

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ СИММ.-ТРИАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

*А. И. Флякельштейн и Е. Н. Бойцов*

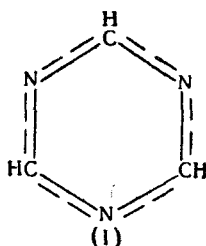
### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1496
2. Межатомные расстояния и кратность связей . . . . .	1497
3. Колебательные спектры . . . . .	1501
4. Электронные спектры . . . . .	1505

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из сенсационных научных достижений последних лет было давно ожидавшееся открытие свободного симметричного триазина. Оказалось, что это соединение впервые держал в руках Неф<sup>1</sup> еще в 1895 г., но, вследствие ошибки в определении молекулярного веса, он приписал этому веществу неправильную структурную формулу, считая его димером синильной кислоты. Более полувека эту точку зрения разделяли другие исследователи (см., например,<sup>2</sup>).

Только в 1953 г. Грундман и Кройцбергер<sup>3</sup> провели повторное определение молекулярного веса описанного Нефом продукта, который оказался, к их удивлению, тримером цианистой кислоты, а по молекулярному строению — симметричным триазином (I):



Интенсивное исследование физико-химических свойств симм.-триазина дало обширный, еще не вполне систематизированный материал, позволяющий составить довольно полное представление о его молекулярном строении, имеющем значительное теоретическое значение.

Не меньший интерес в теоретическом и практическом отношении представляют многие производные симм.-триазина. Так, меламина (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин), циануровая кислота (2,4,6-триокси-1,3,5-триазин), хлористый цианур (2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин) и некоторые другие приобрели определенное и непрерывно увеличивающееся значение в промышленности пластмасс, бумажной, лакокрасочной, фармацевтической и ряде других отраслей промышленности. Эти соединения, открытые на заре органической химии (меламин открыт Либихом<sup>4</sup> в 1831 г., циануровая кислота<sup>5</sup> в 1828 г.), являются в настоящее время предметом многотоннажного производства. Химические свойства производных симм.-триазина и связанные с ними технологи-









ческие проблемы подробно рассматриваются в ряде монографий и обзоров<sup>6,7</sup>.

Своеобразие молекулярного строения этих веществ делают их чрезвычайно интересными и с теоретической точки зрения. Эта сторона вопроса в цитированных обзорах почти не затронута.

В данном обзоре рассматривается молекулярное строение 1,3,5-триазина и его производных в связи с работами по определению межатомных расстояний и исследованию колебательных и электронных спектров.

ТАБЛИЦА 1

Система дополнительных условных обозначений дробных порядков химических связей (примеры)

Вид связи	Порядок связи	
	графическое обозначение	цифровое обозначение
Слабая связь	.....	$n = \frac{1}{\infty}$
Слабее одинарной		$n < 1$
Одинарная	—	$n = 1$
Сильнее одинарной	.....	$n > 1$
Порядок связи $1\frac{1}{3}$	==	$n = 1\frac{1}{3}$
Слабее, чем $1\frac{1}{3}$		$n < 1\frac{1}{3}$
Сильнее, чем $1\frac{1}{3}$		$n > 1\frac{1}{3}$
Полуторная связь	==	$n = 1\frac{1}{2}$
Слабее, чем $1\frac{1}{2}$		$n < 1\frac{1}{2}$
Сильнее, чем $1\frac{1}{2}$		$n > 1\frac{1}{2}$
Двойная связь	==	$n = 2$
Слабее двойной		$n < 2$
Сильнее двойной		$n > 2$
Тройная связь	≡	$n = 3$
Слабее тройной		$n < 3$

Поскольку почти все рассматриваемые соединения содержат дробные химические связи, классический способ графического изображения строения молекул оказывается не всегда достаточным. Поэтому мы будем пользоваться системой дополнительных условных обозначений, предложенной одним из авторов<sup>8</sup>. Эта система основана на использовании двух приемов: 1) разделение валентного штриха на число частей, равное знаменателю дробной части числа, выражающего кратность связи; 2) использование дуг для обозначения ослабления или усиления связи (в первом случае выпуклость направлена в сторону штриха, обозначающего  $\sigma$ -связь, во втором — в обратном направлении).

Наиболее часто встречающиеся случаи дробной кратности связей и их обозначения показаны в табл. 1.

Для обозначения частичных

положительных и отрицательных зарядов, а также частично-радикального состояния используются, как обычно, знаки +, — и  $\cdot$ . Слабые частичные заряды помещены в кружок, более сильные в скобки.

Подробное описание и примеры использования системы дополнительных условных обозначений опубликованы ранее<sup>8</sup>. Данный обзор дает дополнительные примеры целесообразности введения определенной системы дополнительных условных обозначений, позволяющих в одной структурной формуле отобразить детали строения молекул с сопряженными связями (как в случае  $\pi$ — $\pi$ , так и в случае  $n$ — $\pi$  сопряжения).

## 2. МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ И КРАТНОСТЬ СВЯЗЕЙ

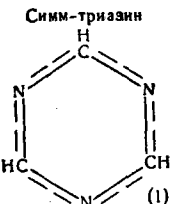
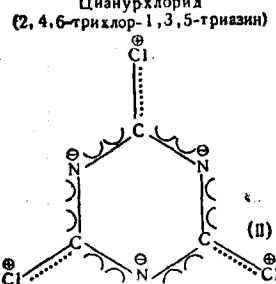
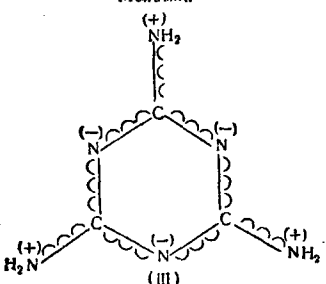
До настоящего времени имеется очень мало данных по межатомным расстояниям в симм.-триазине и его производных. Результаты отдельных исследователей часто различаются между собой на величину, пре-

вышающую ошибку опыта. В ряде случаев данные по межатомным расстояниям противоречат общетеоретическим представлениям. Необходимы новые, более надежные и точные данные.

В табл. 2 суммированы имеющиеся в литературе данные по межатомным расстояниям симм.-триазина и его производных. Наиболее надежны и однозначны данные по межатомным расстояниям в меламинах, хлористом циануре и циануровой кислоте; остальные данные требуют критического рассмотрения.

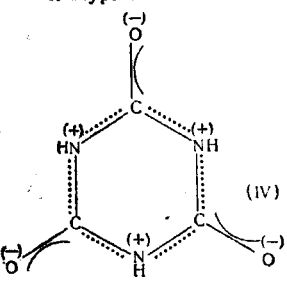
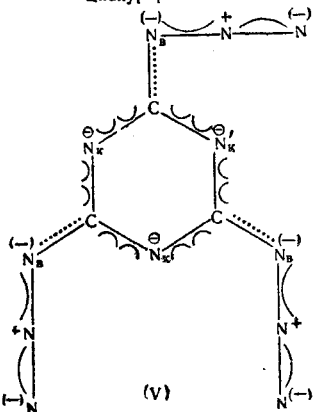
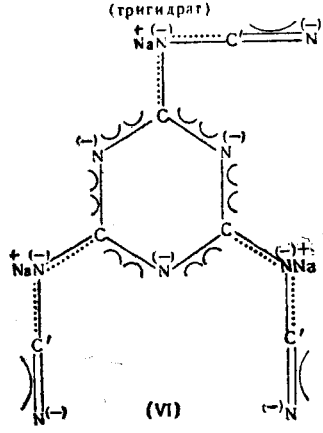
Межатомное расстояние C—N в свободном симм.-триазине (I) имеет важное теоретическое значение, являясь, единственным примером полуторной связи  $C_{sp^2}-N_{p^3}$ . Поэтому расхождение экспериментальных данных<sup>9</sup> и <sup>10</sup>, делающее необходимым выбор одного значения на основании других соображений, весьма досадно. Поскольку расстояния C—N в симм.-триазине не могут быть больше длины соответствующей связи в цианурхлориде (II) и должны быть значительно меньше расстояния C—N<sub>к</sub>\* в меламинах, следует признать более правдоподобными результаты рентгенографического измерения Уитли<sup>9</sup>. В работе<sup>17</sup> длина полуторной связи принята равной среднему значению 1,325 Å.

ТАБЛИЦА 2

Соединение	Длина связей, $\text{r. \AA}$	Порядок связей, $n$	Метод определения	Ссылки на литературу
Симм.-триазин  Цианурхлорид (2, 4, 6-трихлор-1, 3, 5-триазин) 	C—N <sub>к</sub> $1,319 \pm 0,005$ C—H 1,00  C—N <sub>к</sub> $1,338 \pm 0,001$	1,5	Рентгенографический	9
	C—N <sub>к</sub> $1,33 \pm 0,02$	1,43	Электроннографический	11
	C—N <sub>к</sub> $1,33 \pm 0,01$ C—N <sub>в</sub> $1,37 \pm 0,03$ C—N <sub>к</sub> 1,33—1,35 C—N <sub>в</sub> 1,35—1,36 N—H...N 3,00—3,10	1,35 1,25 1,35 1,30	То же	11
			Рентгенографический	22

\* Здесь и далее индекс «к» относится к кольцевому атому азота, «в» — внекольцевому.

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Соединение	Длина связей, $r$ , Å	Порядок связей, $n$	Метод определения	Ссылка на литературу
<p>Циануровая кислота</p>  <p>(IV)</p>	$C-N_K$ $1,36 \pm 0,06$ $C-O$ $1,28 \pm 0,06$ $N-H \dots 0,280$	$1,23 \pm 0,15$ $1,42 \pm 0,22$	Рентгенографический	15
<p>Циануртриазид</p>  <p>(V)</p>	$C-N_K$ $1,36 \pm 0,02$ $C-O$ $1,28 \pm 0,03$ $N-H \dots O$ $2,80$	$1,29 \pm 0,07$ $1,42 \pm 0,15$	То же	13
<p>Грицианмеламминат натрия (тригидрат)</p>  <p>(VI)</p>	$C-N_{B_2}$ $1,38$ $C-N_K^1$ $1,38$ $C-N_K$ $1,31$ $N_B \text{---} N^+ 1,26$ $N^+ \text{---} N$ $1,11$	$1,22$ $1,22$ $1,53$	» »	14
	$C-N_K$ $1,34-1,35$ $C-N_B$ $1,40$ $1,32$ $1,21$ $(1,34-1,35)^*$ $1,36-1,33$ $(1,32)$ $1,17$	$1,35-1,30$ $1,15$ $1,30$ $2,20$ $(1,35-1,30)$ $1,30-1,40$ $(1,30)$ $2,70$	» »	12
			Расчет по <sup>21</sup>	21

\* В скобках указаны принятые величины.

Расстояние  $C-Cl$  в цианурхлориде почти равно расстоянию  $C-Cl$  в хлорбензоле<sup>18</sup> ( $1,69 \pm 0,03$ ). Уменьшение расстояния  $C-Cl$  по сравнению с этим расстоянием в хлоралкилах<sup>19</sup> значительно больше, чем уменьшение длины, связанное с изменением валентного состояния атома углерода, которое в данном случае (переход от  $sp^3$  в  $sp^2$  состояние) оценивается<sup>20</sup> величиной порядка  $0,02\text{Å}$ . Остальную часть сокращения межатомного расстояния следует отнести за счет взаимодействия симм.

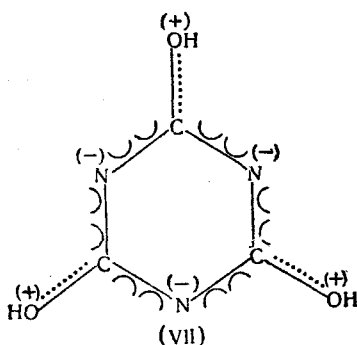
триазинового ядра с атомом хлора, как представлено в структурной формуле (II).

Длина связи C—N в цианурхлориде очень близка к полуторной. Порядок \* этой связи<sup>17</sup> близок к 1,43. Используя представление о равенстве 4 суммы кратностей связей атомов углерода<sup>17, 21</sup> можем оценить кратность связей C—Cl в цианурхлориде величиной, близкой к 1,15.

Некоторых объяснений требует написание положительных зарядов на атомах хлора. Физический смысл этих обозначений состоит в том, что они указывают на уменьшение отрицательного заряда на атоме хлора, возникающего вследствие электрической несимметричности связи C—Cl за счет взаимодействия  $\pi$ -электронов кольца с неподеленными электронными парами атома хлора.

Взаимодействие  $\pi$ -электронов триазинового кольца с электронами неподеленных пар атомов азота в молекуле меламина настолько сильно, что приводит к почти полному выравниванию длин и кратности связей C—N. Лишь небольшое различие в длинах связей и главным образом расположение атомов водорода позволяют считать, что в кристаллическом состоянии меламина находится в амино-форме. Описанные в литературе<sup>23</sup> способы получения имино-формы («изомеламина»), как показало исследование<sup>22</sup>, дают ту же самую амино-форму, как и при всех других способах получения меламина.

В строении циануровой кислоты обращает на себя внимание отсутствие сопряженных связей в кольце симм.-триазина и наличие трех карбонильных связей (оксо-форма). Непосредственно по межатомным расстояниям трудно судить, в какой степени строение циануровой кислоты близко к оксо-форме или окси-форме (VII), так как в обоих случаях наблюдаются промежуточные значения длин связей. Определение по изогибридным кривым кратности связей показывает, что наблюдаемые межатомные расстояния соответствуют формуле (IV), а не (VII). Таким образом, бензоеидное строение с  $\pi$ — $\pi$  сопряжением оказалось менее выгодным, чем структура с карбонильными связями. Это объясняется<sup>24</sup> тем, что карбонильная связь энергетически выгоднее кратных C—N связей, а потеря  $\pi$ — $\pi$  сопряжения в значительной степени компенсируется сильным  $n$ — $\pi$  сопряжением.



В данных по межатомным расстояниям циануртриазида (V), по-видимому, содержится ошибка: нет решительно никаких причин для того, чтобы расстояния C—N в кольце были бы различными. Наиболее вероятно среднее из приводимых<sup>14</sup> расстояний 1,34—1,35Å, что соответствует кратности связи 1,35—1,30.

\* Порядком, или точнее кратностью связи, мы будем называть число электронных пар, приходящихся на данную связь<sup>20</sup>.

Среди межатомных расстояний трицианмеламината натрия<sup>12</sup> вызывают сомнения расстояния  $C-N_b$  и  $C...N$  (табл. 2). Действительно, расчет сумм кратностей связей для кольцевых атомов углерода дает 3,65—3,85, а для нитрильных атомов углерода 3,50, вместо ожидавшихся 4. Если принять правильными межатомные расстояния в кольце и считать сумму кратностей связей, даваемых атомами углерода, равной

4, то легко можно найти порядки связей  $C-N$  и  $C \equiv N$ : 1,30—1,40

и 2,70 соответственно. Отсюда по изогибридным кривым получаем межатомные расстояния 1,36—1,33 и 1,17Å.

Общий вывод, который следует сделать из рассмотрения приведенных здесь данных, состоит в том, что наблюдаемые межатомные расстояния резко отличаются от длин «чистых» одинарных, двойных и тройных связей. Степень отличия можно характеризовать, определяя по изогибридной кривой кратность (порядок) рассматриваемой связи. В ряде случаев, используя положение о равенстве 4 суммы кратностей связей, даваемых атомам углерода, можно судить о правильности полученных данных или предсказать еще не измеренные межатомные расстояния.

Любопытно отметить также, что симм.-триазиновое кольцо, так же как и бензольное, может быть как донором, так и акцептором электронов.

### 3. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

В настоящее время накопился обширный материал по инфракрасным спектрам симм.-триазина и его производных. Однако имеющиеся данные по спектрам комбинационного рассеяния, вследствие экспериментальных трудностей, связанных с отсутствием подходящих растворителей и невозможностью получения стабильных жидкостей, ограничены симм.-триазином, циануровой кислотой и цианурхлоридом.

В табл. 3 показаны свойства колебаний для молекул симм.-триазина (симметрия  $D_{3h}$ ).

ТАБЛИЦА 3\*

Класс симметрии	Число колебаний	Симметрия колебаний				Свойства колебаний		Характер колебаний
		$\sigma_a$	$\sigma_x$	$\sigma_z$	$\sigma_y$	СКР**	ИКС***	
$A'_1$	3	s	s	s	s	p	ia	Плоские
$A''_1$	0	s	as	as	s	v	ia	Неплоские
$A'_2$	2	s	as	s	s	v	ia	Плоские
$A''_2$	2	s	s	as	as	v	$M_z$	Неплоские
$E'$	5	e	e	s	e	dp	$M_{\perp}$	Плоские
$E''$	2	e	e	as	e	dp	ia	Неплоские

\* В табл. 3 использованы обозначения из книги Кольрауша<sup>28</sup>.

\*\* Спектры комбинационного рассеяния.

\*\*\* Инфракрасные спектры.

Экспериментальные данные по инфракрасным спектрам и спектрам комбинационного рассеяния симм.-триазина и его дейтеропроизводных приведены в ряде работ<sup>26, 27, 28</sup>.

Отнесение частот проведено по результатам расчетов спектра, выполненных с использованием потенциальных функций Юри-Бредли<sup>29</sup> и валентно-силовой модели<sup>30</sup> (табл. 4), нумерация частот принята по<sup>31</sup>.

В спектре симм.-триазина, вследствие запрета, не наблюдаются две частоты класса  $A_2''$ ; одна частота  $E''$  не обнаружена из-за очень малой интенсивности; значения этих частот приведены в табл. 4 по данным расчета. К колебаниям симм.-триазинового кольца относятся частоты класса  $A_1'$  — 1132 и 992  $см^{-1}$ , класса  $E'$  — 1555, 1410 и 675 и класса

$A_2''$  — 735  $см^{-1}$ , которые являются характеристическими и проявляются в спектрах производных симм.-триазина<sup>28</sup>.

В табл. 5 прослежены значения частот этих колебаний в инфракрасных спектрах различных производных симм.-триазина, имеющих симметрию  $D_{3h}$ .

Как видно из табл. 5, все характеристические частоты устойчиво проявляются в спектрах самых разнообразных производных симм.-триазина. Частота  $A_2''$  понижается в грубом соответствии с повышением кратности связей C—N в кольце.

Особый интерес представляют исследования колебательного спектра циануровой кислоты (IV), которые позволили впервые однозначно решить длительный спор о ее молекулярном строении. Уже первое исследование спектров комбинационного рассеяния Каховекм и Кольрау-

Инфракрасный спектр (газ)		Спектр комб. расс. (жидкость)		Отнесение по <sup>29</sup>
легкий	тяжелый	легкий	тяжелый	
—	—	3042(10) $p$	2233	$\nu_1(A_1')$
—	—	1132(8) $p$	1077	$\nu_2(A_1')$
—	—	992(7) $p$	987	$\nu_3(A_1')$
—	—	1617,0 *	1586*	$\nu_4(A_2')$
—	—	1251 *	951*	$\nu_5(A_2')$
3056	2280	3042(10) $d$	2288	$\nu_6(E')$
1556	1530	1555(3) $d$	1523	$\nu_7(E')$
1410	1283	1410(2) $d$	1282	$\nu_8(E')$
1174	931	1176(2) $d$	935	$\nu_9(E')$
675	667	676(6) $d$	663	$\nu_{10}(E')$
737	577	—	—	$\nu_{11}(A_2'')$
830	861	—	—	$\nu_{12}(A_2'')$
—	—	1031*	846*	$\nu_{13}(E'')$
—	—	340(4) $d$	309	$\nu_{14}(E'')$

\* Результаты расчета.

шем<sup>32</sup> показало, что в твердом состоянии циануровая кислота существует не в окси-форме (VII), как думали многие<sup>33</sup>, а в оксо-форме (IV). В дальнейшем это заключение было подтверждено многочисленными<sup>15, 34–38</sup> исследованиями инфракрасных спектров. Основанием для такого заключения послужила интенсивная полоса поглощения  $\nu_{\max} \sim 1710$   $см^{-1}$ , явно относящаяся к характеристическому колебанию карбонильной группы.

Интересно отметить, что значение карбонильной частоты в циануровой кислоте заметно выше, чем в мочеvine<sup>39</sup> (1686  $см^{-1}$ ), хотя межатомное расстояние и, следовательно, кратность карбонильной связи в этих молекулах близки ( $r_{C=O}$  в мочеvine<sup>40</sup> 1,262 Å, в циануровой кисло-

ТАБЛИЦА 5

Соединение	Симметрия колебания				Ссылки на литературу
	$E'$	$E'$	$A_2''$	$E'$	
Симм.-триазин	1555	1410	735	675	26, 30
Симм.-триазин- $d_3$	1530	1284	667	577	30
3-Этил-симм.-триазин	1560	1410	775	—	26
3-Этил-симм.-триазин	1560	1387	785	—	26
Цианур-хлорид	1510	1268	735	705	—
3-Метокси-симм.-триазин	1565	1390	814	—	37
Меламин	1560	1434	813	730	46, 37
Меламин- $d_6$	1534	1211	810	—	46
Тринатриевая соль циануровой кислоты	1530	1410	828	—	41

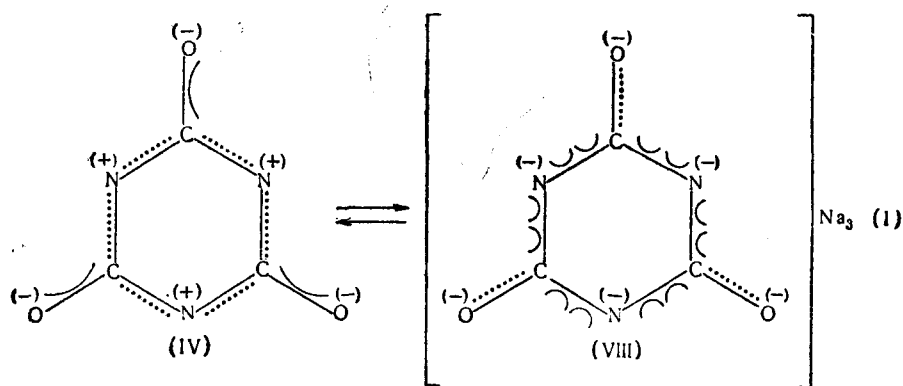
те <sup>14</sup> 1,28 Å). Возможной причиной этого может быть <sup>37</sup> напряжение в кольце или другие механические причины.

Попытка отнесения частот в колебательном спектре циануровой кислоты сделана Ньюменом и Бэдджером <sup>15</sup>. Однако их исследование нельзя считать полным и надежным, так как отнесение некоторых частот является сомнительным.

В области N—H колебаний в спектре циануровой кислоты наблюдается несколько полос поглощения, что, по-видимому, согласуется с представлениями о наличии нескольких типов водородных связей <sup>15, 41</sup>. Интенсивность и значения NH-частот зависят от способа приготовления образца (возоженный слой, паста с фторированным маслом, пластинка с KBr или NaCl). Пэджет и сотрудники <sup>38</sup> объяснили наблюдавшиеся изменения комплексобразованием с участием как аниона, так и катиона.

Исследования колебательных спектров циануровой кислоты в растворах, за исключением работы Ито <sup>42</sup> по спектрам комбинационного рассеяния, отсутствуют. Наблюдавшиеся изменения в спектрах циануровой кислоты в кислых и щелочных растворах автор объяснил таутомерными превращениями, хотя, как показывает исследование электронных спектров, образуются ионы таутсмерных форм. Частоты, приведенные Ито, плохо согласуются с данными по спектрам кристаллов.

При образовании соли циануровой кислоты происходит перераспределение электронной плотности <sup>41, 43, 44</sup>, сопровождающееся увеличением кратности связей C—N в кольце и уменьшением кратности связей C—O. Иными словами, строение солей соответствует иону окси-формы циануровой кислоты:



В соответствии со схемой (1) в спектре тринатриевой соли исчезает карбонильная полоса и появляются полосы поглощения, характерные для симм.-триазинового кольца, приведенные в табл. 5.

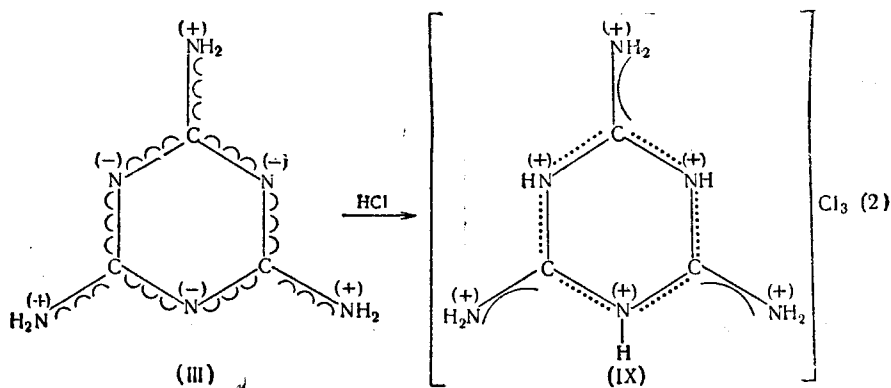
Наряду со спектрами солей, хорошо изучены инфракрасные спектры амидов циануровой кислоты и особенно подробно спектры триамида — меламина (1,3,5-триамино-1,3,5-триазина) <sup>34, 37, 45, 46</sup>.

В инфракрасном спектре меламина в области N—H-колебаний наблюдаются четыре полосы поглощения: две узкие полосы с большей частотой 3470 и 3425  $\text{см}^{-1}$  и две широкие полосы с меньшей частотой 3335 и 3120  $\text{см}^{-1}$ . Финкельштейн <sup>37</sup> отнес первые две полосы к антисимметричному и симметричному колебаниям  $\text{NH}_2$ -групп, включенных в слабую водородную связь, а вторую пару — к соответствующим колебаниям  $\text{NH}_2$ -групп, дающих сильную водородную связь. Такое отнесение объясняет значения частот и форму полос поглощения и согласуется с представлениями о наличии двух типов водородной связи у циануро-



вой кислоты. Джонс и Орвиль-Томас<sup>40</sup> дали другое отнесение частот: полосу 3470 они отнесли к антисимметричному колебанию  $\text{NH}_2$ -группы; полоса 3425  $\text{см}^{-1}$  осталась неотнесенной, полоса 3335  $\text{см}^{-1}$  отнесена к симметричному колебанию  $\text{NH}_2$ -группы, полоса 3120  $\text{см}^{-1}$  интерпретирована как составной тон (деформационное колебание  $\text{NH}_2$ —1640  $\text{см}^{-1}$  + валентное колебание  $\text{C—N}$  1540  $\text{см}^{-1}$ ). Против такого отнесения можно возразить: трудно объяснить разницу в полуширине между антисимметричным и симметричным колебаниями  $\text{NH}_2$ -групп, а интенсивность полосы 3120 слишком велика для составного тона. Хотя окончательное решение этого вопроса — дело будущего, следует отметить, что в обоих работах наблюдаемое поглощение связано с наличием  $\text{NH}_2$ -групп амино-формы меламина. Такое объяснение согласуется как с результатами определения межатомных расстояний, так и с исследованием остальной части колебательного спектра меламина, в которой легко выделить все характеристические полосы триазинового кольца (см. табл. 5).

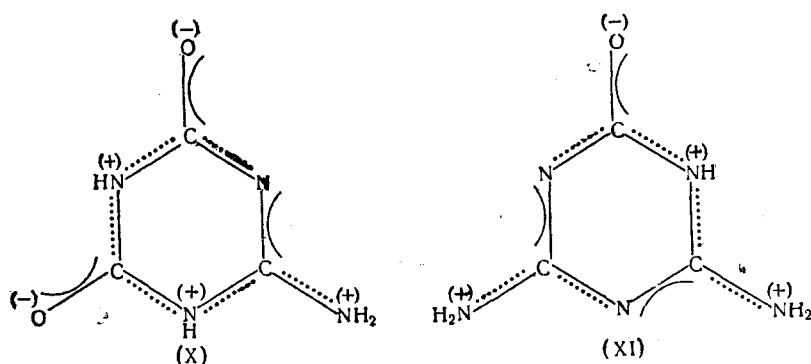
Исследование инфракрасных спектров<sup>43</sup> и, особенно, электронных спектров солей меламина показывает, что при солеобразовании происходит перераспределение электронной плотности таким образом, что кратность связей  $\text{C—N}_\kappa$  кольца уменьшается, а кратность внекольцевых связей  $\text{C—N}_\nu$  возрастает, как это представлено на схеме (2).



Таким образом, тригидрохлорид меламина можно рассматривать как соль имино-формы меламина.

Изучены также инфракрасные спектры других амидов циануровой кислоты — аммелида [2-амино-4,6-диокси-1,3,5-триазина (X)] и аммелина [2,4-диамино-6-окси-1,3,5-триазина (XI)]<sup>37, 47</sup> (см. стр. 1905). Наличие интенсивных полос в области 1700  $\text{см}^{-1}$  однозначно указывает на оксо-строение аммелида и аммелина в кристаллическом состоянии. Значение частот, относящихся к триазиновому кольцу, несколько понижается в ряду: меламина, аммелина, аммелида. Солеобразование идет по схеме (1) при образовании щелочных солей и по схеме (2) при образовании кислотных солей.

Из галоидозамещенных симм.-триазина наиболее полно изучены колебательные спектры моно-, ди- и трихлортриазинов<sup>26, 44, 45, 47, 48, 49</sup>. Во всех спектрах достаточно четко проявляются характеристические полосы поглощения симм.-триазинового кольца, показанные для случая трихлортриамина в табл. 5. Последовательное введение атомов хлора сильнее влияет на полосу около 1450  $\text{см}^{-1}$  и в меньшей степени на полосы 790 и 1560  $\text{см}^{-1}$ . Наблюдавшаяся в спектрах ди- и трихлорпроизводных полоса 847  $\text{см}^{-1}$  отнесена к колебанию с участием атомов хлора.



Из других производных симм.-триазина изучены спектры триметокситриазина<sup>37, 44</sup>, замещенных меламинов<sup>45</sup> и метоксизамещенные симм.-триазина<sup>47</sup>.

Результаты исследования колебательных спектров производных симм.-триазина хорошо согласуются с данными по строению молекул, полученными из определения межатомных расстояний. Особенно ценны результаты исследования строения циануровой кислоты, ее амидов и солей, позволившие впервые установить строение этих молекул.

#### 4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Исследование ультрафиолетовых спектров поглощения производных симм.-триазина началось более полувека назад работами Хартли<sup>50</sup>, который впервые получил спектр циануровой кислоты в водном растворе.

Попытки теоретического расчета энергии сопряжения<sup>51</sup> и электронных спектров<sup>52, 53, 54</sup> симм.-триазина были предприняты задолго до того, как Грундман и Кройцбергер идентифицировали это соединение. Разумеется, такие расчеты, вследствие несовершенства теории и недостатка экспериментального материала, не смогли дать сколько-нибудь точного предсказания электронного спектра триазина. Лишь дальнейшее усовершенствование теоретического аппарата позволило подойти к расчету электронного спектра симм.-триазина (табл. 6).

Как видно из табл. 6, происхождение первой полосы поглощения не вполне ясно. Ряд авторов относят ее к триплетному  $n \rightarrow \pi^*$  ( $^1A_1' \rightarrow ^3A_1'$ ) электронному переходу, в то время как другие к  $n \rightarrow \pi^*$ , ( $^1A_1' \rightarrow ^1A_2'$ ) переходу. Последнее отнесение удовлетворяет аналогии<sup>60</sup> со спектром бензола, в котором единственная полоса поглощения в ближайшей ультрафиолетовой области относится<sup>61</sup> к электронно-колебательному переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $^1A_{1u} \rightarrow B_{2u}$ ).

Наиболее подробное рассмотрение вопроса об отнесении электронных переходов, проведенное Бриненом и Гудманом<sup>62</sup> показало, что энергии  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов должны быть близки и, вероятно, составляют одну полосу поглощения.

Экспериментальное исследование<sup>63</sup> показало, что электронный спектр симм.-триазина в ближайшей ультрафиолетовой области состо-

ТАБЛИЦА 6

Нижний возбужденный уровень	Ссылки на литературу	
	симметрия	$\lambda$ , мμ*
$A_1''$	256	54
$^3A_1'$	292	55
$^1A_2'$	234	56
$^1A_2'$	229	57
—	315	58
$^3A_1'$	337	59
Данные эксперимента:		
начало полосы	320	
максимум полосы	272	

\* В целях единообразия и наглядности величины, приведенные в этой графе, пересчитаны нами с eV в мμ.

ит из двух полос. Первая из них имеет четкий максимум при 272  $m\mu$ , вторая расположена на границе чувствительности кварцевых спектрофотометров (200—230  $m\mu$ ) и в другой работе<sup>64</sup> не обнаружена. То же самое относится к работе Паолони<sup>65</sup>, обнаружившему вторую коротковолновую полосу в спектре триметил-симм.-триазина, которая отсутствует в спектрах других алкил-триазинов<sup>66, 67</sup>.

Таким образом, в спектрах симм.-триазина и его производных надежно установленной может считаться лишь одна полоса; вторая коротковолновая полоса нуждается в более тщательном исследовании.

ТАБЛИЦА 7

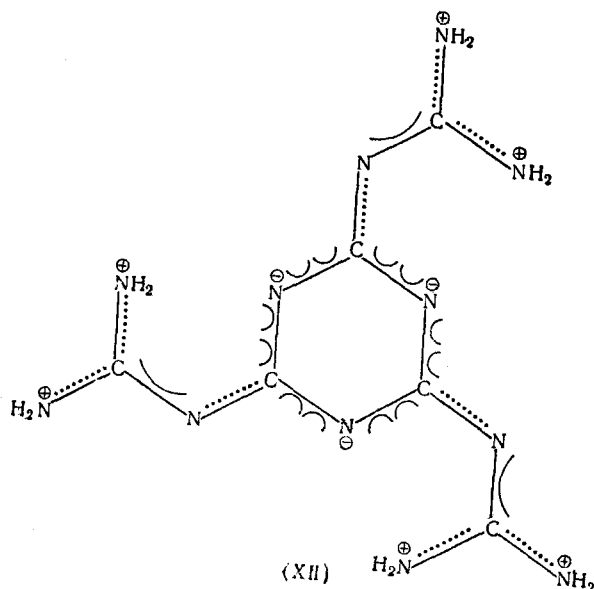
Соединение	I полоса		II полоса		III полоса		Растворитель	Ссылка на литературу
	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$		
Симм.-триазин	267	768	221	213	—	—	метанол	63
	268	791	221	137	—	—	ацетонитрил	63
	272	881	222	143	—	—	циклогексан	63
	272	890	—	—	—	—	изоктан	64
	292	—	—	—	—	—	—	55
Расчетные данные	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
Симм.-триметил-триазин	248	692	227	554	—	—	вода	65
	256	795	227	476	—	—	метанол	65
	256	795	—	—	—	—	метанол	66
	264	701	227	289	—	—	циклогексан	65
Симм.-триэтилтриазин	253	696	—	—	—	—	метанол	66
Симм.-трибутил-триазин	259	690	—	—	—	—	метанол	66
Симм.-трихлор-триазин	255	680	—	—	—	—	метанол	54
	256*	600	—	—	196,5	450000	вода	68
Симм.-триметокси-триазин	258	521	—	—	187	42 000	вода	64
Симм.-три-(метилол-амино)-триазин	250	Слабая	—	—	213	50 000	вода	54
Симм.-три-(диметилол-амино)-триазин	250	Слабая	—	—	213	50 000	вода	54
Меламин	236	Слабая	—	—	208	51 000	вода	68, 69, 70, 71,
Три-(диметиламино)-триазин	232	Слабая	—	—	208	56 000	вода	54
Три-(диэтиламино)-триазин	230	Слабая	—	—	210	55000	вода	68
Циануровая кислота	Отсутствует		Отсутствует		<170	—	вода	68

В табл. 7 сопоставлены данные по поглощению тризамещенных производных триазина с симметрией  $D_{3h}$ . Обращает на себя внимание закономерное смещение I полосы в коротковолновую область с одновременным уменьшением ее интенсивности, в грубом соответствии с уменьшением кратности связей C—N в кольце (см. табл. 2). Уже в спектре меламинна эта полоса представлена чуть заметным «плечом» на фоне интенсивной III полосы. Существование такого поглощения можно также объяснить присутствием ионной формы. В спектре циануровой кислоты, где кратность связей в кольце минимальна, I полоса отсутству-

ет. Такой характер I полосы подтверждает ее отнесение к  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу ( $^1A'_1 \rightarrow ^1A_2^1$ ). К такому же заключению пришли Дьюар и Паолони<sup>71</sup>, предпринявшие первую попытку квантово-механического расчета меламина.

Наличие II полосы поглощения в спектрах поглощения производных симм.-триазина, как указывалось выше, нуждается в проверке и уточнении. Поэтому в настоящее время нет смысла ее подробно рассматривать. Мало что можно сказать и относительно наиболее интенсивной III полосы, поскольку экспериментальные данные по этой полосе отсутствуют для таких принципиально важных соединений, как симм.-триазин и его алкилпроизводные.

В случае сопряжения симм.-триазинового кольца с двойными связями C—N, единственным примером которого является тригуанилмеламин (XII), в спектре поглощения появляется очень интенсивная полоса поглощения<sup>72</sup> с  $\lambda_{\text{макс}}$  261 ммк и  $\epsilon_{\text{макс}}$  ~64 000.



Тригуанилмеламин не только обладает большим числом взаимодействующих  $\pi$ -электронов по сравнению с симм.-триазином, но и отличается симметрией, которая в зависимости от ориентации может меняться от  $C_{3h}$  до  $C_s$ . По-видимому, целесообразно рассматривать тригуанилмеламин как самостоятельный хромофор, так как здесь действуют другие правила отбора и другой характер электронных переходов.

То же самое относится к спектрам поглощения ароматических<sup>73–76</sup> и нафтоновых<sup>77</sup> производных симм.-триазина, имеющих иной характер спектра, чем производные исходного триазина.

Большое влияние изменений формы электронного облака на характер электронного спектра может быть показано на примерах моно- и дизамещенных симм.-триазина<sup>54</sup> (табл. 8).

В табл. 8 приведены данные по аминозамещенным триазином, где амино-группы очень сильно взаимодействуют с кольцом симм.-триазина. Хотя резкие отличия, возникающие в спектрах при последовательном замещении водородных атомов триазина амино-группами, видны в табл. 8 совершенно отчетливо, отсутствие данных по поглощению в вакуумной ультрафиолетовой области не позволяет составить полную картину влияния амино-групп.

Значительно более полные данные имеются по спектрам поглощения циануровой кислоты и ее амидов: аммелина (XI), аммелида (X) и меламина (III) (табл. 9). Изменения, происходящие в спектрах поглощения этих соединений в кислых и щелочных средах, ряд авторов<sup>69, 70, 78, 79</sup> ранее связывали с таутомерными превращениями лактам-лактимного типа. Однако в более поздних работах<sup>81, 82</sup> было показано, что одновременно происходит ионизация, так что конечным результатом процесса является ион соответствующей таутомерной формы.

ТАБЛИЦА 8

Соединение	I полоса		II полоса		III полоса	
	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
2-Амино-1,3,5-триазин	261	1960	220	16230	215	25 000
2-Амино-4,6-дихлор-1,3,5-триазин	260	1990	224	15250	215	20 000
2,4-Диамино-1,3,5-триазин	259	3620	Отсутствует		205	34 500
2,4-Диамино-6-метил-1,3,5-триазин	255	3435	Отсутствует		205	35 000
2,4,6-Триамино-1,3,5-триазин	236	Слабая	Отсутствует		208	51 000

В табл. 9 приведены схемы молекулярного строения рассматриваемых молекул или ионов без указания зарядов и внешних атомов. По диагонали табл. 9 в жирно очерченных квадратах приведены данные по спектрам поглощения нейтральных молекул, строение которых надежно установлено методом инфракрасных спектров<sup>37, 43</sup>. Горизонтальные строки таблицы соответствуют последовательному замещению амино-групп окси-группами (движение слева направо). Вертикальные столбцы соответствуют последовательному увеличению положительных зарядов в катионах или соответственное уменьшение отрицательных зарядов в анионах (движение сверху вниз).

Рассматривая данные, приведенные в табл. 9, легко установить ясно выраженную близость спектров ионов и молекул по всему горизонтальному ряду, что свидетельствует о сходстве молекулярного строения, выражаемого общей для всего ряда схемой.

Отсюда видно, что образование положительных ионов сопровождается выходом одной двойной связи из кольца, а образование отрицательных ионов, наоборот, вводит двойную связь в кольцо. Таким образом, по строению нейтральной молекулы легко установить строение соответствующего иона.

Из табл. 9 следует также, что характер поглощения amino- и окси-производных симм.-триазина определяется только распределением электронного облака триазинового кольца. Наличие зарядов и различия во внешних функциональных группах несколько искажают форму кривой поглощения, однако общий характер спектра остается неизменным.

Вероятно, близость спектров поглощения можно проследить и на примерах некоторых других производных симм.-триазина. Например, бросается в глаза аналогия между спектрами моноаминозамещенных симм.-триазинов (табл. 8) и вторым рядом табл. 9. Здесь, при том же общем характере спектров (три максимума), различие состоит лишь в сдвиге длин волн максимумов поглощения.

Наряду с электронными спектрами поглощения в последнее время все большее внимание уделяется исследованиям люминесценции симм.-триазина<sup>83, 84</sup> и его производных<sup>85</sup>. Несомненно, дальнейшее развитие исследований в этой области, так же как и по другим видам электронных спектров, обещает дать много новых данных для суждения о деталях электронного строения этих молекул.

ТАБЛИЦА 9

Схема молекулы	Симметрия	Полосы	2,4-Триамино-симм.-триазин (меламин)		2,4-Диамино-6-окси-симм.-триазин (аммелин)		2-Амино-4,6-диокси-симм.-триазин (аммелид)		2,4,6-триокси-симм.-триазин циануровая кислота	
			$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
	$D_{3h}$	I	236	Очень мал	230	4700	230	7300	228	7500
		III	206	47 200	—	—	—	—	—	—
	$C_s, C_{2v}$	I	236	10 100	228	7500	226	8500	222	7500
		II	210	35 000	202	22 000	198	21 000	198	16 000
		III	190	4000	170	40 000	185	—	—	—
	$C_s$	I	230	22 000	230	19 800	220	12 500	215	10 500
		III	—	—	196	45 000	180	38 000	182	35 300
	$D_{3h}$	III								

Слабое поглощение без максимумов до  $\lambda < 170 \text{ мк}$

\* \* \*

Если вопросы молекулярного строения симм.-триазина и его производных, в частности важнейших из них amino- и оксипроизводных, в настоящее время решены в смысле установления взаимного расположения атомов, то вопросы, связанные с характером и свойствами образующихся связей остаются в значительной степени открытыми. В настоящее время идет быстрый процесс накопления необходимых данных для решения и этих вопросов. Этот процесс, в отношении спектральных исследований, ускоряется их большим практическим значением. Так, УФ и ИК-спектры уже длительное время используются для аналитических целей<sup>80, 86-90</sup>, непосредственно для решения чисто технологических задач, а также для изучения различных физико-химических свойств (например, — констант ионизации, термодинамических функций). Процесс накопления новых данных связан главным образом с расширением круга изучаемых веществ. Однако для развития теоретических исследований более важны прецезионные исследования ограниченного числа наиболее простых по структуре соединений. Для простейшего представителя рассмотренного класса соединений, свободного симм.-триазина, необходимо прецезионное исследование УФ-спектров, в том числе вакуумного участка, изучение микроволновых спектров с целью точного определения межатомных расстояний.

Накопление и углубление экспериментальных данных несомненно потребует развития теоретических методов и представлений, для которых симм.-триазин приобретает почти такое же важное значение, которое в свое время имел бензол. Появляющиеся в настоящее время теоретические работы по расчету симм.-триазина — первые шаги в создании современной теории строения молекул. Все усилия в изучении строения производных симм.-триазина оправдываются их большим значением в современной технике, обещая дать многое в понимании причин тех особенностей, которые они придают пластмассам (негорючесть, термостойкость, стабильность и т. п.) и возможность в нужном интервале комбинировать эти свойства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. V. Nef, *Ann.*, **287**, 377 (1895).
2. L. E. Hinkel, G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2813.
3. Ch. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 632 (1954).
4. J. Liebig, *Ann.*, **10**, 10 (1834).
5. K. Scrullas, *Ann. Phys.*, **14**, 450 (1828).
6. B. Bann, S. A. Miller, *Chem. Rev.*, **58**, 131 (1958).
7. E. M. Smolin, L. Rapoport, *S-triazines and derivatives*, N. Y., Interscience, 1959.
8. А. И. Финкельштейн, *ЖФХ*, **31**, 1659 (1957).
9. P. J. Wheatley, *Acta Cryst.*, **8**, 224 (1955).
10. J. E. Lancaster, B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.*, **34**, 1016 (1956).
11. Y. Akimoto, *J. Chem. Phys.*, **28**, 1 (1955).
12. J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1194 (1938).
13. E. H. Wiebenga, N. F. Moermann, *Ztschr. Krist.*, **99**, 217 (1938).
14. E. Knaggs, *Proc. Roy. Soc.*, **50A**, 576 (1935).
15. R. Newman, R. M. Badger, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3545 (1952).
16. E. W. Hughes, *J. Chem. Phys.*, **3**, 1 (1935).
17. А. И. Финкельштейн, *ЖФХ*, **34**, 2751 (1961).
18. Д. Уэланд, Теория резонанса, ИЛ, Москва, 1948.
19. В. М. Татевский, *ДАН*, **101**, 901 (1955).
20. А. И. Финкельштейн, *ЖФХ*, **32**, 1817 (1958).
21. А. И. Финкельштейн, Труды по химии и хим. технологии, 1961, вып. 4, 714.
22. E. W. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1737 (1941).
23. A. Krall, *Proc. Chem. Soc.*, **29**, 377 (1913).
24. Ю. Н. Шейнкер, Докторская диссертация, ВНИХФИ, Москва, 1960.
25. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, Москва, 1952.
26. J. Goubeau, E. L. Jahn, A. Kreutzberger, Ch. Grundmann, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1078 (1954).
27. R. F. Stamm, J. E. Lancaster, *Chem. Phys.*, **22**, 1280 (1954).
28. J. E. Langaster, N. B. Calthup, Там же, **22**, 1145 (1954).

29. S. Califano, B. Crowford, *Spectrochem. Acta*, **16**, 900 (1960).
30. J. E. Lancaster, R. F. Stamm, N. B. Colthup, *Spectrochem. Acta*, **17**, 155 (1961).
31. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, Москва, 1949.
32. L. Kahovec, K. W. F. Kohrausch, *Ztschr. Phys. Chem.*, **194**, 188 (1944).
33. H. Biltz, *Ber.*, **72**, 807 (1939).
34. A. Roosens, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **59**, 377 (1950).
35. A. Ur-Rahman, *Bec. trav. Chem. Pays — Bas*, **75**, 164 (1956).
36. Ю. Н. Шейнкер, Ю. И. Померанцев, *ЖФХ*, **30**, 79 (1956).
37. А. И. Финкельштейн, *Опт. и спектроск.*, **5**, 264 (1958).
38. W. M. Padgett, J. M. Talbert, W. F. Hamner, *J. Chem. Phys.*, **26**, 959 (1957).
39. Ямагути, Нихон кагаку дзасси, **78**, 1319 (1957).
40. P. Vaughen, J. Donohue, *Acta Cryst.*, **5**, 530 (1952).
41. С. Б. Богомолов, Кандидатская диссертация, НИХФИ Москва, 1952.
42. M. Ito, *Bul. Chem. Japan*, **59**, 339 (1953).
43. Е. Н. Бойцов, А. И. Финкельштейн, *Опт. и спектроск.*, **7**, 482 (1959).
44. Ю. Н. Шейнкер, Ю. И. Померанцев, *ЖФХ*, **33**, 1819 (1959).
45. W. M. Padgett, W. F. Hamner, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 803 (1958).
46. W. J. Jones, W. J. Orwill-Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 203 (1959).
47. N. K. Reimschuessel, N. T. Mc. Devitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3756 (1961).
48. J. C. Lorquet, *Bull. Soc. roy. soc. Liege*, **29**, 298 (1960).
49. W. A. Hechele, H. A. Oey, J. M. Talbert, *Spectrochem. Acta*, **17**, 600 (1961).
50. A. Hartly, *Proc. Roy. Soc.*, **41**, 48 (1895).
51. L. Pauling, J. H. Sturdivant, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **23**, 615 (1937).
52. A. Maccoll, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 670.
53. F. Halverson, R. G. Hirt, *J. Chem. Phys.*, **19**, 711 (1951).
54. R. C. Hirt, D. J. Sally, Там же, **21**, 1181 (1953).
55. P. Pariser, R. G. Parr, Там же, **21**, 767 (1953).
56. G. E. Peacock, *Nature*, **179**, 684 (1957).
57. K. Nishimoto, N. Mataga, *Ztschr. Phys. Chem. N. F.*, **12**, 335 (1957).
58. L. Goodman, R. G. Harrel, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1131 (1959).
59. N. Mataga, K. Nishimoto, *Ztschr. Phys. Chem. N. F.*, **13**, 140 (1957).
60. V. Zanker, Там же, **2**, 82 (1954).
61. В. Л. Броуде, *Усп. физ. наук*, **74**, 577 (1961).
62. F. S. Brinen, L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **31**, 482 (1959).
63. R. C. Hirt, F. Halverson, K. G. Schmidt, Там же, **22**, 148 (1954).
64. Ch. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5646 (1954).
65. L. Paoloni, *Gaz. Chem. Ital.*, **84**, 742 (1954).
66. T. L. Carins, A. W. Larchar, B. C. Mekusic, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5633 (1952).
67. G. W. Costa, R. C. Hirt, D. C. J. Sally, *J. Chem. Phys.*, **18**, 434 (1950).
68. А. И. Финкельштейн, Е. Н. Бойцов, В. А. Петухов, *Опт. и спектр.*, **13**, 274 (1962).
69. J. K. Dixon, N. T. Woodbery, G. W. Costa, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 599 (1947).
70. J. M. Klotz, T. Askounis, Там же, **69**, 801 (1947).
71. M. J. S. Dewar, L. Paoloni, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 261 (1957).
72. R. C. Hirt, F. Halverson, F. T. King, *Spectrochem. Acta*, **17**, 962 (1959).
73. C. C. Overberger, S. L. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1855 (1954).
74. F. C. Nachod, E. A. Steck, Там же, **70**, 2818 (1948).
75. F. Kurzer, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4154.
76. M. Simonetta, *Nuovo cimento*, **4**, 1364 (1956).
77. M. Simonetta, C. Favieni, V. Pierogoli, Там же, **5**, 1814 (1957).
78. F. Agalligis, H. Fromherz, A. Hartmann, *Ztschr. Phys. Chem.*, **71**, 1392 (1938).
79. А. И. Финкельштейн, В. И. Заграничный, *ЖФХ*, **29**, 1937 (1955).
80. Н. И. Малкина, А. И. Финкельштейн, *ЖФХ*, **32**, 981 (1958).
81. Е. Н. Бойцов, А. И. Финкельштейн, *Опт. и спектроск.*, **9**, 51 (1960).
82. R. C. Hirt, R. G. Schmitt, *Spectrochem. Acta*, **12**, 127 (1958).
83. J. P. Paris, R. C. Hirt, R. G. Schmitt, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1851 (1961).
84. Ecuga, Камо, Oga, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **56**, 161 (1953).
85. R. C. Hirt, F. T. King, R. G. Schmitt, *Analyt. Chem.*, **26**, 127 (1954).
86. G. Torazza-Zerbi, *Chimica industria*, **36**, 889 (1954).
87. R. C. Hirt, F. T. King, R. G. Schmitt, *Analyt. Chem.*, **26**, 1273 (1954).
88. C. D. Miller, O. D. Shreve, *Analyt. Chem.*, **28**, 2004 (1956).
89. H. Kinoshita, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **23**, 1 (1953).
90. Е. Н. Бойцов, А. И. Финкельштейн, *Ж. анал. химии*, **17**, 748 (1961).

Гос. научно-исследовательский и проектный  
ин-т азотной промышленности и продуктов  
органического синтеза,  
Дзержинский филиал