\chi_d$  и  $\chi_p$  для некоторых отдельных видов связей. Эти значения приведены в табл. XVII (см. стр. 203).

С помощью этих данных рассчитаны суммарные восприимчивости  $\chi$  для ряда ароматических веществ.

Сопоставляя данные расчета с опытными результатами (табл. XVIII), мы замечаем, например, как у ароматических соединений состава  $C_{22}H_{14}$  при переходе из пентацена к пицену фактически наблюдаемая диамагнитная восприимчивость оказывается больше вычисленной. Это свидетельствует, по-видимому, об увеличении делокализации  $\pi$ -электронов. Наиболее разительно превышение фактически наблюдаемого диамагнетизма над вычисленным у овалена. Объяснить его можно, вероятно, тем, что, благодаря значительной делокализации,  $\pi$ -электроны циркулируют не столько по периметрам отдельных бензольных колец, сколько по внешнему периметру всей молекулы, т. е.  $\pi$ -электроны сгущаются к периферии.

Этим методом мы можем снова рассмотреть полиеновые цепочки и выяснить некоторые детали их строения.

Результаты расчета приведены в табл. XIX.

Таблица XIX

Вещество	$\chi_{\text{вычисл}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{экспер}} \cdot 10^6$
Бифенил $(C_6H_5)_2$ . . . . .	102,4	102
Стильбен $C_6H_5 (HC=CH) C_6H_5$ . . . . .	120	115
Дифенилбутadiен $C_6H_5 (HC=CH)_2 C_6H_5$ . . . . .	133,6	129,6
Дифенилоктатетраен $C_6H_5 (HC=CH)_4 C_6H_5$ . . . . .	147,2	146,9
Дифенилдекапентаен $C_6H_5 (HC=CH)_5 C_6H_5$ . . . . .	185,6	180,5
Тетрафенилдекапентаен $(C_6H_5)_2 (HC=CH)_5 (C_6H_5)_2$ . . . . .	279,2	280,8

Как можно видеть, согласие вычисленных значений с экспериментальными данными достаточно удовлетворительное. При этом необходимо особо подчеркнуть, что этот расчет выполнен в предположении, что чередующиеся в цепочках полиенов сопряженные  $C=C$ - и  $C-C$ -связи являются по своим магнитным свойствам обычными нормальными связями. Иными словами, расчет сделан в предположении, что, несмотря на несомненное сопряжение, обнаруживающееся на росте поляризуемости (см. табл. VI), эти связи все же не дают дополнительного диамагнетизма, присущего  $C:::C$  связям, сомкнутым в ароматические кольца. Отчетливое согласие между вычисленными и измеренными значениями, и притом даже у наиболее длинных полиеновых цепочек, свидетельствует о справедливости указанного предположения.

## ГЛАВА VII

### НЕКОТОРЫЕ ВЫВОДЫ И ПРИМЕНЕНИЯ

#### § 1. Восприимчивости ковалентных связей

Изучение диамагнетизма различных ковалентных химических связей, изложенное в предыдущих главах, позволяет рассчитать восприимчивости отдельных связей. Эти результаты приведены в сводной табл. I. Хотя цифры, приведенные здесь, пока еще не могут претендовать на большую точность, они все-таки имеют, по нашему мнению, значительное преимущество перед числами  $\chi_{\text{связь}}$  Паскаля (см. гл. II), поскольку наши значения, в отличие от чисто условных величин Паскаля, приближенно отражают реальные факты природы.

По мере расширения числа изучаемых объектов и по мере улучшения как самих измерений, так и методов расчета приведенные нами в табл. I числа будут, очевидно, уточняться.

Применение табл. I имеет и некоторые ограничения, которые необходимо учитывать.



А именно: 1) у некоторых алициклических соединений наблюдается дополнительный парамагнетизм, который мы пока относим ко всему циклу:

например, у циклогексана и его производных  $\chi_p \cong 4,8 \cdot 10^{-6}$ ;

2) у сложных ароматических веществ, у которых делокализация  $\pi$ -электронов особенно велика, наблюдается избыточный диамагнетизм.

Простейшее применение данных табл. I состоит, очевидно, в том, что она позволяет в ряде случаев подвергать проверке структурные формулы изучаемых органических соединений. В этом отношении наша схема может выполнять те же функции, что и схема Паскаля.

Таблица I

Связь	$-\chi_d \cdot 10^6$	$-\chi_p \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	Примечания
C—C	4	0	4	в метиле CH <sub>3</sub> в метиле CH <sub>2</sub> *) в метине CH *)
C—H	4	0	4	
C—H	4	0,3	3,7	
C—H	4	0,8	3,2	
O—H	6,5	1,8	4,7	
N—H	4,35	0	4,35	
O—C	6,5	2,5	4,0	в эфирах в однохлорзамещенных углеводородах
C—Cl	21,5	2,0	19,5	
C=C	9,6	4	5,6	в этилене
C=C	9,6	6,6	3	
C≡C	14,3	2,5	11,8	
C=N	10	8	2	
C≡N	13	3	10	
C=O	13	9,5	3,5	
C—N	4,35	0	4,35	
	25	8,4	16,6	
	22,7	16,5	6,2	
S=O	15,9	9,5	6,4	
C:::C	6,83	1,6	~5,23	в бензольных и нафталиновых кольцах

\*) Кроме C—H-связей, непосредственно примыкающих к циклам, подобных C—H-связям в CH<sub>3</sub>.

Однако тот факт, что приведенные в табл. I данные, во-первых, являются реальными (хотя и приближенными) величинами и, во-вторых, характеризуют не только суммарную восприимчивость, но и различают в ней диамагнитный и парамагнитный вклады, открывает новые практические возможности применения этих данных для решения более сложных задач физики и химии. Одно из таких применений мы рассмотрим в следующем параграфе.

## § 2. Применение нового магнетохимического метода к явлениям магнитного резонанса

Явления магнитного резонанса представляют собою физические процессы избирательного поглощения энергии радиочастотных волн частицей, обладающей магнитным моментом и находящейся под действием магнитного поля. Предполагается, что это поле постоянно, т. е. изменяется крайне медленно по сравнению с радиочастотным полем. Поскольку в диамагнитных веществах электронные магнитные моменты равны нулю, единственными частицами, участвующими в резонансе, могут являться те ядра, спин которых  $I \neq 0$ . Таким образом, для диамагнитных веществ характерен ядерный магнитный резонанс. В присутствии постоянного магнитного поля  $H_0$  проекции ядерного спина  $I$  на направление  $H_0$  принимают значения

$$+I, I-1, I-2, \dots, -I-2, -I-1, -I. \quad (1)$$

Магнитный момент ядра

$$P = \gamma I \hbar, \quad (2)$$

где  $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ , причем  $g$  — коэффициент магнитного расщепления данного ядра, а  $\mu_B$  — ядерный магнетон Бора.

Таким образом, различным проекциям спина ядра  $I$  на направление  $H_0$  соответствуют значения энергии

$$+PH_0, \frac{I-1}{I}PH_0, \dots, \frac{-I-1}{I}PH_0, -PH_0, \quad (3)$$

причем соседние уровни энергии отличаются друг от друга на одну и ту же величину  $\frac{PH_0}{I}$ . Под действием электромагнитного поля частоты

$$\nu_0 = \frac{PH_0}{I\hbar} \quad (4)$$

возникают квантовые переходы между соседними состояниями ядер.

Мы не предполагаем здесь детально излагать теорию магнитного резонанса, но попытаемся рассмотреть те особенности этого явления, которые связаны с магнитной восприимчивостью диамагнитных веществ.

Из выражения (4) следует, что частота  $\nu_0$ , при которой наблюдается резонансное поглощение электромагнитной



энергии, зависит от напряженности внешнего поля  $H_0$ . Это последнее, естественно, подвергается искажению, во-первых, от всей массы вещества в целом (в случае жидкости или твердого тела) и, во-вторых, от локальных факторов. Мы не будем здесь рассматривать искажения первого рода, поскольку они тесно связаны с условиями эксперимента (форма образца и т. д.) и зависят исключительно от средней объемной восприимчивости вещества  $\kappa = \chi \frac{\rho}{A}$  ( $A$  — молекулярный вес,  $\rho$  — плотность). Мы будем считать, что в рассматриваемую величину поля  $H_0$  уже введена соответствующая поправка на искажения первого рода.

Искажения второго рода зависят от локальных полей, создаваемых электронными оболочками данного атома и оболочками окружающих атомов в точке, где расположено данное ядро со спином  $I$ . Благодаря действию этих локальных факторов эффективное поле  $H'$ , действующее на данное ядро, связано с  $H_0$  следующим выражением:

$$H' = H_0 (1 - \sigma), \quad (5)$$

где  $\sigma$  — безразмерная величина, зависящая от строения окружающих электронных оболочек, именуемая «постоянной экранирования». Таким образом, одно и то же ядро испытывает резонансное поглощение при различных частотах, в зависимости от окружения, в котором это ядро находится. Сопоставляя эти смещения резонансных частот для одного и того же ядра, находящегося в разных условиях химической связи, мы можем обнаружить изменения локальных магнитных полей, обусловленные различием химической связи. Поскольку локальные поля, создаваемые электронными оболочками диамагнитного вещества, обусловлены индуцированными моментами, которые вызываются в оболочках внешним полем  $H_0$ , то они должны быть теснейшим образом связаны с магнитными свойствами окружающих данное ядро атомов (или связей).

Обычно в экспериментах по ядерному резонансу частота колебаний электромагнитного поля поддерживается неизменной, а отмечаются те значения постоянного магнитного поля, при которых наблюдается резонансное поглощение.

Таким образом, для одного и того же вида ядра наблюдаются, в зависимости от условий его химической связи, различные значения эффективного резонансного поля.

Пусть имеются две системы, содержащие одно и то же ядро, но с различным окружением, так что резонанс фиксированной частоты  $\nu_0$  возникает в них при различных эффективных полях  $H'_1$  и  $H'_2$ . Если одно из них, например  $H'_2$ , принято за эталон, т. е.  $H'_2 = H'_{\text{эт}}$ , то безразмерная величина

$$\delta = \frac{H'_1 - H'_{\text{эт}}}{H'_{\text{эт}}} \quad (6)$$

носит название «химического сдвига». Обычно химические сдвиги выражаются в миллионных долях ( $10^{-6}$ ). Они связаны с константами экранирования  $\sigma$ :

$$\delta = \sigma_1 - \sigma_{\text{эт}}. \quad (7)$$

Положительное значение  $\delta$  соответствует более значительному ослаблению (экранированию) внешнего поля в исследуемом веществе, чем в эталонном.

Теория констант экранирования показывает, что экранирующее действие складывается из действия собственных оболочек данного атома (атомная константа экранирования  $\sigma_A$ ) и действия соседних электронных оболочек (константа экранирования со стороны соседних оболочек  $\sigma_v$ ), т. е.

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_v. \quad (8)$$

Константа  $\sigma_A$  для свободных нейтральных атомов может быть довольно строго рассчитана стандартными методами и в настоящий момент табулирована (см. [40], [41]).

Атомное экранирование создается ланжевенновской прецессией электронных орбит и тесно связано с атомной диамагнитной восприимчивостью  $\chi_{dA}$ . В самом деле,

$$\sigma_A = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_i^k \overline{\left(\frac{1}{r_i}\right)}, \quad (9)$$

между тем как диамагнитная восприимчивость (на один атом)

$$\chi_{dA} = \frac{e^2}{6mc^2} \sum_i^k \overline{r_i^2} = \frac{\chi_d}{N}. \quad (10)$$

Приписывая каждому электронному облаку диамагнитную восприимчивость  $\chi_{di}$ , мы получаем  $\chi_d = \sum_i^k \chi_{di}$  и, поскольку

$$\chi_{di} = \frac{e^2}{6mc^2} r_i^2,$$

$$\sigma_A = \sum_i^k \sigma_i = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_i^k \overline{\left(\frac{1}{r_i}\right)} = 2 \sum_i^k \left(\frac{\chi_{di}}{r_i^3}\right). \quad (11)$$

Когда атом находится в составе молекулы, электронные оболочки перестают быть центрально-симметричными, что приводит к возникновению фанфлековского парамагнетизма  $\chi_{pA}$  (на один атом).

Таким образом, константа экранирования  $\sigma_A$  становится тензором второго ранга. В большинстве случаев, однако, эффект ядерного резонанса определяется средним (по направлениям) значением

$$\sigma'_A = \frac{1}{3} (\sigma_{A11} + \sigma_{A22} + \sigma_{A33}). \quad (12)$$

Появление фанфлековского парамагнетизма приводит практически к снижению  $\sigma_A$  по сравнению со значением, свойственным свободному атому, на  $\delta\sigma_A$ , так что

$$\delta\sigma_A = \sigma_A - \sigma'_A = f(\chi_{pA}). \quad (13)$$

Строгая зависимость эта, как показал Рэмзи [36], крайне сложна и не поддается численному расчету, так как он требует (так же, как и расчет самой  $\chi_{pA}$ ) знания всех уровней энергии и всех  $\psi$ -функций возбужденных состояний атома. Для упрощения этой задачи некоторые авторы заменяли разности энергии  $(E_l - E_k)$ , входящие в знаменатель фанфлековских выражений, некоторой средней  $\overline{E_l - E_k}$ . Однако такое приближение вряд ли можно считать приемлемым для этого рода задач. Поэтому теоретические расчеты такого рода вряд ли могут привести к согласию с опытными

данными. Допустим, напротив, что нам известны  $\chi_{di}$  и  $\chi_{pi}$  каждого отдельного электронного облака в данном атоме, тогда константы экранирования

$$\left. \begin{aligned} \sigma_A &= 2 \sum_i^k \left(\frac{\chi_{di}}{r_i^3}\right), \\ \sigma'_A &= 2 \sum_i^k \frac{\chi_{di} + \chi_{pi}}{r_i^3} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

и, значит,

$$\delta\sigma_A = 2 \sum_i^k \left(\frac{\chi_{pi}}{r_i^3}\right). \quad (15)$$

Эти выражения можно приближенно заменить:

$$\sigma_A \cong 2\chi_{dA} \sum_i^k \left(\frac{1}{r_i^3}\right),$$

$$\sigma'_A \cong 2(\chi_{dA} + \chi_{pA}) \sum_i^k \left(\frac{1}{r_i^3}\right)$$

и

$$\delta\sigma'_A \cong 2\chi_{pA} \sum_i^k \left(\frac{1}{r_i^3}\right) = \frac{2\chi_{pA}}{N} \sum_i^k \left(\frac{1}{r_i^3}\right), \quad (16)$$

полагая, что мы можем определить из опыта лишь  $\chi_{dA}$  и  $\chi_{pA}$  вместо отдельных  $\chi_{di}$  и  $\chi_{pi}$ .

Таким образом, можно приближенно считать, что

$$\frac{\delta\sigma_A}{\sigma_A} = \frac{\delta\chi_A}{\chi_A}, \quad (17)$$

т. е.

$$\delta\sigma_A = \frac{\delta\chi_A}{\chi_A} \sigma_A. \quad (18)$$

Обратимся теперь к рассмотрению действия соседних атомов, характеризуемого константой  $\sigma_v$ . Представим себе, что данное ядро  $A$  расположено внутри атома, связанного

с некоторой частицей  $B$ , удаленной на расстояние  $R$ . Частицей  $B$  может быть как отдельный атом, так и отдельная группа атомов. Как в том, так и в другом случае простейший способ расчета сводится [37], [38] к помещению в центр  $B$  точечного магнитного диполя, заменяющего собою действие на  $A$  электронных токов, имеющих в  $B$ . Как, однако, показали Поппл [38], И. В. Александров [39] и др., действие  $B$  на  $A$  будет сведено к нулю при быстром тепловом движении (опрокидывании молекул), характерном для газов и жидкостей, если частица  $B$  магнитно изотропна, поскольку наблюдается лишь средний эффект.

Если главные компоненты восприимчивости  $\chi_B$  равны  $\chi_{B_1}$ ,  $\chi_{B_2}$  и  $\chi_{B_3}$ , а  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta_3$  — соответствующие углы между направлением  $R$  и главными осями  $B$ , то

$$\sigma_v = \frac{1}{3} R^{-3} \sum_{i=1,2,3} \chi_{B_i} (1 - 3 \cos^2 \theta_i). \quad (19)$$

При наличии у  $B$  осевой симметрии, т. е. когда, например,  $\chi_{B_3} = \chi_{B_2} = \chi_{B_{\parallel}}$ , а  $\chi_{B_1} = \chi_{B_{\perp}}$ , выражение (19) приводится к виду

$$\sigma_v = \frac{1}{3} R^{-3} \Delta \chi_B (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (20)$$

где

$$\Delta \chi_B = \chi_{B_{\parallel}} - \chi_{B_{\perp}}. \quad (21)$$

В настоящее время не существует опытных данных, специально посвященных диамагнитной анизотропии отдельных частиц или отдельных связей в молекулах. Поэтому неоднократно делались попытки рассчитать анизотропию теоретически. Однако различные равноправные приближенные методы расчета приводят к значениям  $\Delta \chi_B$ , отличающимся друг от друга на сотни процентов. Отсутствие мало-мальски надежных значений  $\Delta \chi_B$  — препятствие, отмечаемое многими исследователями [38], [39].

Между тем в § 2 гл. II мы обращали внимание на то, что новый метод в магнетохимии открывает возможности оценки  $\Delta \chi$  для систем с осевой симметрией в тех случаях, когда из анализа опытных данных определены средние (по направлениям)  $\chi_d$  и  $\chi_p$ . Тогда

$$\Delta \chi_B \cong 1,23 \sqrt{\chi_{dB} \chi_{pB}} - 1,5 \chi_{pB}. \quad (22)$$

Следует напомнить, что выражение (22) двузначно, т. е. каждой паре значений  $\chi_{dB}$  и  $\chi_{pB}$  соответствуют два возможных значения  $\Delta \chi_B$ . Для решения вопроса о том, которое из этих двух значений соответствует действительности, приходится в каждом конкретном случае привлекать дополнительные соображения.

Определив этим путем  $\sigma_v$  рассматриваемого вещества и  $\sigma_{v \text{ эт}}$  эталона, мы находим

$$\delta \sigma_v = \sigma_v + \sigma_{v \text{ эт}}. \quad (23)$$

Таким образом, интересующая нас величина химического сдвига находится из соотношения

$$\delta \sigma = \delta \sigma_A + \delta \sigma_v. \quad (24)$$

Для того чтобы проиллюстрировать использование магнетохимических данных, полученных на основе нашего метода, мы приводим в табл. II [125] конкретные примеры расчета химических сдвигов. Численные значения  $\chi_d$  и  $\chi_p$ , с помощью которых осуществлены эти расчеты, заимствованы нами из предыдущих глав, где были подробно рассмотрены магнитные свойства соответствующих веществ.

Мы упоминали о том, что в принципе  $\chi_B$  может быть восприимчивостью не атома, а группы атомов. Однако при таком рассмотрении величина  $R$ , т. е. расстояние от рассматриваемого ядра  $A$  до «магнитного центра тяжести» группы  $B$ , становится крайне неопределенной величиной. Кропотливые и трудоемкие расчеты Нарасимхана и Роджерса [42] отчетливо показывают, что вносимая указанным обстоятельством неопределенность делает невозможным даже приблизительное вычисление  $\sigma_v$ . Поэтому целесообразнее при расчете приписывать  $\chi_B$ ,  $\chi_{B_1}$ ,  $\chi_{B_2}$  и т. д. отдельным атомам, беря за  $R_1$ ,  $R_2$  и т. д. расстояния между ядром  $A$  и центрами соответствующих атомов  $B_1$ ,  $B_2$  и т. д. Тогда возникает вопрос о распределении  $\chi_d$  или  $\chi_p$  между несколькими атомами небольшой группы. Эту задачу мы рассматривали выше (см. гл. II, § 2) и пришли к выводу, что  $\chi_d$  распределяются между атомами приблизительно пропорционально  $\sqrt{ak}$ , а  $\chi_p$  — примерно пропорционально  $\alpha$ .

Таблица II

Вещество	$\delta\sigma_A \cdot 10^6$ вычисленный	$\sigma_v \cdot 10^6$ вычисленный	$\sigma_A \cdot 10^6$ вычисленный	$\delta\sigma \cdot 10^6$ измеренный	Эталонное вещество
$\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2$	—	0,7	—	—	$\overset{*}{\text{C}}\text{H}_3$
$\text{C}_2\overset{*}{\text{H}}_6$	—	0,12—0,26	—	—	$\overset{*}{\text{C}}\text{H}_4$
$\text{C}_2\overset{*}{\text{H}}_4$	—	—	—	—	$\overset{*}{\text{C}}\text{H}_4$
$\text{C}_2\overset{*}{\text{H}}_2$	—	1,68	—	—	$\overset{*}{\text{C}}\text{H}_4$
$\overset{*}{\text{H}}_2\text{S}$	0	0	0	—	$\overset{*}{\text{C}}\text{H}_4$
$\text{CH}_3\overset{*}{\text{C}}\text{Cl}$	—	0,67	—	—	$\overset{*}{\text{C}}\text{H}_4$
$\text{CH}_3\overset{*}{\text{C}}\text{O}$	—	2	—	—	$\overset{*}{\text{C}}\text{H}_3\text{CO}$
$\text{CH}_3\overset{*}{\text{C}}\text{OOH}$	—	—	—	—	$\overset{*}{\text{C}}\text{H}_3\text{COOH}$
$\text{C}=\overset{*}{\text{C}}<$	—	—	—	—	$\overset{*}{\text{C}}\text{H}_3$
$\text{C}\equiv\overset{*}{\text{C}}-$	—	4	—	—	$\text{CH}_3$
$\overset{*}{\text{C}}\text{sl}$ раствор	—	0	—	—	$\overset{*}{\text{C}}\text{sl}$ кристаллический порошок
$\overset{*}{\text{C}}\text{sl}$ »	—	0	—	—	$\text{CsCl}$ »
$\overset{*}{\text{C}}\text{sl}$ »	—	0	—	—	$\text{CsI}$ »

На основании найденных нами значений  $\chi_d$  и  $\chi_p$  отдельных ковалентных связей мы можем оценить распределение восприимчивостей между атомами, образующими данную связь.

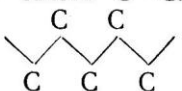

Табл. II показывает достаточно хорошее согласие вычисленных значений с экспериментальными (все опытные данные  $\delta\sigma$  заимствованы нами из [41]); резонирующие ядра, к которым относятся приведенные цифры, отмечены звездочкой.

Приведем некоторые подробности этих расчетов.

а) Химический сдвиг протонного резонанса в  $\text{CH}_2$  по сравнению с  $\text{CH}_3$ . Прежде всего необходимо отметить, что в группе  $\text{CH}_3$ , принятой нами здесь за эталон,  $\chi_p \cong 0$ , что означает, что  $\sigma_A$  здесь можно принять равной значению  $18 \cdot 10^{-6}$ , рассчитанному для свободного атома водорода [41], а  $\sigma_v = 0$ . Таким образом,  $\sigma_{\text{от}} = 18 \cdot 10^{-6}$ .

Согласно вышеприведенным данным (гл. IV)  $\chi_{p\text{CH}_2} = 0,55 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{d\text{C}} = -8 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{d\text{H}} = -2 \cdot 10^{-6}$ . Если принять, что  $\chi_{p\text{CH}_2}$  распределяется между атомами С и Н пропорционально их поляризуемостям, то для  $\chi_{p\text{C}}$  (в  $\text{CH}_2$ ) получаем  $0,31 \cdot 10^{-6}$ , а для  $\chi_{p\text{H}}$  (в  $\text{CH}_2$ )  $0,13 \cdot 10^{-6}$ .

Имея в виду, что  $\delta\chi_{\text{H}} = \chi_{p\text{H}}$ , и подставляя соответствующие значения в (18), имеем:  $\delta\sigma_A = -1,17 \cdot 10^{-6}$ . Далее, при расчете  $\sigma_v$  мы пренебрегаем ничтожным действием одного атома Н на другой по сравнению с действием атома С на атом Н. Из формулы (22) получаем два значения для магнитной анизотропии:  $\Delta\chi'_C = 1,48 \cdot 10^{-6}$  и  $\Delta\chi''_C = -2,4 \cdot 10^{-6}$ . Известно, что четырехвалентные атомы С могут свободно вращаться вокруг связей С—С. Известно, что в углевод-

родных цепочках  связи  могут свободно

вращаться вокруг оси, перпендикулярной к плоскости НСН, поэтому мы принимаем, что ось симметрии атомов С в метиленовых группах перпендикулярна к плоскости СНС и лежит в плоскости ССС. Полагая, таким образом,  $\theta = 90^\circ$ , мы находим

$$\delta\sigma'_v = -1 \cdot 10^{-6},$$

$$\delta\sigma''_v = 0,7 \cdot 10^{-6}.$$

Итак,

$$\delta'\sigma = \delta\sigma_A + \delta\sigma'_v = -2,18 \cdot 10^{-6},$$

$$\delta''\sigma = \delta\sigma_A + \delta\sigma''_v = -0,58 \cdot 10^{-6}.$$

Сопоставляя эти два значения с экспериментальным  $\delta\sigma = -0,3 \sim -0,4 \cdot 10^{-6}$ , мы видим, что  $\delta''\sigma$  значительно ближе к опытному значению, чем  $\delta'\sigma$ . Это означает, что  $\Delta\chi'' = -2,4 \cdot 10^{-6}$  следует предпочесть значению  $\Delta\chi' = 1,48 \cdot 10^{-6}$ . Из этого факта надо заключить, что магнитная анизотропия атома С в группе  $\text{CH}_2$  равна  $-2,4 \cdot 10^{-6}$  и что, следовательно, диамагнитная восприимчивость углерода вдоль указанной выше оси больше восприимчивости в направлениях, к ней перпендикулярных, т. е. электронные облака атома углерода в метиленовых группах слегка сплюснены в направлении указанных осей.

б) Химический сдвиг протонного резонанса в этилене по сравнению с метаном. Прежде всего отметим, что, как мы видели выше, в метане  $\chi_p = 0$ , откуда следует, что  $\sigma_v = 0$ , а  $\sigma_A = 18 \cdot 10^{-6}$ , т. е.  $\sigma_{\text{эт}} = 18 \cdot 10^{-6}$ .

Далее, как показывает наш анализ опытных данных, суммарный фанфлековский парамагнетизм молекулы этилена составляет  $\sim 5,5 \cdot 10^{-6}$ .

Учитывая, что на моль атомов Н в метиленовой группе приходится, как мы видели,  $\chi_{pH} = 0,13 \cdot 10^{-6}$ , можно сказать, что, очевидно, атомы углерода в этилене обладают парамагнетизмом, равным примерно  $\chi_{pC} \cong 2,5 \cdot 10^{-6}$ . Из предыдущего рассмотрения следует, что у протона метиленовой группы  $\delta\sigma_A = -1,17 \cdot 10^{-6}$ . Для вычисления  $\sigma_v$  следует иметь в виду, что в этиленовой связи симметрию атомов углерода определяют  $\pi$ -электроны, образующие «восьмерки», оси которых перпендикулярны как к линии  $\text{C}=\text{C}$ -связи, так и к связи  $\text{C}-\text{H}$ . Если пренебречь наличием перемишек между этими восьмерками, то можно приписать всю анизотропию  $\text{C}=\text{C}$ -связи каждому атому С в отдельности. Таким образом мы получаем

$$\Delta\chi'_C = 2 \cdot 10^{-6}; \quad \Delta\chi''_C = -9,4 \cdot 10^{-6}.$$

Наличие перемишек между  $\pi$ -облаками будет, по-видимому, проявляться в том, что эти облака окажутся как бы несколько сплюсненными вдоль осей восьмерок. Поэтому естественно предположить, что  $\Delta\chi''_C$  более соответствует характерным особенностям строения  $\text{C}=\text{C}$ -связи, чем  $\Delta\chi'_C$ .

Исходя из этих соображений и пренебрегая малым взаимодействием протонов друг с другом, мы получаем:  $\delta\sigma_v = -4,4 \cdot 10^{-6}$ , откуда  $\delta\sigma = \delta\sigma_A + \delta\sigma_v = -5,57 \cdot 10^{-6}$ , между тем как эксперимент дает  $-5,2 \cdot 10^{-6}$ .

в) Химический сдвиг протонного резонанса в ацетилене  $\text{C}_2\text{H}_2$  по сравнению с метаном  $\text{CH}_4$ . Как и в предыдущем случае, константа экранирования протона в эталоне  $\sigma_{\text{эт}} = 18 \cdot 10^{-6}$ .

Далее, из рассмотренных нами выше (гл. IV) данных для метиновой группы (CH) мы получили  $\chi_p \cong 0,8 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, на атомы водорода в метиновой группе приходится  $\chi_{pH} \cong 0,3 \cdot 10^{-6}$ , откуда  $\delta\sigma_A = -2,6 \cdot 10^{-6}$ . Известно, что тройная связь  $\text{C}\equiv\text{C}$  обладает осевой симметрией вдоль линии связи, т. е.  $\theta = 0$ . Наш анализ опытных данных (гл. V) показывает, что

$$\chi_{d\text{C}\equiv\text{C}} = -14,6 \cdot 10^{-6},$$

а

$$\chi_{p\text{C}\equiv\text{C}} \cong 2,5 \cdot 10^{-6},$$

откуда на основании (22) мы получаем для магнитной анизотропии ацетиленовой связи два значения:  $\Delta\chi'_{\text{C}\equiv\text{C}} = -11,4 \cdot 10^{-6}$  и  $\Delta\chi''_{\text{C}\equiv\text{C}} = 4 \cdot 10^{-6}$ . Поскольку ось симметрии  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи совпадает с линией связи,  $\theta = 0$  и, следовательно,  $\sigma_v = -\frac{2\Delta\chi_{\text{C}\equiv\text{C}}}{3R^3N}$ .

Структура тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  (рис. 30) наводит на мысль, что  $\chi_{d\parallel}$  должна быть численно больше  $\chi_{d\perp}$ , т. е. что  $\Delta\chi'_{\text{C}\equiv\text{C}}$  ближе к действительности, чем  $\Delta\chi''_{\text{C}\equiv\text{C}}$ . Поскольку атомы углерода в ацетилене находятся в строго одинаковых условиях, мы заменяем действие обоих атомов действием соответствующего магнитного диполя, расположенного посередине связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  параллельно оси связи.



Подставляя в выражение для  $\sigma_v$  значение  $\Delta\chi'_{C=C}$ , мы получаем  $\delta\sigma_v = 1,68 \cdot 10^{-6}$  и, следовательно,

$$\delta\sigma \cong -1 \cdot 10^{-6},$$

между тем как опыт дает

$$\delta\sigma = -1,35 \cdot 10^{-6}.$$

Надо заметить, что именно положительный знак при  $\sigma_v$  ответствен за низкое значение химического сдвига в ацетилене по сравнению с этиленом. Это обстоятельство было впервые правильно подмечено Поплом [38]. Однако путем чисто теоретического расчета он получил для ацетилена  $\sigma_v = 10 \cdot 10^{-6}$ , величину, по-видимому, сильно завышенную.

г) Химический сдвиг магнитного резонанса ядра С для С=C-связи в олефинах по сравнению с  $\text{CH}_3$ . Поскольку, как мы видели,  $\chi_{p\text{CH}_3} = 0$ , то можно полагать, что константа экранирования  $\sigma_A$  ядра углерода в метиле практически не отличается от значения, рассчитанного для неискаженного атома углерода, т. е.  $\sigma_A = 261 \cdot 10^{-6}$  [41].

С другой стороны, проведенный нами анализ показывает, что в олефинах  $\chi_{p\text{C=C}} \cong 7 \cdot 10^{-6}$ , т. е. на моль атомов приходится  $\delta\chi_p = 3,5 \cdot 10^{-6}$ . Ланжевенновская компонента восприимчивости, приходящаяся на моль атомов углерода, в данном случае  $\chi_d = -8,7 \cdot 10^{-6}$ .

Применяя соотношение (18), мы получаем

$$\delta\sigma_A = -105 \cdot 10^{-6}.$$

Что касается  $\sigma_v$ , обусловленной действием соседнего атома С на данное ядро, то  $\Delta\chi_C = -12 \cdot 10^{-6}$  и, значит,  $\delta\sigma_v \cong -3 \cdot 10^{-6}$ . Итак,

$$\delta\sigma = \delta\sigma_A + \delta\sigma_v \cong -108 \cdot 10^{-6},$$

между тем как из опыта  $\delta\sigma = -100 \sim -120 \cdot 10^{-6}$ .

Приведенные примеры призваны дать наглядное представление о пути, которым мы следовали при расчетах данных табл. II. Расчеты эти, разумеется, являются чисто ориентиро-

вочными и ни в какой мере не претендуют на точность. Они показывают, однако, как нам кажется, что развитые здесь соображения позволяют в ряде случаев интерпретировать получаемые из опыта значения химических сдвигов ядерного резонанса для выявления деталей строения электронных облаков. Нельзя также забывать о том, что изучаемая магнетохимическим методом анизотропия электронных облаков играет иногда существенную роль в механизме ядерной спин-решеточной релаксации. Все это означает, что правильно поставленное магнетохимическое исследование диамагнитных восприимчивостей может служить полезным подспорьем в исследованиях ядерного резонанса.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Определение магнитной восприимчивости бутана, этана, метана и этилена путем экстраполяции экспериментальных данных в гомологических рядах

Имеющиеся в литературе численные значения восприимчивостей ряда газообразных веществ  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_4H_{10}$  и  $C_2H_4$  вызывают серьезные сомнения с теоретической точки зрения. С другой стороны, с чисто экспериментальной точки зрения измерения восприимчивости газов гораздо менее надежны, чем измерения, произведенные на жидкостях. Исходя из имеющихся надежных данных относительно членов гомологических рядов, исследованных в жидком состоянии, мы попытались определить молярные восприимчивости интересующих нас веществ методом экстраполяции. При этом мы руководствовались хорошо установленным фактом, что молярные восприимчивости не претерпевают изменения при переходах газ  $\rightleftharpoons$  жидкость в отсутствие явлений ассоциации.

Для определения методом экстраполяции восприимчивостей бутана и этана мы выбрали следующий ряд (см. рис. 36):

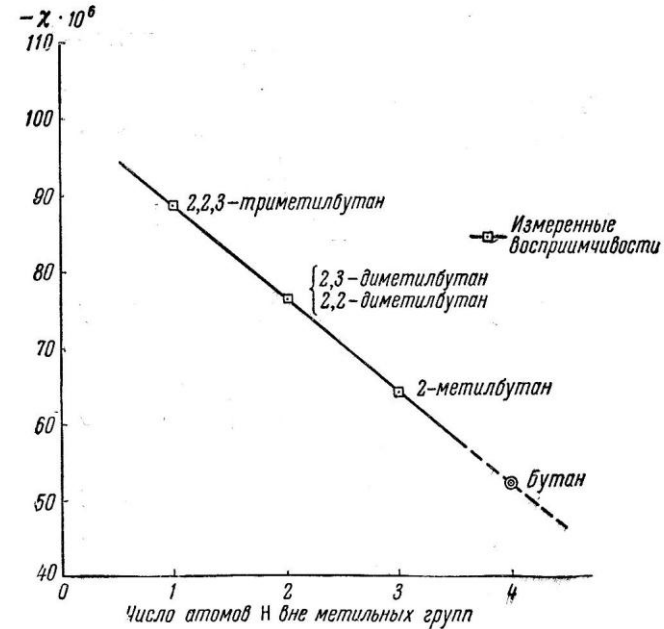
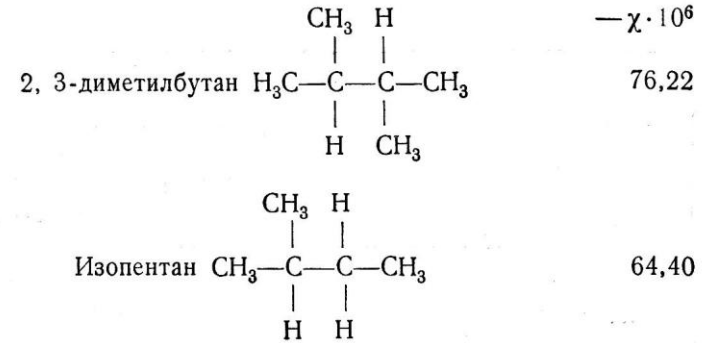
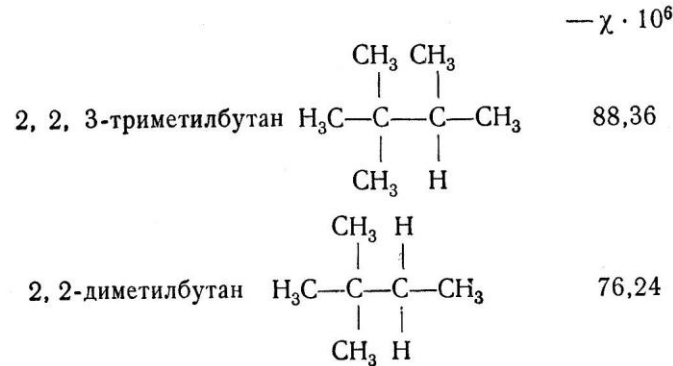


Рис. 36. Определение магнитной восприимчивости бутана путем экстраполяции опытных данных.

Таким образом, нами получены следующие значения восприимчивости (см. табл. I).

Таблица I

	$-\chi_{\text{экстр}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{измер}} \cdot 10^6$
Бутан	$52,5 \pm 1,0$	газ { $57,4$ [84] $50,3 \pm 0,8$ [121] жидк. { $50,0 \pm 0,8$ [121]

Для определения методом экстраполяции восприимчивостей этана и метана нами использовался следующий ряд (см. рис. 37):

	$-\chi \cdot 10^6$
Тетраметилметан (неопентан)	63,1
Изобутан	51,7
Пропан	39,6

Таким образом, для этана  $\text{C}_2\text{H}_6$

$$\chi_{\text{экстр}} = -27,5 \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$$

между тем как

$$\chi_{\text{измер}} (\text{газ}) = -27,3 \cdot 10^{-6} [84], (-26,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-6} [121].$$

Таким же образом нами получено для метана  $\text{CH}_4$   $\chi_{\text{экстр}} = -16 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$ , между тем как старые измерения газообразного метана [84] дали  $\chi_{\text{измер}} = -12,2 \cdot 10^{-6}$ , а новейшие измерения  $\chi_{\text{измер}} = -17,4 \pm 0,8 \cdot 10^{-6}$  [121].

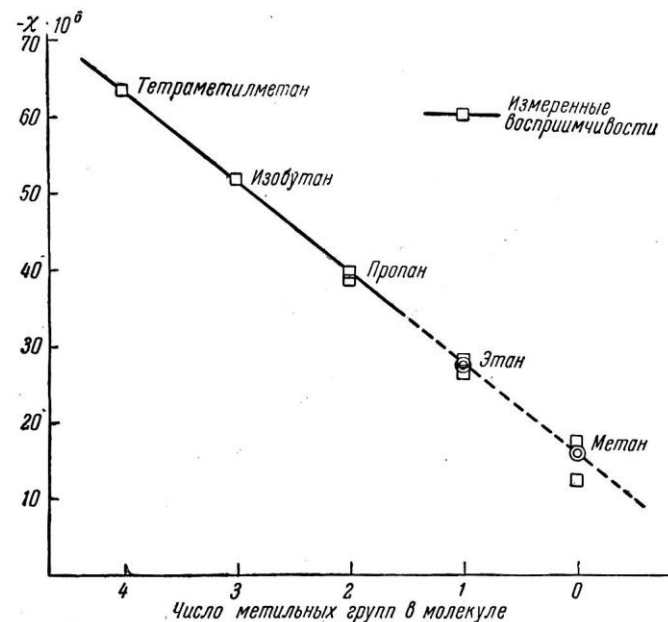


Рис. 37. Определение магнитной восприимчивости этана и метана путем экстраполяции опытных данных.

Для определения восприимчивости этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  методом экстраполяции мы воспользовались данными двух рядов:

I ряд	$-\chi \cdot 10^6$
Тетраметилэтилен . . . $\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$	65,9
2-метилбутен . . . . . $\text{C}_2\text{H}(\text{CH}_3)_3$	54,7
Бутен-2 (транс) . . . . . $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$	43,3
Пропен . . . . . $\text{C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)$	31,3

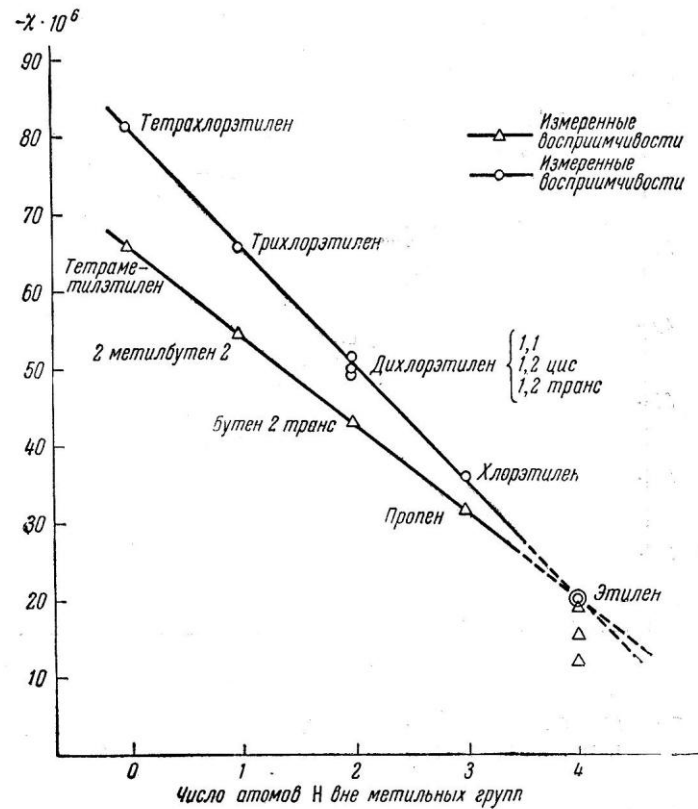


Рис. 38. Определение магнитной восприимчивости этилена путем экстраполяции опытных данных.

II ряд		$-\chi \cdot 10^6$
Тетрахлорэтилен . . . . .	$C_2Cl_4$	81,6
Трихлорэтилен . . . . .	$C_2Cl_3H$	65,8
1,1-дихлорэтилен . . . . .	$C_2H_2Cl_2$	49,2
1,2-дихлорэтилен (цис) . . . . .	$C_2H_2Cl_2$	51,0
1,2-дихлорэтилен (транс) . . . . .	$C_2H_2Cl_2$	49,8
Хлорэтилен . . . . .	$C_2H_3Cl$	35,1

Таким образом (рис. 38), нами получена для этилена  $C_2H_4$   $\chi_{экстр} = -20 \pm 1 \cdot 10^{-6}$ , между тем как из более старых литературных данных для газообразного этилена следует  $\chi_{измер} = -12,0 \cdot 10^{-6}$  [84] и  $-15,3 \cdot 10^{-6}$  [95], а из более новых  $-(18,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$  [121].

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Larmor, *Aether and matter*, Cambridge (1900).
2. W. Pauli, *Z. Phys.* **2**, 201 (1920).
3. J. H. Van-Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford (1932).
4. R. Gans, B. Mrowka, *Schriften d. Koenigsberger Gelehrt. Ges. N.-W. Kl.* **12**, 1 (1935/36).
5. J. Tillieu, *Ann. de Phys.* **2**, 471, 631 (1957).
6. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
7. C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 388, 1479 (1937).
8. D. P. Craig, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A200**, 272 (1949/50).
9. J. Baudet, J. Tillieu, J. Guy, *C. R.* **244**, 920 (1957).
10. L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **4**, 673 (1936).
11. F. London, *J. de Phys.* **8**, 397 (1937).
12. A. Pullman, B. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Paris (1952).
13. R. McWeeny, *Proc. Phys. Soc.* **64**, 261, 921 (1951); **65**, 839 (1952).
14. T. Itoh, K. Ohno, H. Yoshizumi, *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 102 (1955).
15. Т. К. Ребане, *Вестник ЛГУ, сер. физ. и хим.* № 10, 3, 11 (1957); № 16, 19 (1957); 22, 70 (1957); *ДАН СССР* **114**, № 1, 70 (1957).
16. Т. К. Ребане, *Строение вещества, сборник статей*, стр. 46, АН СССР (1960).
17. W. Weltner, *J. Chem. Phys.* **28**, 477 (1958).
18. G. C. Wick, *Z. Phys.* **85**, 25 (1933); *Nuovo Cimento* **10**, 118 (1933).
19. R. L. White, *Rev. Mod. Phys.* **27**, 3, 276 (1955).
20. R. G. Barnes, W. V. Smith, *Phys. Rev.* **93**, 95 (1954).
21. G. Henrichsen, *Wied. Ann.* **34**, 186 (1888).
22. P. Pascal, *Ann. chim. et phys.* **XIX**, 5 (1910); **XXV**, 289 (1912); **XXVIII**, 219 (1913). *Traité de chimie organique (Grignard) III* (1936).
23. P. Langevin, *J. de Phys.* **4**, 678 (1905).
24. P. Pascal, A. Pascault, J. Hoarau, *C. R.* **233**, 1078 (1951).
25. A. Pascault, N. Lumbroso, J. Hoarau, *Cahiers. phys.* № 43, 54 (1953).
26. A. Pascault, *Experientia* **X**, 41 (1954).
27. J. Hoarau, *Thèse*, Paris (1956).
28. H. Shiba, G. Hazato, *Bull. Chem. Soc. Japan* **22**, 92 (1949).
29. Л. Паулинг, *Природа химической связи*, Госхимиздат (1947).
30. J. G. Kirkwood, *Phys. Z.* **33**, 57 (1931).
31. Г. Г. Гельман, *Квантовая химия*, ОНТИ (1937).
32. G. W. Brindley, *Phys. Rev.* (2) **43**, 1030 (1933).
33. K. Fajans, *Z. Phys. Chem.* **B24**, 127 (1934).
34. Я. Г. Дорфман, *ДАН СССР* **119**, № 2, 305 (1958); *Журн. физ. хим.* **XXXIII**, № 6, 1299 (1959).
35. В. Клемм, *Магнетохимия*, Госхимиздат (1939).
36. N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950).
37. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **27**, 226 (1957).
38. J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A239**, 550 (1957).
39. И. В. Александров, *ДАН СССР* **119**, № 4, 1958; **121**, № 5, 823 (1958).
40. A. Lösche, *Kerninduktion*, Berlin (1957).
41. J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, *High-resolution nuclear magnetic resonance*, N. Y.—London—Toronto (1959).
42. P. T. Narasimhan, M. T. Rogers, *J. Phys. Chem.* **63**, 1388 (1959).
43. S. S. Bhatnagar, K. L. Karur, *J. Ind. Chem. Soc.* **9**, 347 (1932).
44. M. Rákos, *Českosl. časop. fys.* **9**, 4, 368 (1959).
45. Я. Г. Дорфман, *Магнитные свойства и строение вещества*, М., 1955; *Изв. АН СССР, сер. физ.* **XXI**, № 6, 817 (1957).
46. П. Селвуд, *Магнетохимия*, ИЛ (1958).
47. L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A114**, 181 (1927).
48. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **32**, 349 (1928); **36**, 57 (1930).
49. W. R. Angus, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A136**, 569 (1932).
50. Н. Н. Кристофель, *Труды Ин-та физ. астрон. АН Эст.ССР* (1958).
51. М. И. Петрашень, А. И. Иванова, Г. Вольф, *Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим.*, № 10, 29 (1956).
52. Grilhot, *C. R.* **226**, 496 (1948).
53. F. E. Hoare, *Proc. Roy. Soc.* **A88**, 147 (1934).
54. Flordal-Frivoi, *Ann. Physik* **23**, 425 (1935).
55. Kido, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* **21**, 869 (1932).
56. Courty *Thèse*, Paris (1935).
57. Hocart, *C. R.* **188**, 1151 (1929).
58. E. Kordes, *Z. Phys. Chem.* **B44**, 249, 327 (1939); **48**, 91 (1940).
59. G. W. Brindley, *Phil. Mag.* **11**, 786 (1931).
60. J. Tessman, A. Kahn, W. Shockley, *Phys. Rev.* **92**, 890 (1953).
61. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, *Химическая связь и строение молекул*, Госхимиздат (1946).
62. Bedwell, Spencer, Trew, *Trans. Farad. Soc.* **XLV**, № 315, 217 (1949).
63. Coulson, Valence, Oxford (1953).
64. А. Б. Нейдинг, И. А. Казарновский, *Журн. физ. хим.* **26**, 1167 (1952).
65. J. H. Van-Vleck, A. Franck, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **15**, 539 (1929).
66. E. E. Wittmer, *Phys. Rev.* **51**, 383 (1937).



67. J. Tillieu, J. Guy, C. R. **240**, 1402 (1955).
68. Цит. по Weltner'y [17].
69. J. Espe, Phys. Rev. **103**, 1254 (1956).
70. N. F. Ramsey, Molecular beams, Oxford (1956).
71. H. F. Hamerka, Z. Naturforsch. **14a**, № 7, 599 (1959).
72. T. Soné, Phil. Mag. **39**, 305 (1929).
73. G. G. Havens, Phys. Rev. **43**, 992 (1933).
74. P. Ehrlich, Z. anorg. Chem. **249**, 219 (1942).
75. K. Fajans, Z. Phys. Chem. **130**, 724 (1927).
76. J. R. Eshbach, M. W. P. Stranberg, Phys. Rev. **85**, 24 (1952).
77. W. E. Duncanson, C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **A62**, 37 (1944).
78. C. S. Lu, E. W. Hughes, P. A. Gignère, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1507 (1941).
79. S. C. Abrahams, R. L. Collin, W. N. Lipscomb, Acta cryst. **4**, 15 (1951).
80. E. Cartmell, G. W. A. Fowles, Valency and molecular structure, London (1956).
81. R. A. Buckingham, H. S. W. Massey, S. T. Tibbs, Proc. Roy. Soc. **A178**, 119 (1941).
82. C. A. Coulson, Proc. Phys. Soc. Lond. **54**, 51 (1942).
83. H. F. Hamerka, Mol. Phys. **1**, 203 (1958), **2**, 64 (1959).
84. F. Bitter, Phys. Rev. **33**, 389 (1929).
85. V. C. G. Trew, Trans. Farad. Soc. **49**, 366 (1935).
86. Broersma, J. Chem. Phys. **17**, 873 (1949).
87. М. Ф. Мамогенко, Сборник работ по физич. химии, Изд. АН СССР, 1946.
88. В. М. Татевский, Химическое строение углеводов, их закономерности и т. д., изд. МГУ (1953).
89. F. W. Gray, J. H. Cruikshank, Trans. Farad. Soc. **31**, 1491 (1935).
90. H. Francois, Thèse, Paris (1956).
91. S. S. Bhatnagar, N. G. Mitra, J. Ind. Chem. Soc. **13**, 329 (1936).
92. Mazerolles, Voigt, C. R. **240**, 2144 (1950).
93. I. Kadamtzefi, C. R. **226**, 407, 661 (1948).
94. Я. Г. Дорфман, ДАН СССР **125**, № 4, 765 (1959).
95. V. I. Vaidyanathan, Ind. Journ. Phys. **2**, 135 (1927/28).
96. V. I. Vaidyanathan, Phys. Rev. **30**, 512 (1927).
97. Р. И. Янус, Я. С. Шур, Nature **134**, 101 (1934).
98. R. I. Reber, G. F. Boeker, J. Chem. Phys. **15**, 508 (1947).
99. P. Paskal, F. Gallais, J. F. Labarrie, C. R. **252**, 18, 2644 (1961).
100. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955.
101. Я. С. Шур, Sow. Phys. **11**, 194 (1937); УФН **20**, 410 (1938).
102. B. Rosenblum, A. H. Nethercot, C. H. Townes, Phys. Rev. **109**, 2, 400 (1958).
103. W. E. Moffitt, Proc. Roy. Soc. Lond. **A199**, 487 (1949).
104. J. S. Broadley, J. M. Robertson, Nature **153**, 408 (1944).

105. Y. Matsunaga, Morita, J. Chem. Soc. Japan **31**, 5, 644 (1958).
106. K. S. Krishnan, Nature **130**, 313, 698 (1932); K. S. Krishnan, B. C. Guha, S. Banerjee, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **A231**, 235 (1933).
107. K. Lonsdale, K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. Lond. **A156**, 597 (1936); K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. Lond. **A159**, 149 (1937); **A171**, 541 (1939).
108. М. Н. Адамов, М. Г. Веселов, Т. К. Ребане, Изв. АН СССР, сер. физ. **XXII**, № 9, 1015 (1958).
109. N. Lumbroso-Bader, Thèse, Paris (1955).
110. K. S. Krishnan, S. Banerjee, Z. Krist. **91**, 173 (1935); **93**, 107 (1937).
111. F. E. Hoare, Proc. Roy. Soc. Lond. **A147**, 88 (1934).
112. W. K. Angus, Hollows, G. Stott, D. D. Khankolkar, G. T. W. Llewelyn, Trans. Farad. Soc. **55**, № 6, 890 (1959).
113. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955.
114. E. B. Wilson, Trans. Farad. Soc., Discussions, № 9, 108 (1950).
115. Я. Г. Дорфман, ЖЭТФ **35**, вып. 2 (8), 533 (1958).
116. A. Clow, J. M. C. Thompson, Trans. Farad. Soc. **33**, 894 (1937).
117. J. A. Krumhansl, H. Brooks, Bull. Amer. Phys. Soc. **1**, 117, F. 5 (1956).
118. G. Busch, H. J. Stocker, O. Vogt, Helvetica phys. acta **31**, 299 (1958).
119. G. Busch, R. Kern, Helvetica phys. acta (1959).
120. М. В. Волькенштейн, Л. А. Боровинский, ДАН СССР **85**, № 5, 977 (1952).
121. C. Barter, R. G. Meisenheimer, D. P. Stevenson, J. Phys. Chem. **64**, № 9 (1960).
122. G. W. Brindley, Phys. Rev. (2) **43**, 1030 (1933).
123. K. Fajans, Z. Phys. Chem. **B(24)**, (1934).
124. Я. Г. Дорфман, ДАН СССР **134**, № 4 (1960).
125. Tables de constantes et données numériques № 7. Constantes sélectionnées. Diamagnétisme et paramagnétisme par G. Foëx, Masson C-1e édit., Paris, 1957.
126. Handbook of Chemistry and Physics (37 edit.), Cleveland, Ohio, 1955—56.
127. С. С. Баданов, Структурная рефрактометрия, изд. МГУ, 1959.