

УДК 543.42.062

**СПЕКТРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ДАЛЕКОЙ И
ВАКУУМНОЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТЯХ****О. В. Агашкин и А. Е. Люц****ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Введение	1042
2. Хромофоры в вакуумной ультрафиолетовой области	1043
3. Спектры насыщенных углеводов	1045
4. Углеводы, содержащие двойные и тройные связи	1046
5. Насыщенные соединения, содержащие азот, кислород и галоиды	1050
6. Сложные хромофоры	1057
7. Применение спектров поглощения в далекой и вакуумной УФ областях для анализа состава и структуры веществ	1061

1. Введение

Изучая поглощение и в видимой, и в ультрафиолетовой, и в шумановской областях спектра мы наблюдаем один и тот же процесс: переход электронов на более высокие энергетические уровни под действием света. Однако исторически получалось так, что противоестественное деление электронных спектров по длинам волн все-таки существует. В свое время только видимая область была доступна наблюдению. Позднее, благодаря кварцу и фотоэлементу, мы смогли ознакомиться с УФ областью. И, наконец, использование дифракционной техники, а также оптики из LiF и CaF₂ открыло доступ в вакуумную ультрафиолетовую область. Последнее свершилось сравнительно недавно, и технические трудности до сих пор, по крайней мере морально, ограничивают применение спектров в вакуумной области к решению задач о структуре многоатомных молекул. Существуют, по меньшей мере, два моральных фактора, препятствующих освоению вакуумной области химиками. Первый состоит в том, что распространено мнение о чрезмерной сложности и недоступности необходимой техники. Второй, по-видимому, более существенный, связан с тем, что мы много знаем о происхождении полос поглощения, расположенных в ближней ультрафиолетовой и в видимой областях, но очень мало знаем о природе полос в шумановской области. Поэтому часто возникающее желание заглянуть за пограничные 220 *mμ* гасится голосом здравого смысла: что мы узнаем о молекуле, если все-таки проберемся в коротковолновую область? Никаких корреляций между положением и интенсивностью полос, с одной стороны, и структурой, с другой, для этой области нет. Практически нет даже систематизации таких спектров, поскольку ничтожно количество самих спектров.

В настоящей статье авторы поставили своей целью дать сводку основных результатов, достигнутых в области применения спектров поглощения в далекой и вакуумной УФ областях к решению задач о молекулярной структуре. Мы надеемся создать впечатление, что вакуумная область не является совершенной пустыней для химика, что полученные новые спектры могут быть привязаны к уже имеющимся в значительном

количестве и, наконец, что техника их регистрации достигла уже уровня, близкого к технике регистрации в ближней УФ и ИК областях, а следовательно, пришло время эксплуатировать эту область спектра наравне с другими.

Электронные спектры в вакуумной УФ области не представляют собой обособленной области с точки зрения теории. Для понимания их и практического использования необходимы знания основ спектроскопии и квантовой химии. В настоящее время имеется достаточное количество руководств по этим дисциплинам, которые учитывают самые разнообразные уровни подготовки. Читатель, желающий ознакомиться с этими основами, может воспользоваться книгой Барроу¹. Более основательное знакомство с предметом даст комбинация книг^{2, 3, 4}. Читателя, пришедшего к спектроскопии от химии, пожалуй, больше всего удовлетворят книги Джафэ и Орчина⁵ и Мюрреля⁶.

Тот минимум знаний, который необходим в связи с чтением настоящей статьи, состоит в следующем. Нужно представлять себе, как выглядит полный энергетический спектр молекулы, каковы свойства обуславливающих этот спектр состояний, какие переходы между ними возможны и с чем связана различная интенсивность наблюдаемых полос. Важно представлять себе также происхождение тонкой структуры электронных полос и уметь извлекать из нее сведения о строении молекул. Нужно, наконец, представлять себе и другие следствия поглощения света. Очень компактное изложение этого содержится в обзорных статьях Мэсона⁷ и Рамсея⁸.

Материал настоящей статьи расположен следующим образом. Сначала рассмотрена возможность установления связи между характеристиками поглощения в далекой и вакуумной УФ областях и характерными элементами строения. Затем в деталях рассмотрены по отдельности спектры различных классов органических соединений. Для обозначения электронных переходов используются как классификация, принятая Малликеном⁹, так и классификация локализованных орбиталей³.

Спектры, полученные до 1944 г., систематизированы в обзорах Шло-нер¹⁰ и Платта и Клевенса¹¹. Наиболее полный обзор последних работ сделал Тернер¹². Сводка фактического материала и библиография по вакуумным спектрам приведена в книгах Филлипса¹³ и Рао¹⁴.

2. Хромофоры в вакуумной ультрафиолетовой области

Широкое применение электронных спектров к структурным задачам в химии связано в основном с наличием в молекулах хромофорных групп и с существованием характеристических частот. Попытаемся выяснить, сохраняет ли концепция хромофоров в какой-то мере свое значение в новой области. Можно сразу сказать, что далеко не всякое поглощение в вакуумном ультрафиолете можно связать с наличием в молекуле какого-либо из известных хромофоров. В частности, очевидно, что любая из органических молекул с насыщенными связями поглощает свет в этой области, но, разумеется, не любая имеет хромофорную группу в обычном смысле. Назовем хромофорами те группы или атомы, входящие в молекулу, которые обеспечивают самое длинноволновое поглощение этой молекулы. Это не будет слишком большой вольностью, поскольку мы уже давно смирились с тем, что хромофор не всегда вызывает окраску. Ауксохромами будем называть, как и ранее, группы, вызывающие сдвиг спектра в сторону более длинных волн. Но при этом одна и та же группа в разных молекулах может играть роль или хромофора, или ауксохрома. Например, в молекуле этана хромофором яв-

ляется связь С—С, а связи С—Н в лучшем случае ауксохромы. В случае метана связи С—Н являются полноценными хромофорами.

Однако дело не в названии. Концепция хромофоров останется плодотворной в том случае, если выяснится, что каждому хромофору соответствует характеристическое поглощение. Мы сможем составить представление об этом с помощью табл. 1. В ней суммированы сведения о

ТАБЛИЦА 1

Хромофоры

	$\nu, \text{см}^{-1}$ 110×10^3				$\lambda, \text{нм}$			
	100 90 80 70 60 50				90 100 150 200			
$\lg \epsilon_{\text{max}}$	4,0				3,17 2,18 3,40 3,52 3,50			
Сила осциллятора f	0,342				0,046 0,005 0,035			
Переход	$\sigma \rightarrow \sigma^*$				$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma$			
Хромофор	$\text{C-H; C-C; C-C-C; C=C; C}\equiv\text{C}$				$\text{H}_2\text{O; CH}_3\text{OH; CH}_3\text{CHO; CH}_3\text{NH}_2\text{CH}_3$			
Молекула	$\text{CH}_4; \text{C}_2\text{H}_6; (\text{CH}_3)_4\text{C}$				$\text{CF}_4; \text{CH}_3\text{Cl}$			
Ссылки на литературу	15; 16; 17; 18				19; 20; 17			

наиболее длинноволновых разрешенных переходах ряда органических молекул, каждая из которых является простейшим носителем хромофора и потому может стоять во главе целого семейства родственных соединений. Первое впечатление от этой таблицы явно неблагоприятно. Дело немного налаживается, если провести классификацию хромофоров по типу переходов. Тогда в пределах групп, в которых возможен только один тип длинноволнового перехода, водворяется порядок.

В ряду парафинов возможны только переходы типа $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Они занимают самую коротковолновую область. Ненасыщенные соединения дают полосы, связанные с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$, у нижней границы поглощения парафинов. Все три длинноволновые полосы ацетилена обусловлены именно этими переходами. Для насыщенных соединений, содержащих кислород, самыми низкоэнергетическими переходами будут переходы $n \rightarrow \sigma^*$. Причем эти переходы могут оказаться и запрещенными (как в случае метанола) в зависимости от сорта наивысших заполненных состояний ($2p$ или $2s$), участвующих в переходе. Еще более длинноволновыми являются переходы $n \rightarrow \sigma^*$, локализованные на атоме азота аминов. Своеобразны переходы $n \rightarrow \sigma^*$ в галоидных алкилах. Они, несомненно, запрещены, что свидетельствует об участии в переходе значительной доли n ($2p$) состояния. Что касается кетонов, альдегидов, карбоновых кислот, то там могут конкурировать за поглощение в длинноволновой области переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$. В рамках табл. 1 невозможно продемонстрировать какие-либо закономерности для таких соединений. Позднее мы рассмотрим их спектры с должным вниманием. Здесь же, пожалуй, стоит обратить внимание на поведение потенциалов ионизации. Они практически неуклонно следуют за длинноволновыми разре-

шенными переходами. В некоторых случаях можно говорить не только о симбатности, но и о линейной зависимости между ν_{\max} длинноволновой полосы и ионизационным потенциалом.

Воздержимся пока от выводов и рассмотрим имеющийся спектроскопический материал, придерживаясь той классификации, которая заключена в табл. 1.

3. Спектры насыщенных углеводородов

Наивысшими заполненными орбиталями насыщенных углеводородов являются связывающие σ -орбитали. Поглощение в таких системах может быть обусловлено только переходами молекулы в σ^* -антисвязывающее состояние или на ридберговские уровни. Простейшим представителем этого ряда является метан. Знание его спектра позволяет нам решить вопрос о поглощении, связанном с хромофором C—H во всех соединениях, обладающих этим хромофором. Речь разумеется, может идти только об области поглощения, так как в насыщенных соединениях электроны не локализованы на одной связи, а в значительной мере принадлежат всей молекуле. Представление о полном спектре метана можно получить из рис. 1 (а, б), взятых из работ Дункана¹⁶ и Вейслера²⁵. Полная сила осциллятора, определенная по площади, ограниченной кривой в пределах от длинноволнового края поглощения до начала ионизации, составляет 6,1; т. е. практически равна своему теоретическому пределу, поскольку высшие молекулярные орбитали содержат именно шесть 2р- σ -электронов. Это значит, что в обсуждаемом интервале сосредоточены все переходы, возможные для электронов валентного слоя — переходы $N \rightarrow V$ и $N \rightarrow R$. С этой точки зрения полоса с максимумом у 1250 Å обусловлена переходом $\sigma \rightarrow \sigma^*$, а более коротковолновый участок спектра представляет собой неразрешенные серии Ридберга, сходящиеся к ионизационному потенциалу 12,99 eV.

К сожалению, носитель хромофора C—C (этан) исследован не столь подробно. Известно только, что максимум его длинноволнового поглощения лежит у 1350 Å¹⁷. Это, несомненно, переход $N \rightarrow V$, связанный с возбуждением одного из σ -электронов связи C—C в антисвязывающее σ^* -состояние. Дальнейшее возрастание числа атомов углевода в ряду нормальных парафинов приводит к сдвигу полосы, обусловленной таким переходом, в сторону длинных волн. На основании кривой а (рис. 2), построенной по экспериментальным данным^{18, 26, 27}, можно прийти к заключению, что увеличение длины волны максимума поглощения у нормальных парафинов практически прекращается, начиная с C₆. Несмотря на скудность экспериментальных данных, такое заключение кажется разумным, так как делокализация связывающих σ -электронов может распространяться только на ограниченную область. Даль-

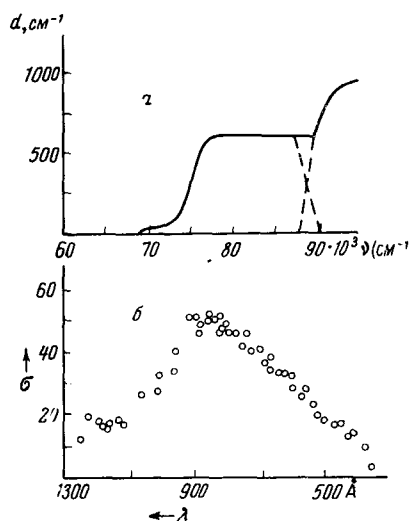


Рис. 1. Спектр поглощения газообразного метана.

а — Коэффициенты поглощения метана в области 60 000—95 000 см⁻¹¹⁶; б — поперечные сечения поглощения метана в области 1300—500 Å²⁵

нейшее возрастание углеводородной цепи уже не может внести новых деталей в распределение заряда по связям и, следовательно, в спектр поглощения. Стоит обратить внимание на линейную зависимость между ионизационным потенциалом и частотой максимума длинноволнового поглощения. Эта зависимость свидетельствует о монотонном увеличении

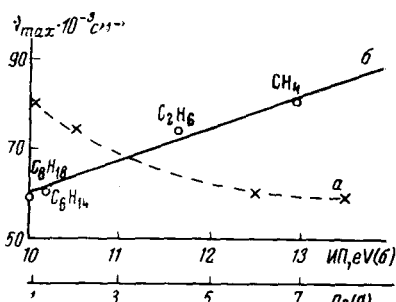


Рис. 2. Связь между частотой максимума длинноволнового поглощения насыщенных нормальных углеводородов и длиной цепи (а) ионизационным потенциалом (б)

энергии высшей занятой орбитали по мере удлинения цепи. По-видимому, при достаточно большом числе углеродных атомов энергетическая картина молекулы может быть представлена зонами, подобными зонам диэлектрика. Добавим к этому, что разветвленные углеводороды поглощают при больших длинах волн, чем их нормальные изомеры¹⁸. Циклические углеводороды также имеют более длинноволновые спектры, чем нормальные линейные углеводороды, причем длина волны максимумов и силы осцилляторов серьезно зависят от напряжения в цикле^{28, 29}. Именно поэтому нормальные

гексан и гептан часто используются как растворители в далекой УФ области. Согласно данным Платта, Русофа и Клевенса³⁰, в слое толщиной 0,3 мм они прозрачны до 1705 Å. Этого достаточно для решения множества задач.

4. Углеводороды, содержащие двойные и тройные связи

Здесь мы сталкиваемся с двумя типами переходов $N \rightarrow V$. Происхождение первого ничем не отличается от предыдущего случая. Что касается второго, то он связан с возбуждением $\pi \rightarrow \pi^*$. Мы можем предсказать некоторые черты поглощения, связанного с этим переходом, на основании уже имеющихся сведений. Во-первых, это поглощение должно быть

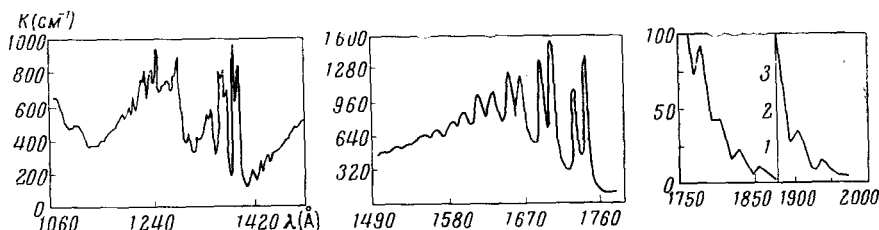


Рис. 3. Спектр поглощения газообразного этилена³¹

в области больших длин волн хотя бы потому, что π -связывание слабее, чем σ -связывание, а, во-вторых, этот переход должен быть разрешен по симметрии.

Рассмотрим спектр простейшего носителя хромофора $C=C$ — этилена (рис. 3). Огибающая тонкой структуры в области 1400—2000 Å представляет собой очень широкую полосу с максимумом у 1620 Å. Именно эту полосу и относят к $N \rightarrow V$, $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Исследование ее длинноволнового склона позволило обнаружить колебательную структуру и ее вырождение по мере приближения к границе диссоциации, находящейся у 1620 Å¹⁹. Структурное поглощение, приходящееся на максимум диффузной полосы и начинающееся у 1750 Å, обусловлено переходом $N \rightarrow R$, где R — первое ридберговское состояние. Система дублетов пред-

ставляет собой переходы на разные колебательные состояния этого ридберговского уровня. С помощью дейтерирования Уилкинсону и Малликену¹⁹ удалось установить, что длинноволновые компоненты дублетов соответствуют колебательной серии осциллятора $C=C$, а коротковолновые представляют собой четные переходы серии осциллятора, связанного с крутильным колебанием CH_2-CH_2 . Следующие члены ридберговской серии лежат у 1322, 1247 и 1225 Å и сходятся к ионизационному пределу у 10, 45 eV, что хорошо согласуется со значениями потенциала ионизации, полученными другими методами^{26, 27}. Вернемся теперь снова к переходу $N \rightarrow V$. Колебательная структура длинноволнового склона полосы имеет такое распределение интенсивности, из которого следует, что при возбуждении молекулы имеет место аномально большое увеличение межуатомного расстояния $C-C$ — наиболее яркие компоненты структуры соответствуют $\Delta v > 10$ ¹⁹. Анализ колебательной структуры в соответствии с теорией³² приводит к $r_{C-C} = 1,69$ Å, вместо 1,335 Å для основного состояния¹⁹. В спектре тетрадейтерозэтилена, наряду с полосами валентных колебаний, обнаружены полосы, которые могут быть связаны только с колебаниями CH_2-CH_2 . Разница колебательных квантовых чисел для соответствующих переходов здесь также очень велика, что свидетельствует, согласно принципу Франка—Кондона, об очень большой разнице в значении угла между плоскостями CH_2 -групп в верхнем и нижнем электронном состоянии. Эта разница близка к 90° . Трудно переоценить важность последних заключений. Они означают, в конечном счете, что V -состояние этилена неплоское. Анализ ряда спектроскопических данных привел Уолша³³ к выводу, что 1) плоскости метиленовых групп перпендикулярны друг другу; 2) связи $C-H$ и $C-C$ образуют пирамиду у каждого из атомов углерода; 3) каждый атом углерода слегка выходит из плоскости, проходящей через биссектрису угла $H-C-H$ противоположащей метиленовой группы. Первый из этих выводов легко понять без глубокого анализа экспериментальных данных. Антисвязывание в π^* -состоянии максимально именно для плоской конфигурации ядер, когда углеродные $2p$ -орбитали параллельны друг другу. Энергия отталкивания будет минимальной, по соображениям симметрии, тогда, когда эти орбитали будут ориентированы перпендикулярно. При этом и плоскости метиленовых групп развернутся примерно на 90° . Результирующая молекулярная орбиталь уже не будет чистой π^* -орбиталью, общее связывание возрастет до максимально возможного. Таким образом, потенциальная энергия молекулы этилена как в основном, так и в возбужденном состояниях, является периодической функцией угла между плоскостями метиленовых групп (рис. 4). Соответствующие кривые смещены друг относительно друга на 90° . Это значит, что возбуждение приводит систему в состояние с максимальной энергией отталкивания. Если время жизни в возбужденном состоянии достаточно велико, то, растратив избыток энергии, молекула окажется в состоянии с нулевой колебательной энергией и неплоской ядерной конфигурацией. В этом случае она будет очень своеобразно вести себя в ряде реакций. Важно также, что при возвращении в основное электронное состояние молекула с равной вероятностью может при-

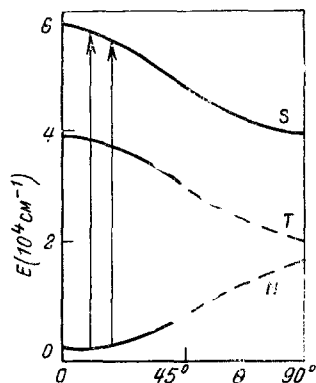


Рис. 4. Изменение потенциальной энергии этилена при изменении угла между плоскостями метиленовых групп для основного (N), синглетного (S) и триплетного (T) возбужденных состояний⁷

нять как прежнюю ядерную конфигурацию, так и повернутую на 180° . Для самого этилена это безразлично, однако, стоит нам перейти, например, к *транс*-дихлорэтилену, как в результате такого процесса мы получим уже новое вещество — *цис*-дихлорэтилен. Реакция *цис-транс*-изомеризации производных этилена очень распространена. Это означает, что мы действительно имеем дело с долгоживущим возбужденным состоянием, в данном случае триплетным³⁴. Ридберговские состояния соответствуют плоским ядерным конфигурациям¹⁸, и возбуждение молекулы на

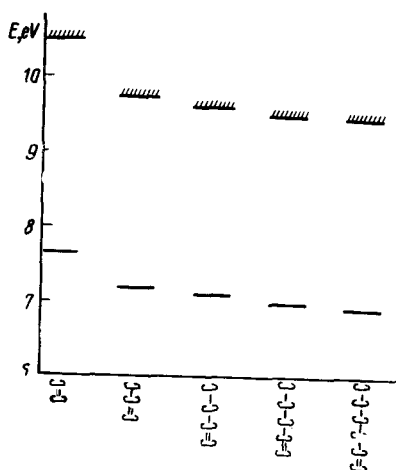


Рис. 5. Связь между частотой максимума длинноволнового поглощения и потенциалом ионизации в ряду олефинов

них не вызывает принципиального изменения формы или реакционной способности молекул.

Проследим теперь за судьбой $N \rightarrow V$ -перехода при различных возмущениях молекулы этилена. Присоединение алкильного заместителя к этилену вызывает длинноволновый сдвиг полосы. Удлинение алкильного заместителя приводит к дальнейшему длинноволновому сдвигу, затухающему при большом числе атомов углерода в радикале (рис. 5). Параллельные изменения испытывает и ионизационный потенциал. Увеличение числа алкильных заместителей вызывает тот же самый эффект^{35, 36, 37}. Во всех случаях, по-видимому, стоит говорить об эффекте дelokализации π -электронов, следствием которого является повышение энергии основного состояния и понижение возбужденного.

Наличие в молекуле второй винильной или карбонильной групп, сопряженных с первой, практически не изменяет характеристик поглощения, связанного с переходом $N \rightarrow V$ в двойной связи $C=C$ ³⁸. Интенсивность не взаимодействующих групп $C=C$, принадлежащих одной молекуле, складывается аддитивно³⁹. Все эти наблюдения открывают путь для аналитических применений спектров в далекой УФ области, по крайней мере, к слефинам. Ключом к аналитическим применениям может быть табл. 2.

ТАБЛИЦА 2³⁹

Среднее положение и интенсивность в максимумах полос поглощения (\AA) паров некоторых олефинов

1-Алкены	1750 ± 25	11800 ± 1200
<i>Цис</i> -2-алкены	1765 ± 15	12300 ± 200
<i>Транс</i> -2-алкены	1790 ± 10	11700 ± 800
2-Алкил-1-алкены	1875 ± 15	8900 ± 1200

Особую группу олефинов составляют циклические олефины. Если сопоставлять между собой линейный и циклический олефины с одинаковым числом атомов углерода, то, как правило, циклическое соединение поглощает при более коротких длинах волн, чем линейное, и разница возрастает с ростом напряжения в кольце. Интегральные интенсивности или силы осцилляторов переходов уменьшаются по мере увеличения напряжения^{29, 40}. Если в молекуле имеется несколько ненасыщенных связей и между ними реализуется сопряжение, то спектр смещается в

сторону длинных волн настолько сильно, что попадает в ближнюю УФ область и, следовательно, выходит за частотные рамки настоящей статьи. Большое количество относительно свежих сведений о спектрах олефинов и спектрах ненасыщенных сопряженных систем можно найти в обзорах Тернера¹², Масона⁷, в монографиях Рао¹⁴, Мюреля⁶ и Филлипса¹³.

Хромофор $C\equiv C$ в значительной мере родственен предыдущему. Для него также наиболее длинноволновым будет переход $N \rightarrow V$ из связывающего π -состояния в антисвязывающее π^* . Усложнение электронной структуры в данном случае связано с двукратным вырождением π -состояний. Если ось Z совместить с направлением связи, то можно говорить о заполненных состояниях π_x и π_y и антисвязывающих свободных π_x^* и π_y^* -орбиталях. Если не считать синглет-триплетных переходов, то из этих состояний можно составить четыре комбинации. Однако не любая из них может осуществляться. Если в возбужденном состоянии молекула линейна, то из четырех комбинаций три приводят к запрещенным переходам и реализоваться может только одна. Если же возбужденная молекула изогнута, то возможны 3 разрешенных перехода, из которых один должен быть относительно слабым из-за родства с соответствующим запрещенным переходом для случая, когда верхнее состояние линейно⁴¹. Этот переход должен модулироваться двумя типами колебаний — валентными $C\equiv C$ и деформационными колебаниями, связанными с изменением угла

$H-C-C$. Спектр указывает на уменьшение угла $H-C-C$ и увеличение междядерного расстояния $C-C$ в первом возбужденном состоянии. На рис. 6 представлен спектр газообразного ацетилена. В интервале 1400—2400 Å видны четыре полосы поглощения. Самая длинноволновая из них имеет колебательную структуру с красным оттенением, что свидетельствует об увеличении междядерного расстояния при возбуждении. Колебательный анализ структуры был проведен Кингом и Ингольдом⁴². Они обнаружили признаки двух колебаний: валентного $C\equiv C$ с частотой 1385 cm^{-1} вместо 1974 cm^{-1} в основном состоянии и деформационного ножничного с частотой 1049 cm^{-1} вместо 612 cm^{-1} в основном состоянии. Переход оказался поляризованным перпендикулярно к плоскости изогнутой молекулы, из чего следует, что конфигурация ядер в данном возбужденном состоянии имеет центр симметрии. Это значит, что равновесная конфигурация является *транс*-изогнутой. Два других $N \rightarrow V$ -перехода соответствуют возбуждению в линейные состояния⁴³ с еще большим увеличением междядерного расстояния $C-C$, поскольку соответствующая частота понижается до 800 cm^{-1} . Сравнительно недавно Уилкинсон произвел более тщательный колебательный анализ с применением дейтерирования. Этот анализ подтвердил сделанные ранее заключения⁴⁴. Поглощение при длинах волн короче 1500 Å связано с переходами $N \rightarrow R$. Анализ этой области позволил установить, что тонкая структура спектра может быть сведена к двум сериям Ридберга, сходящимся к одному ионизационному пределу около 92000 cm^{-1} .

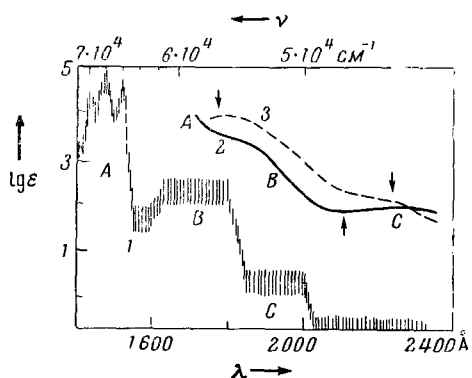


Рис. 6. Спектры поглощения паров ацетилена (1) и растворов в гексане октина-1 (2) и октина-2 (3)⁴⁵

Алкилирование ацетилена приводит к уменьшению частот всех полос $N \rightarrow V$ -переходов. Параллельно увеличивается их интенсивность. На рис. 6 приведены спектры двух изомеров октина. Полосы одного происхождения обозначены одинаковыми буквами. Другие примеры алкилирования подтверждают вывод об уменьшении частот и увеличении интенсивности. Еще больший красный сдвиг и увеличение интенсивности дает замещение водорода на гетероатом (особенно азот)⁴⁶ или вторую группу — $C \equiv CH$ ⁴⁷.

Для всех полос, относящихся к $N \rightarrow V$ -переходам, изменения симбатны. В случае гетероатомов аномальное возрастание интенсивности возможно связано с переносом заряда несвязывающих электронов на свободные π -орбитали.

Молекула синильной кислоты, будучи изоэлектронной с ацетиленом, должна иметь аналогичный спектр. Работа Герцберга и Инна⁴⁸ позволяет в этом убедиться. Правда, в этом случае имеются два перехода, приводящие молекулу в изогнутое состояние: переход $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$, дающий полосу в интервале 1600—2000 Å, и переход $\Sigma^+ \rightarrow \Delta$, приводящий к поглощению в области 1550—1700 Å.

5. Насыщенные соединения, содержащие азот, кислород, галогиды

Спектроскопическое поведение названных соединений в значительной мере определяется свойствами гетероатомов. Общей характерной чертой их электронного строения является наличие несвязывающих электронов, занимающих наивысший из заполненных уровней. Рассмотрим сначала азотсодержащие соединения.

1. Хромофор — N —

Можно назвать не более пяти работ, посвященных электронным спектрам алифатических аминов. Между тем они кажутся очень богатодатным объектом для коротковолновой спектроскопии. Простейшим носителем хромофора является аммиак. Обладая тремя эквивалентными σ -связями $N-H$ и несвязывающей парой электронов, аммиак должен иметь очень простой спектр, состоящий из одного перехода $N \rightarrow Q$, одного перехода $N \rightarrow V$, более коротковолнового, чем первый, и ряда ридберговских переходов. Томпсон и Дункан⁴⁹ исследовали область частот 45 000—120 000 cm^{-1} и обнаружили в этой области у аммиака четыре полосы. Они отнесли их к ридберговским переходам несвязывающей пары. Сан и Вейслер²⁵ нашли в коротковолновом конце этого диапазона континуум, подобный континууму в метане, и обусловленный, возможно, переходом типа $N \rightarrow V$ электронов, локализованных на σ -связях $N-H$. В этом случае одна из полос, найденных Томпсоном и Дунканом⁴⁹, должна быть отнесена к переходу $N \rightarrow Q$. В последнее время выяснилось, что такая интерпретация не безупречна. Дело в том, что при расположении четырех переходов в одну серию Ридберга, эта серия сходится к потенциалу 11,58 eV, тогда как эксперименты по фотоионизации дают $10,154 \pm \pm 0,01$ eV⁵⁰. Колебательный и вращательный анализ привел Уолша и Уорсопа⁵¹ к заключению, что при учете частот Q -ветвей чисто электронных переходов к разумному пределу (10,1 eV) сходится серия Ридберга, включающая только три перехода: 2168, 1434 и 1330 Å. Это серия переходов на атомные состояния 3s, 4s и 5s. Два других перехода 1665 и 1286 Å могут быть объединены в серию $n \rightarrow n'p$, где n' — главное квантовое число, принимающее значения 3 и 4. Колебательный анализ подтвердил теоретическое предсказание Уолша⁵² о планарности аммиака в возбужденных состояниях. Главным аргументом здесь являются результаты экспериментов с дейтрированием. Отношение частот ω_{e_2} для ам-

миака и ND_3 совпадает с рассчитанным по правилу произведений при условии, что обе молекулы имеют симметрию D_{3h} , а рассматриваемое колебание относится к классу A_2'' . Другим важным следствием возбуждения является увеличение длины связи $\text{N}—\text{H}$. Однако в предельном случае ионизации молекулы связи $\text{N}—\text{H}$ должны быть более короткими, чем в основном состоянии нейтральной молекулы из-за уменьшения энергии электронного отталкивания. Поскольку изменения должны быть непрерывными, можно думать, что по мере увеличения энергии возбуж-

дения в ряду $3s, 4s, 5s \dots \text{NH}_3^+$ рост длины связи замедляется и затем начинается ее уменьшение. Все это довольно трудно примирить с идентичностью конфигураций во всех возбужденных состояниях, включая

основное состояние иона NH_3^+ . Увеличение длины связи $\text{N}—\text{H}$ в первом возбужденном состоянии было подтверждено Дугласом с помощью анализа вращательной структуры (1,08 Å против 1,01 Å в основном состоянии)⁵⁴. Дуглас показал также, что практически все электронные переходы аммиака носят следы диссоциации и, следовательно, нужно предполагать сильное взаимодействие синглетных с нестабильными триплетными состояниями. Так или иначе в рассмотренном диапазоне, кажется, не остается места для перехода $N \rightarrow Q$. Возможно, однако, что такой переход попадает в длинноволновую область у алкилзамещенных аммиака.

Ферстер и Юнгс⁵⁵ получили спектр метиламина и его дейтеропроизводных в области 2500—2000 Å. Они обнаружили в этом интервале единственный электронный переход с разрешенной колебательной структурой. Последний может быть описан следующими формулами:

$$\text{CH}_3\text{NH}_2 \quad \nu = 41680 + \nu_1 \cdot 650 + 1000 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{CD}_3\text{NH}_2 \quad \nu = 41780 + \nu_1 \cdot 600 + 870 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{CH}_3\text{ND}_2 \quad \nu = 42540 + \nu_1 \cdot 515 + 1000 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{CD}_3\text{ND}_2 \quad \nu = 42580 + \nu_1 \cdot 500 + 825 \text{ см}^{-1}$$

Таким образом, электронный переход, вызывающий появление самой длинноволновой полосы, модулирован двумя колебательными частотами. Одна сильно зависит от дейтерирования у азота, другая — у углерода. Это позволяет связать частоту 650 см^{-1} с деформационным ножничным колебанием $\text{N}—\text{H}$, а частоту 1000 см^{-1} — с колебанием метильной группы. Соответствующие частоты в основном состоянии равны 783 и 1127 см^{-1} . Отсутствие в колебательной структуре других частот указывает на то, что мы имеем дело с переходом типа $N \rightarrow R$ несвязывающих электронов в ближайшее ридберговское состояние.

Было бы все-таки очень странно, если бы среди длинноволновых переходов в алкиламинах не нашлось места для перехода $N \rightarrow Q$. Тем более, что такой переход должен быть интенсивным, благодаря тому, что переходный момент в данном случае должен быть велик⁵⁶.

Таненбаум, Коффин и Харрисон систематизировали спектроскопические сведения об алкиламинах²³ (см. рис. 7). В диапазоне $45\,000—65\,000 \text{ см}^{-1}$ они обнаружили три широкие перекрывающиеся полосы. Максимум самой коротковолновой полосы лежит за пределами указанного диапазона у первичных и вторичных аминов и виден только у третичных. Длинноволновая полоса, наоборот, видна только у первичных, сильно перекрывается со средней полосой у вторичных, и совсем не видна у третичных, благодаря влиянию интенсивной средней полосы.

* См. также замечания Дункана по поводу силовых постоянных деформационных колебаний планарной и пирамидальной структур⁵⁸.

Табл. 3 дает более полное представление о влиянии структуры амина на его спектроскопические характеристики.

Из табл. 3 следует, что длинноволновая полоса слабо отзывается на замещение. Это подтверждает предположение о том, что длинноволновый переход является первым ридберговским переходом несвязывающих электронов азота в атомное состояние $3s$ азота. Второй переход в ряду

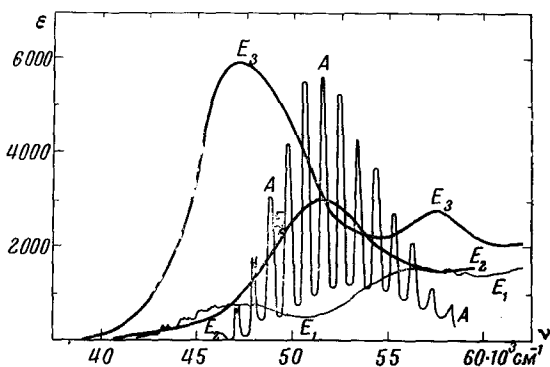


Рис. 7. Спектры поглощения газообразных аммиака (A), этиламина (E_1), диэтиламина (E_2) и триэтиламина (E_3)²³

аминов чувствителен к замещению и поэтому может быть интерпретирован как переход типа $N \rightarrow Q$ несвязывающих электронов на антисвязывающую σ^* -орбиталь. Уменьшение частоты максимума второй полосы и быстрое нарастание интенсивности при алкилировании свидетельствуют о том, что в данном случае возбуждение n -электронов происходит на антисвязывающие орбитали, локализованные, в основном, на связях C—N. Таким образом, имея в виду второй переход, мы можем говорить о переносе заряда n -электронов, приводящем к уменьшению энергии связывания и дипольного момента в возбужденном состоянии алкиламинов.

ТАБЛИЦА 3

Положение максимумов полос и интенсивности переходов в аминах

	Аммиак	Метил-амин	Диметил-амин	Триметил-амин	Этил-амин	Диэтил-амин	Три-этил-амин
Первая полоса							
Положение максимума см^{-1}	51500	46500	45000	44000	47000	(45000)	—
ϵ_{max}	5600	600	(100)	900	800	(300)	—
f	0,079	0,017	0,0017	0,016	0,019	(0,0028)	—
Частота 0—0-перехода	46140	41690	—	—	42870	—	—
Вторая полоса							
Положение максимума см^{-1}	66000	57500	52500	50250	56500	51500	47250
ϵ_{max}	—	2200	3300	3950	1600	3000	(5900)
f	0,0095	0,084	0,10	0,13	0,050	0,10	(0,18)
Частота 0—0-перехода	60135	(50360)	45870	—	—	—	—
Разница в частотах максимумов первой и второй полос, см^{-1}	14500	11000	7500	6250	9500	6500	—

Имеется еще один способ убедиться в правильности отнесения полос к переходам n -электронов. При растворении алкиламинов в кислотах протон кислоты присоединяется к азоту, образуя соль и связывая n -элект-

роны. При этом поглощение в рассматриваемой области совсем исчезает²². Растворение алкиламинов в воде и спиртах приводит к характерному коротковолновому сдвигу обеих полос, обусловленному водородной связью, которая понижает энергию n -электронов.

Чрезвычайно важна связь между спектроскопическими характеристиками алкиламинов и основностью атома азота. На рис. 8 представлены положения уровней n -электронов и двух нижних незаполненных орбиталей относительно энергии первой ионизации $E=0$. Мы легко находим, что энергия n -электронов возрастает при алкилировании, это сопровождается уменьшением частоты максимума поглощения перехода $n \rightarrow \sigma^*_{C-N}$. Естественно предположить, что в этом ряду должна возрастать основность азота. Измерения констант ионизации показывают, что

возрастание действительно имеет место от аммиака до вторичных аминов. Однако для третичных аминов измеряемая основность оказывается аномально низкой. Считается, что стерические препятствия для присоединения протона компенсируют возрастание основности. В связи с этим, по-видимому, имеет смысл говорить об основности собственной, задаваемой электронной структурой молекулы и реализуемой, которая определяется не только электронным строением, но и пространственными условиями реакции. Очевидно, что спектроскопические характеристики изолированной молекулы должны коррелировать с собственной основностью. Возможно, именно это обстоятельство является причиной, из-за которой не получилось никакого разумного соответствия между значениями pK_B и спектроскопическими характеристиками в случае циклических аминов⁵⁷. Нужно учитывать, вероятно, еще одно обстоятельство, которое может определять реализующуюся основность. Известно, что несвязывающая пара электронов азота в аминах занимает гибридную орбиталь, являющуюся суперпозицией s - и p -атомных орбиталей. Если в этой суперпозиции преобладает s -характер, то результирующая орбиталь локализована вблизи ядра и, следовательно, находится внутри ван-дер-ваальсовой сферы атома. В другом крайнем случае, когда состояние n -электронов является почти чистым p_z -состоянием (например, в молекуле пиридина) электронная плотность распределена в пространстве более направленно, и часть облака электронов может выходить за пределы ван-дер-ваальсовской сферы. Однако наиболее направленной будет гибридная орбиталь типа sp^3 -гибридной связывающей орбитали атома углерода. В этом случае будет наибольшей и вероятность непосредственного соприкосновения реагирующих частиц — первого акта в процессе присоединения протона. В этом смысле важной характеристикой основности будет сила гибрида или величина гомополярного дипольного момента³. Мы можем сказать, таким образом, что основность амина должна быть тем больше, чем меньше потенциал ионизации и тем больше, чем больше гомополярный диполь. Очень возможно, что сведения о величине гомео-

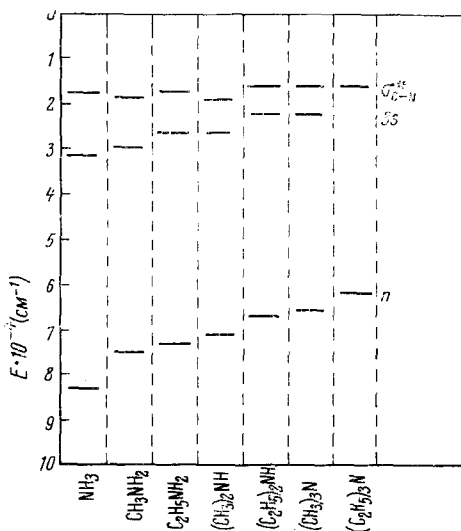


Рис. 8. Основное и ближайшее возбуждение состояния различных алифатических аминов (по данным^{23, 26, 27})

вращениями pK_B и спектроскопическими характеристиками в случае циклических аминов⁵⁷. Нужно учитывать, вероятно, еще одно обстоятельство, которое может определять реализующуюся основность. Известно, что несвязывающая пара электронов азота в аминах занимает гибридную орбиталь, являющуюся суперпозицией s - и p -атомных орбиталей. Если в этой суперпозиции преобладает s -характер, то результирующая орбиталь локализована вблизи ядра и, следовательно, находится внутри ван-дер-ваальсовой сферы атома. В другом крайнем случае, когда состояние n -электронов является почти чистым p_z -состоянием (например, в молекуле пиридина) электронная плотность распределена в пространстве более направленно, и часть облака электронов может выходить за пределы ван-дер-ваальсовской сферы. Однако наиболее направленной будет гибридная орбиталь типа sp^3 -гибридной связывающей орбитали атома углерода. В этом случае будет наибольшей и вероятность непосредственного соприкосновения реагирующих частиц — первого акта в процессе присоединения протона. В этом смысле важной характеристикой основности будет сила гибрида или величина гомополярного дипольного момента³. Мы можем сказать, таким образом, что основность амина должна быть тем больше, чем меньше потенциал ионизации и тем больше, чем больше гомополярный диполь. Очень возможно, что сведения о величине гомео-

полярного диполя можно извлечь из анализа интенсивностей перехода $n \rightarrow \sigma^*_{C-N}$ в разных аминах, предполагая, что орбиталь n -электронов может быть аппроксимирована суперпозицией $a2s + b2p$ и оценивая отношение a/b . Вообще интенсивность $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов оказывается удивительно чувствительной к изменениям структуры. Например, аксиальное или экваториальное расположение метильной группы при C_2 у циклических аминов приводит к поглощению почти при одних и тех же частотах, тогда как интенсивности в максимумах соответствующих полос отличаются в три — четыре раза⁵⁸. Аномальные изменения интенсивности в данном случае заставляют предполагать наличие специфического внутримолекулярного взаимодействия между метильной группой и n -электронами, характерного только для экваториального метила. Заметными изменениями интенсивности полосы сопровождаются также изменения напряжения в кольце. Сила осциллятора для перехода $n \rightarrow \sigma^*_{C-N}$ равна у пиперидина 0,11, а у пирролидина 0,05⁵⁷. Заметно уменьшаются интенсивности при растворении аминов в полярных растворителях и тем сильнее, чем более полярен растворитель^{57, 58}. При этом полосы испытывают коротковолновый сдвиг, последний можно считать характерным признаком участия в переходе n -электронов.

Легкость, с какой спектроскопические характеристики аминов отзываются на изменения структуры молекул и свойств среды, позволяет надеяться, что спектры вскоре станут неперменным методом исследования этого широкого и важного класса соединений.

В заключение следует заметить, что тенденция к построению плоской конфигурации при возбуждении должна сохраняться и у алкиламинов. Это обстоятельство не может не иметь значения, в частности, при изомеризации циклических аминов, при их алкилировании и, особенно, при получении амидов.

б. Хромофор —О—

Хромофор —О— объединяет воду, спирты и простые эфиры. Внимание исследователей ко всем этим веществам распределилось крайне неравномерно. Около 90% работ, касающихся электронных спектров кислородсодержащих насыщенных соединений, приходится на воду. Оставшиеся 10% распределяются между окисью этилена и всеми остальными спиртами и эфирами. Такое положение совершенно нормально, поскольку несомненно, что именно вода является простейшим носителем хромофора и именно она должна быть пробным камнем теории. Предварительное представление о спектре поглощения воды мы можем получить, рассмотрев в приближении Малликена молекулярные орбитали основного и низшего возбужденного состояний. Согласно Малликену^{59, 60}, основное состояние молекулы H_2O без учета $(1s)^2$ электронов может быть представлено следующим образом:

Орбитали	$(2sa_1)^2$	$(yb_2)^2$	$(za_1)^2$	$(2xb_1)^2$	1A_1
Локализация	O	НОН	НОН	O	
Потенциал ионизации (eV)	32	18	17	12,7	

Во второй строке указано, на каком атоме или группе локализована данная орбиталь. В третьей строке даны энергии этих орбиталей или ионизационные потенциалы, рассчитанные в нулевом приближении (кроме последнего). Таким образом, самая высокая орбиталь — орбиталь несвязывающих $(2xb_1)^2$ электронов, которые локализованы, в основном, на атоме кислорода. Ближайшее возбужденное состояние может быть полу-

чено из основного путем перемещения одного из электронов ($2x$) на первую ридберговскую атомную орбиталь кислорода $3s$. В результате мы приходим к состоянию $(2sa_1)^2 (yb_2)^2 (za_1)^2 (2xb_1) (3sa_1)$. Причем, это состояние может быть триплетным 3A_1 , или синглетным 1A_1 . Полосу, наблюдающуюся при 1667 \AA ²¹, можно отнести к переходу молекулы именно в это состояние. Аномально большую ширину этой полосы связывают с преддиссоциацией, приводящей к $O + H_2$ ($^1\Sigma_g^+$)⁵⁹, но возможна и другая интерпретация⁶¹. В области ниже 1250 \AA находится ряд полос поглощения. Их можно объединить в серии Ридберга. Члены этих серий имеют колебательную и вращательную структуру. Анализ тонкой структуры для H_2O и D_2O позволил Беллу⁶¹ оценить изменения длин связей и углов при возбуждении. Поглощение у 1240 \AA вызывает увеличение длин связей $O-H$ на $0,065 \text{ \AA}$ и увеличение угла на $5,2^\circ$. Система полос у 1219 \AA дает соответственно $0,067 \text{ \AA}$. Анализ, произведенный Беллом, показывает также, что n -электроны кислорода проявляют связывающий характер, тогда как его же атомные орбитали $3s$ и $3p$ в молекуле воды являются в некоторой степени антисвязывающими. Именно это обстоятельство Белл считает причиной континуума у 1655 \AA .

Для алкильных производных воды с кислородом можно связывать только длинноволновый переход. При алкилировании с ним происходит несколько интересных превращений. Замещение водорода на метил понижает частоту перехода на 5500 см^{-1} и на порядок уменьшает интенсивность перехода. Увеличение длины радикала на одно звено увеличивает интенсивность, мало изменяя частоту. Дальнейшее увеличение длины радикала снова понижает интенсивность. Однако интенсивность возрастает при переходе к вторичному спирту с тем же числом углеродных атомов. Эти изменения можно проследить по табл. 4.

ТАБЛИЦА 4²¹

Вещество	Частота, см^{-1}	ε	f	Ионизационный потенциал, eV
Вода	60000	1480	0,0460	12,59
Метанол	54500	150	0,005	10,86
Этанол	55100	320	0,008	10,50
Пропанол-1	54600	240	0,006	10,15
Пропанол-2	55300	620	0,015	10,09

Интенсивность той же полосы в спектрах спиртов с еще более длинными нормальными углеводородными радикалами повышается по мере увеличения длины радикала³⁰.

Замещение гидроксильного водорода алкилом резко увеличивает интенсивность длинноволнового перехода. Кроме того, в спектрах простых эфиров этот переход сопровождается отчетливой колебательной структурой. Здесь уже не может быть речи о преддиссоциации. Диметиловый и диэтиловый эфиры⁶², пожалуй, наиболее показательны в этом отношении (рис. 9). Первая полоса имеет структуру с расщеплением около 400 см^{-1} . Ее можно связать с деформационным колебанием $C-O-C$ в возбужденном состоянии. Структура второй полосы диметилового эфира включает частоты 2100 и 1300 см^{-1} , которые, по-видимому, соответствуют валентным и деформационным колебаниям метильной группы^{22, 62}. Это значит, что вторая полоса обусловлена переходом на антисвязывающие уровни алкильных заместителей, а не на атомные уровни кислорода. Спектр окиси этилена⁶³ сильно смещен в сторону коротких волн по сравнению с нециклическими эфирами. Полосы 1,3-диоксана смещены в сторону длинных волн относительно полос 1,4-диоксана⁶⁴. Это позволяет пред-

положить, что в случае 1,3-диоксана два атома кислорода независимы. Интересно также, что поглощение 1,4-диоксана, хотя и интенсивнее, чем у тетрагидропирана⁶⁵, но не в два раза, как можно было бы предпола-

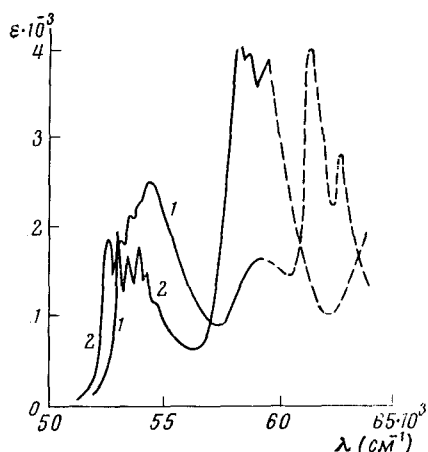


Рис. 9. Спектры поглощения газообразных диэтилового (1) и диметилового (2) эфиров⁶²

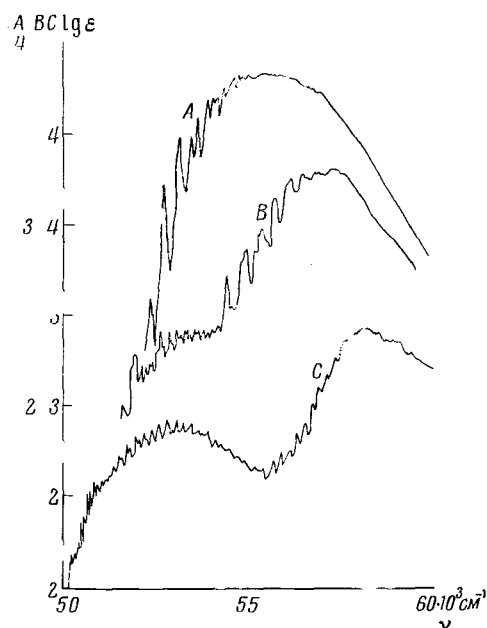


Рис. 10. Спектры поглощения газообразных 1,4-диоксана (A), тетрагидропирана (B), тетрагидрофурана (C)⁶⁵

Субомура и другие⁵⁶ считают, что спектры поглощения воды, спиртов и эфиров можно понять с единой точки зрения, если предположить, что: 1) длинноволновая полоса обусловлена переходом $n \rightarrow \sigma^*$, где n -орбиталь является чистой $2p$ -атомной орбиталью кислорода, 2) σ^*_{C-O} лежит ниже, чем σ^*_{H-O} , 3) матричный элемент гамильтониана для σ^* -орбиталей мал. Если эти предположения справедливы (в поль-

гать, считая кислородные атомы независимыми (см. рис. 10). Наблюдаемая у циклических эфиров колебательная структура полос может быть отнесена к деформации циклов (частоты около 200 см^{-1})^{65, 66}. Отсутствие одной из полос у диоксана связывается с более высокой симметрией этого соединения. Кроме того, веерные колебания не могут модулировать электронную полосу, 1,4-диоксана из-за наличия у него центра симметрии. Весь экспериментальный материал по вакуумным спектрам спиртов и эфиров свидетельствует о том, что длинноволновые полосы обусловлены переходом несвязывающих электронов. Переходы $N \rightarrow V$ у этих соединений сосредоточены в области $500-1300 \text{ Å}$ и слабо возмущены соседством углеводородной части молекулы с атомом кислорода. В частности, поглощение метилового, этилового, n -пропилового и n -бутилового спиртов имеет максимум у 800 Å , а отношение интенсивностей полос строго соответствует отношению числа связей $C-H$ $3:5:7:9$ с небольшим отклонением у n -пропилового спирта⁶⁷.

Для кислородсодержащих насыщенных соединений, так же как и для алифатических аминов спорным представляется вопрос об идентификации переходов $n \rightarrow 3s$ и $n \rightarrow \sigma^*$. Дело в том, что первый член ридберговской серии, как правило (см. например⁵¹), не описывается ридберговской формулой и, следовательно, не имеет жесткого контроля положения первого перехода. Переход $n \rightarrow \sigma^*$ также ожидается в длинноволновой части спектра.

зу двух последних можно привести довольно много аргументов), то орбитали σ^*_{C-O} и σ_{O-H} в спектрах не взаимодействуют, а орбитали σ^* воды и эфиров взаимодействуют сильно благодаря вырождению. Отсюда можно понять, почему первый переход у эфиров оказывается более длинноволновым, чем у спиртов.

Расчет сил осцилляторов для воды, спиртов и эфиров, основанный на этих же предположениях, приводит авторов к выводу, что они должны уменьшаться в ряду вода, этиловый эфир, этанол (наблюдаемые значения соответственно: 0,084; 0,041; 0,013). Качественное согласие эксперимента с расчетом может служить косвенным подтверждением правильности предположений (в том числе и первого). Имеются, таким образом, аргументы как в пользу $N \rightarrow Q$, так и в пользу $N \rightarrow R$ ⁶² интерпретации длинноволнового перехода.

Несомненно, однако, что он имеет молекулярную, а не атомную природу, так как его характеристики сильно зависят от замещающих групп. Из этих соображений имеет смысл говорить о некоторой смешанной молекулярной орбитали в качестве верхнего состояния первого перехода.

в. *Хромофор* — атом галоида.

Электронная структура связей C—Hal очень близка к структуре связи C—O. Однако наблюдаемое поглощение может лежать как в крайнем ультрафиолете (70000 см^{-1} для CF_4 ²⁰), так и в близком (40000 см^{-1} для CN_2I ⁷). Это поглощение обусловлено переходами с уровней n -электронов. Интенсивность его так же, как и в случае спиртов, низка (см. табл. 5). С теми же основаниями, что и для кислородсодержащих соединений здесь можно говорить о длинноволновом переходе как о переходе $n \rightarrow \sigma^*$.

ТАБЛИЦА 5

Вещество	λ , Å	ϵ	f	Ссылки на литературу
CF_4	1250	—	0,024	19
CCl_4	1740	2500	0,063	56
$CHCl_3$	1755	1000	0,026	56
CH_2Cl_2	1790	510	—	56
CH_3Cl	1690	370	0,01	56
CH_3Br	2040	200	—	7
CHI_3	3490	230	—	7
CH_2I_2	2915	1320	—	7
CHI_4	2575	365	—	7

6. Сложные хромофоры

До сих пор речь шла о хромофорах, поглощающих только в далекой и вакуумной ультрафиолетовой областях. В этом смысле они были простыми. Рассмотрим теперь коротковолновое поглощение обычных хромофоров, называя их сложными потому, что они поглощают как в близкой, так и в далекой УФ областях. Простейшим из них является карбонильная группа в насыщенных системах.

Хромофор C=O

Самым простым носителем хромофора является формальдегид. Его основное состояние можно записать так:

$$[(1s_C)^2 (1s_O)^2 (2s_O)^2 (\sigma_{CH})^2 (\sigma_{CH})^2 (\sigma_{CO})^2 (\pi_{CO})^2 (n_O)^2] A_1$$

Возможны переходы в следующие возбужденные состояния:

$$\dots (\pi_{CO})^2 (n_O) (\pi^*), \quad A_2$$

$$\dots (\pi_{CO}) (n_O^2) (\pi^*), \quad B_1$$

$$\dots (\pi_{CO})^2 (n_O) (\sigma^*), \quad B_2$$

Эти переходы ведут к сравнительно длинноволновым полосам поглощения. Следующий, более коротковолновый переход может быть обусловлен возбуждением электрона с одного из связывающих σ -уровней — либо σ_{CH} , либо σ_{CO} . На вопрос о том, какие из этих переходов осуществляются и с какой интенсивностью, можно ответить только с помощью анализа симметрии исходного и конечного состояний. Имея в виду, что симметрия молекулы формальдегида C_{2v} , мы можем приписать определенную симметрию и электронным конфигурациям различных состояний, получив, таким образом, основу для применения правил отбора. Согласно этим правилам, переход $A_1 \rightarrow A_2$ запрещен по симметрии, так как все три составляющие дипольного момента перехода равны нулю, переходы $A_1 \rightarrow B_1$ и $A_2 \rightarrow B_2$ — разрешены. Если учитывать также запрет по мультиплетности, то самая низкая интенсивность будет соответствовать переходу $^1A_1 \rightarrow ^3A_2$, при котором электрон меняет спин. В табл. 6¹ приведены примерные положения типичных для формальдегида и симметричных кетонов полос поглощения, силы осцилляторов и отнесение полос к соответствующим переходам.

ТАБЛИЦА 6

$\lambda_{\text{max}},$ Å	Сила осциллнт.	Отнесение		
		переход	симметрия верхнего состояния	правила отбора
1700	0,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	1A_1	разрешен
1800	0,02	$n \rightarrow \sigma^*$	1B_2	разрешен
2800	0,0004	$n \rightarrow \pi^*$	1A_2	запрещен по симметрии
3500	10^{-5}	$n \rightarrow \pi^*$	3A_2	запрещен по симметрии и мультиплетности

Формальдегид, в частности, имеет следующий набор полос поглощения 3100 Å ($\epsilon=5$), 1749 Å ($\epsilon=18000$), 1555 Å ($\epsilon=23000$)⁷. Их отнесение не составляет труда, если иметь в виду, что среди приведенных полос нет таких, которые обусловлены синглет-триплетными переходами. Однако в случае других симметричных кетонов положение может оказаться более сложным, и для того, чтобы различить переходы $N \rightarrow Q$ и $N \rightarrow V$, необходимо проводить дополнительное исследование. Существенную помощь здесь может оказать такое характерное свойство переходов, как сдвиг частоты максимума поглощения при переходе от газа к раствору, в котором молекулы кетона сольватируются молекулами растворителя. Полосы $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ сдвигаются при этом в сторону коротких волн, а полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ — в сторону длинных^{14, 68}.

Вернемся к формальдегиду. Полоса у 1749 Å диффузна, что связывают с преддиссоциацией. Ее довольно определенно относят к переходу $n \rightarrow \sigma^*$ ^{69, 70}. Полоса у 1555 Å имеет четкую колебательную структуру. Модулирующая частота 1250 см^{-1} принадлежит, вероятно, валентному колебанию группы $\text{C}=\text{O}$ в возбужденном состоянии⁶⁹. Полоса надежно отнесена к переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁷⁰. У 1397 Å начинается ридберговское поглощение. Две наблюдаемые серии сходятся к общему потенциалу ионизации $10,83 \pm 0,01 \text{ eV}$.

Алкильное замещение приводит к длинноволновому сдвигу перехода $n \rightarrow \sigma^*$ (1749 Å у формальдегида, 1816 Å у ацетальдегида и 1950 Å у ацетона⁷). Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ в этом смысле ведет себя неопределенно (1555 Å у формальдегида, 1650 Å у ацетальдегида и 1540 Å у ацетона). Потенциал ионизации по мере алкилирования и удлинения алкильной цепи монотонно убывает.

У ацетона и других алифатических кетонов в области 1500—1700 Å наблюдается еще одна полоса, отнесение которой вызывает определенные трудности. Ее интенсивность возрастает по мере увеличения степени разветвленности у α -углеродного атома^{71,72}. Одновременно полоса сдвигается в длинноволновую сторону. Анализ поведения этой полосы привел Голдсворса и Дункана⁷¹ к заключению, что в данном случае имеет место переход $\sigma_{C-C} \rightarrow \sigma_{C=O}^*$ с переносом заряда. В пользу такого отнесения говорят еще два аргумента. Во-первых, если в одной энергетической шкале расположить молекулярные состояния ацетона, и, например, этана (этан в качестве простейшей модели алкильного заместителя, содержащего связь C—C), то переход $\sigma_{C-C} \rightarrow \sigma_{C=O}^*$ попадает именно в область 55000—60000 cm^{-1} (см. рис. 11). Во-вторых, по мере возрастания интенсивности обсуждаемого перехода в ряду алифатических кетонов, интенсивность перехода $n \rightarrow \sigma^*$ падает⁷¹. Аналогичный эффект наблюдается и у циклических кетонов^{73, 74}.

Карбонильная группа в амидах, кислотах и сложных эфирах уже не является изолированным хромофором. Спектр поглощения этих соединений не может быть представлен аддитивной суммой спектров элементарных хромофоров. Спектр формамида, в частности, состоит из широкой полосы с максимумом у 1717 Å и слабой полосы с максимумом у 1345 Å⁷⁵. Широкая полоса имеет тонкую структуру, часть компонент которой удается объединить в ридберговскую серию, сходящуюся к 10,2 eV. Спектр диметилформамида подобен спектру формамида, но сдвинут в сторону длинных волн⁷⁵. Отнесение этих полос было произведено Нагакурой на основании расчета электронного спектра формамида⁷⁶. На основании этого же расчета полосе у 1717 Å связывают с переносом заряда, а полосу у 1345 Å — с переходом $\pi \rightarrow \pi^*$. В другой статье Нагакуры и сотрудников⁷⁷ приведены спектры поглощения муравьиной и уксусной кислот и этилацетата и сделан расчет электронного спектра для муравьиной кислоты. Согласно этому расчету полоса с максимумом у 1590 Å у муравьиной кислоты на 46,2% относится к типу $\pi \rightarrow \pi^*$, а на 44,7% имеет характер переноса заряда.

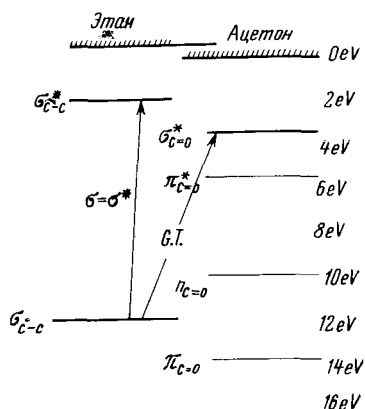
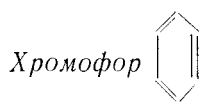


Рис. 11. Схема возможного переноса заряда в некоторых карбонильных соединениях



На долю ароматических соединений пришлось, вероятно, подавляющая часть внимания химиков-теоретиков. Что касается бензола, то он бесспорно был объектом каждого из многочисленных вариантов квантовохимических методов. Характерная особенность бензола по сравнению с ранее рассмотренными хромофорами состоит в том, что здесь нельзя локализовать электроны 2 рл на каком-либо атоме углерода. Все шесть таких электронов принадлежат молекуле целиком. Они должны размещаться, согласно принципу Паули, на трех орбиталях. Поскольку

рованной функциональной группе мы можем приписать вполне определенную полосу или набор полос в спектре поглощения — аналитический признак этого хромофора. Кроме того, мы почти всегда знаем, каким качественно и количественно будет влияние ближайшего окружения, если оно не нарушает «изоляции» рассматриваемого хромофора. Отражение в коротковолновых электронных спектрах внутримолекулярных взаимодействий представляет, несомненно, гораздо больший интерес. К сожалению, об этом еще рано говорить — слишком мал имеющийся литературный материал. Нужно, правда, иметь в виду, что интенсивность работ в далекой УФ области сейчас очень высока и результатов можно ожидать скоро.

Очередной наш вопрос сводится к следующему: являются ли далекая и вакуумная УФ области продуктивными для химика уже в настоящее время? В связи с этим стоит рассмотреть несколько примеров эффективного использования коротковолновых электронных спектров поглощения.

7. Применение спектров поглощения в далекой и вакуумной УФ областях для анализа состава и структуры веществ

Для определения состава смесей и строения соединений, содержащих только насыщенные связи, а поэтому не поглощающих в близкой УФ и видимой областях, далекая и вакуумная УФ области являются единственным источником сведений об электронных спектрах поглощения этих соединений. На рис. 14⁸² приведен спектр холестерина. Структурными элементами этого соединения являются циклогексан и гидроксильная группа. Ни циклогексан, ни циклогексано́л не дают такого поглощения как холестеро́л. Отсюда следует, что избыток поглощения холестерина над циклогексано́лом можно приписать четвертичному углероду.

Изолированная этиленовая группа дает еще более характерное поглощение. Циклогексен и стероиды, в которые циклогексен входит как составная часть — такие как холестеро́л и стигмастеро́л — дают полосу с максимумом у 180 *mμ* (рис. 15)⁸². Увеличение степени замещения у этиленовой связи приводит к монотонному смещению полосы в сторону длинных волн до 200 *mμ*.

Весьма свободно решается с помощью спектра поглощения в далекой УФ области задача об электронном строении пятичленных ненасыщенных гетероциклов.

Возможны два варианта строения таких соединений: первый — диенная система не взаимодействует с гетероатомом, второй — имеется сопряжение между *n*-электронами гетероатома и π -электронами двойных связей. В первом случае спектр поглощения должен представлять собой аддитивную сумму спектров диеновой системы и *n*-электронов. Например, спектр тиофена в этом случае должен почти совпадать с суперпозицией спектров циклогексадиена и тетрагидротиофена. Если реализуется второй вариант, то спектр не будет иметь ничего общего с суперпозицией. Эксперимент однозначно решает вопрос в пользу второго варианта. Таким образом, спектры в далекой УФ области подтверждают ароматичность тиофена и селенофена⁸³.

Спектры в вакуумной УФ области помогли решить вопрос о природе главных междумолекулярных взаимодействий у твердых аммиака, воды и метана. Из сравнения спектров газообразных и замороженных веществ

удалось выяснить, что в первых двух соединениях очень большую роль играют водородные связи, тогда как в последнем они отсутствуют⁸⁴.

Очень важно также, что спектры в далекой и вакуумной УФ областях дают возможность получить сведения о большом числе молекулярных переходов. Это существенно увеличивает надежность квантово-химических расчетов электронных структур и самих спектров. Чем большее число предсказываемых переходов контролируется, тем более объективен результат расчета. У стирола, бензальдегида, ацетофенона и бензонитрила обнаружено от трех до пяти полос в интервале 1500—2200 Å⁸⁵. Расчет этих спектров, основанный на учете взаимодействия между основной, частично возбужденной конфигурацией и конфигурацией с внутримолекулярным переносом заряда привел к хорошему согласию с на-

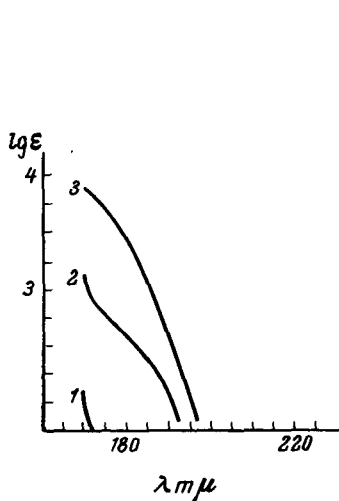


Рис. 14. Спектры поглощения циклогексана (1), циклогексанола (2) и холестерина (3)⁸²

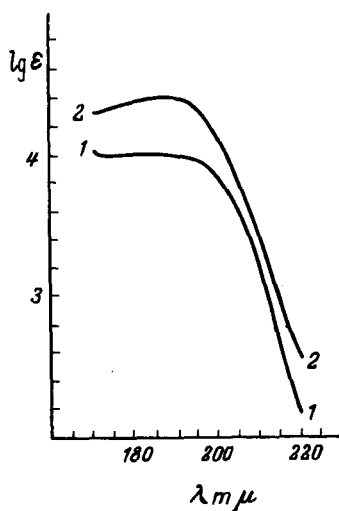


Рис. 15. Спектры поглощения холестерина (1) и стигмастерола (2)⁸²

блюдаемыми спектрами. Вклад конфигурации с переносом заряда оказался равным для стирола 58%, для бензальдегида 68% (для полос в области 2300 Å). В этой же работе получены сведения об электронном средстве групп C=C и C=O.

В заключение следует упомянуть такую важную область применения вакуумной УФ области как определение адиабатических потенциалов ионизации. Здесь важны как спектры поглощения, позволяющие наблюдать и анализировать серии Ридберга, так и фотоионизация^{26, 27, 86}.

Разумеется, перечисленные здесь применения составляют только ничтожную часть возможных и являются просто иллюстрацией. Более полное представление о литературе по этому вопросу читатель сможет составить с помощью библиографического справочника, опубликованного Комстоком в 1960 г.⁸⁷

Вопросам аналитического применения вакуумных УФ спектров в химии посвящены обзорные статьи Кайе⁸⁸ и Джонса и Тейлора³⁹.

Справки о технике и методике эксперимента можно получить в обзорах Прайса⁸⁹, Тусея⁹⁰, Люшера⁹¹, Инна⁹² и Романда и Водара⁹³.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Barrow, Introduction in Molecular Spectroscopy, N. Y., 1962.
2. М. А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, Ф. М., М., 1962.
3. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965.
4. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимболл, Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
5. H. H. Jaffe, M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, N. Y.—L., 1964.
6. J. N. Murrell, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, N. Y., 1963.
7. C. F. Mason, Quart. Rev., **15**, 287 (1961).
8. D. A. Ramsay, Determination of Organic Structures by Physical Methods, 1962, в. 2, стр. 245.
9. R. S. Milliken, Phys. Rev., **50**, 1017 (1936).
10. H. Sporer, E. Teller, Rev. Mod. Phys., **13**, 75 (1941).
11. J. R. Platt, H. B. Kleven, Там же, **16**, 182 (1944).
12. D. W. Turner, См. ⁸, стр. 339.
13. J. P. Phillips, Spectra-Structure Correlation, N. Y., 1964.
14. Ч. Н. Р. Рао, Электронные спектры в химии, «Мир», М., 1964.
15. A. B. F. Duncan, J. P. Howe, J. Chem. Phys., **2**, 851 (1934).
16. G. Moe, A. B. F. Duncan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3140 (1952).
17. W. C. Price, Phys. Rev., **47**, 444 (1935).
18. D. W. Turner, Chem. a. Ind., **1958**, 626.
19. P. G. Wilkinson, R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **23**, 1895 (1955).
20. G. Moe, A. B. F. Duncan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3136 (1952).
21. A. J. Harrison, B. J. Cederholm, M. A. Terwilliger, J. Chem. Phys., **30**, 355 (1959).
22. A. J. Harrison, D. R. W. Price, Там же, **30**, 357 (1959).
23. E. Tannenbaum, E. M. Coffin, A. J. Harrison, Там же, **21**, 311 (1953).
24. C. R. Zobel, A. B. F. Duncan, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2611 (1955).
25. H. Sun, G. L. Weissler, J. Chem. Phys., **23**, 1160 (1955).
26. Ф. И. Вилесов, Усп. физ. наук, **81**, 669 (1963).
27. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, изд. АН СССР, М., 1962.
28. L. W. Pickett, M. Muntz, E. M. McPherson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4862 (1951).
29. B. B. Loeffler, E. C. Eberlin, L. W. Pickett, J. Chem. Phys., **28**, 345 (1958).
30. J. R. Platt, J. Russoff, H. B. Kleven, Там же, **11**, 535 (1943).
31. M. Zelickoff, K. Watanabe, J. Opt. Soc. Am., **43**, 756 (1953).
32. Г. Герцберг, Спектры двухатомных молекул, ИЛ, М., 1948.
33. A. D. Walsh, J. Chem. Soc., **1953**, 2325.
34. С. Рид, Возбужденные электронные состояния химии и биологии, ИЛ, М., 1960.
35. D. W. Turner, J. Chem. Soc., **1959**, 30.
36. J. N. Chapman, A. C. Parker, Там же, **1961**, 2075.
37. K. Stich, G. Rotzler, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, **42**, 1480 (1959).
38. P. S. Ellington, G. D. Meakins, J. Chem. Soc., **1960**, 697.
39. L. C. Jones, L. W. Taylor, Anal. Chem., **27**, 228 (1955).
40. S. Stokes, L. W. Pickett, J. Chem. Phys., **23**, 258 (1955).
41. A. D. Walsh, J. Chem. Soc., **1953**, 2288.
42. G. W. King, C. K. Ingold, Nature, **169**, 1101 (1952).
43. L. Ross, Trans. Faraday Soc., **48**, 973 (1952).
44. P. G. Wilkinson, J. Molec. Spectr., **2**, 387 (1958).
45. J. R. Platt, H. Kleven, W. C. Price, J. Chem. Phys., **17**, 466 (1949).
46. J. B. Armitage, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1952**, 2005.
47. M. Beer, J. Chem. Phys., **25**, 745 (1956).
48. G. Herzberg, K. K. Innes, Canad. J. Phys., **35**, 842 (1957).
49. R. J. Thompson, A. B. F. Duncan, J. Chem. Phys., **14**, 573 (1946).
50. K. Watanabe, J. Mottl, Там же, **26**, 1773 (1957).
51. A. D. Walsh, P. A. Warsop, Trans. Faraday Soc., **57**, 345 (1961).
52. A. D. Walsh, J. Chem. Soc., **1953**, 2296.
53. J. L. Duncan, Discuss. Faraday Soc., **35**, 231 (1963).
54. A. E. Douglas, Там же, **35**, 158 (1963).
55. T. Förster, J. C. Jungers, Ztschr. physik. Chem., **B36**, 387 (1937).
56. H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 417 (1964).
57. L. W. Pickett, M. E. Corning, G. M. Wilder, D. A. Semenov, J. M. Buckley, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1618 (1953).
58. О. А. Агашкин, С. С. Часникова, Г. С. Литвиненко, Д. В. Соколов, Материалы XIV Всес. совещ. по спектроск., Минск, 1964.

59. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **1**, 492 (1933).
60. R. S. Mulliken, Там же, **3**, 506 (1935).
61. S. Bell, J. Molec. Spectr., **16**, 205 (1965).
62. G. J. Hernandez, J. Chem. Phys., **38**, 1644 (1963).
63. A. Lowrey, K. Watanabe, Там же, **28**, 208 (1958).
64. G. J. Hernandez, A. B. F. Duncan, Там же, **36**, 1504 (1962).
65. L. W. Pickett, N. J. Hoeflich, Tien Chan Liu, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4865 (1951).
66. G. J. Hernandez, J. Chem. Phys., **38**, 2233 (1963).
67. M. Ogawa, C. R. Cook, Там же, **28**, 747 (1958).
68. H. McConnell, Там же, **20**, 7004 (1952).
69. W. C. Price, Там же, **3**, 256 (1956).
70. A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc., **42**, 66 (1946).
71. R. J. Holdsworth, A. B. F. Duncan, Chem. Rev., **41**, 311 (1947).
72. J. F. Horwood, J. R. Williams, Spectrochim. Acta, **19**, 1351 (1963).
73. H. Pruger, F. Dörr, Ztschr. Electrochem., **64**, 425 (1960).
74. A. Udvarhazi, M. El-Sayed, J. Chem. Phys., **42**, 3335 (1965).
75. H. D. Hunt, W. T. Simpson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4540 (1953).
76. S. Nagakura, Mol. Phys., **3**, 105 (1960).
77. S. Nagakura, K. Kaya, H. Tsubomura, J. Molec. Spectr., **13**, 1 (1964).
78. P. G. Wilkinson, J. Molec. Spectr., **6**, 1 (1961).
79. J. R. Platt, H. B. Kleven, Chem. Rev., **41**, 301 (1947).
80. M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys., **36**, 552 (1962).
81. P. E. Stevenson, J. Molec. Spectr., **15**, 220 (1965).
82. W. F. Ulrich, Developments in Applied Spectroscopy, N. Y., V. 2, pp. 130, 1963.
83. G. Milazzo, Molecular Spectroscopy Fifth European Congress Amsterdam, 1961, London Butterworth, 1962, pp. 139.
84. K. Dressler, O. Schepp, J. Chem. Phys., **33**, 270 (1960).
85. K. Kimura, S. Nagakura, Theoret. Chim. Acta (Berlin), **3**, 164 (1965).
86. K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, J. Quant. Spectr. and Rad. Transfer **2**, 369 (1962).
87. M. Comstock, Vacuum Ultraviolet Bibliography, Brokhaven National Laboratory Upton, New York, 1960.
88. W. J. Kaye, Appl. Spectr., **15**, 130 (1961).
89. В. Прайс, в сб. Успехи спектроскопии, ИЛ, М., стр. 75, 1963.
90. R. S. Tousey, Appl. Opt., **1**, 679 (1962).
91. E. Lüscher, Chimia, **13**, 277 (1959).
92. E. C. Y. Inn, Spectrochim. Acta, **7**, 65 (1955).
93. J. Romand, V. Vodar, Там же, **8**, 229 (1956).

Институт хим. наук АН Каз. ССР,
Алма-Ата