

УДК 535.34 : 547.7

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ШЕСТИЧЛЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗАЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М. А. Ковнер и С. К. Потанов

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	1460
I. Колебательные спектры . . . . .	1461
1. Геометрическое строение азинов и классификация колебаний . . . . .	1462
2. Экспериментальные данные по колебательным спектрам и их интерпретация . . . . .	1461
3. Общая характеристика силового поля в молекулах азинов . . . . .	1465
4. Общие закономерности и характеристические частоты в колебательных спектрах . . . . .	1468
II. Электронные спектры . . . . .	1469
А. Экспериментальные работы по спектрам поглощения и испускания . . . . .	1469
1. Пиридин . . . . .	1470
2. Диазины . . . . .	1473
3. Сим.-триазин . . . . .	1473
4. Сим.-тетразин . . . . .	1473
Б. Теоретические работы по спектрам поглощения и испускания . . . . .	1474
1. Сравнительная характеристика $\pi$ - $\pi^*$ , $n$ - $\pi^*$ -переходов . . . . .	1474
2. Расчеты возбужденных электронных состояний и основных параметров электронных переходов . . . . .	1475
В. Принципы классификации электронных состояний и интерпретация электронных спектров . . . . .	1479

### ВВЕДЕНИЕ

Шестичленные ароматические азациклические соединения входят в качестве структурных элементов в большое число более сложных соединений, имеющих важные и разнообразные применения. Эти молекулы входят в состав биологически активных веществ<sup>1, 2</sup>. Так, например, производными пиримидина являются тимин и цитозин, фигурирующие в ДНК<sup>3, 4, 5</sup>. Производные пиразина широко используются при синтезе лекарственных препаратов и красителей<sup>6</sup>. Если пиридин, диазины были известны давно, то свободный симметричный триазин был открыт лишь в 1953 г. Грундманном и Кройцберггером<sup>7</sup>; его физические и химические свойства были вскоре детально изучены и описаны в обзоре Финкельштейна и Бойцова<sup>8</sup>. Помимо разнообразных практических применений, рассматриваемые объекты представляют большой интерес также с точки зрения дальнейшего развития теории химического строения.

Одним из основных физических методов изучения строения молекул является спектроскопический метод, и в последние годы большое количество теоретических и экспериментальных исследований было посвящено колебательным и электронным спектрам шестичленных ароматических азациклов. Их интерпретации и систематике посвящен настоящий обзор. Он состоит из двух частей. В первой рассмотрены колебательные спектры пиридина, трех диазинов, триазина и тетразина, а во второй части — дан анализ спектров поглощения и люминесценции этих же веществ. Обзор охватывает все основные экспериментальные и расчетные работы, выполненные до 1966 г.

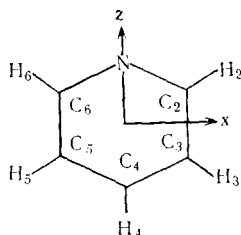
## I. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

## 1. Геометрическое строение азинов и классификация колебаний

Замещение одного или нескольких атомов углерода в бензольном кольце атомами азота влечет за собой изменение силового поля и отклонение кольца от формы правильного шестиугольника. Все молекулы азинов являются плоскими. Длины связей и величины валентных углов

ТАБЛИЦА 1

Длины связей (А) и валентные углы в молекуле пиридина по данным различных авторов



Связи и углы	Метод					расчет <sup>15</sup>
	дифракция электронов <sup>10</sup>	микроволновой спектр <sup>12</sup>	микроволновой спектр <sup>14</sup>	микроволновой спектр <sup>12</sup>	дифракция электронов <sup>14</sup>	
C <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	1,090	1,080	1,080	1,085	1,078	1,092
C <sub>3</sub> —H <sub>3</sub>	1,090	1,080	1,080	1,080	1,078	1,080
C <sub>4</sub> —H <sub>4</sub>	1,090	1,080	1,080	1,075	1,078	1,080
N—C <sub>2</sub>	1,370	1,350	1,355	1,342	1,377	1,355
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	1,405	1,390	1,390	1,391	1,377	1,397
C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	1,405	1,390	1,390	1,398	1,377	1,397
C <sub>6</sub> NC <sub>2</sub>	119°	117°	115°30'	116°42'	—	114°46'
NC <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	121°	123°	—	124°	—	125°04'
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	121°	119°48'	—	118°36'	—	118°23'
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	121°	117°24'	—	118°06'	—	118°20'
NC <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	115°44'	—	114°18'
C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	120°16'	—	120°38'
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	—	—	—	120°17'	—	120°30'
C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	—	—	—	121°07'	—	121°07'
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	120°57'	—	120°50'

определяли при помощи различных физических методов: рентгеноструктурный анализ, электронография, микроволновые спектры, изучение вращательной структуры электронных спектров. Полная сводка всех геометрических параметров азинов составлена Березиным<sup>9</sup> и представлена в табл. 1, 2. Опытные данные по геометрическому строению пиридазина отсутствуют. Указанные в табл. 1 и 2 оси координат применены при классификации нормальных колебаний азинов по типам симметрии. Группы симметрии и типы колебаний для каждой из молекул приведены ниже.

Пиридин:  $C_{2v}$ ,  $10A_1 + 3A_2 + 9B_1 + 5B_2$ .

Пиримидин:  $C_{2v}$ ,  $9A_1 + 2A_2 + 8B_1 + 5B_2$ .

Пиридазин:  $C_{2v}$ ,  $9A_1 + 4A_2 + 8B_1 + 3B_2$ .

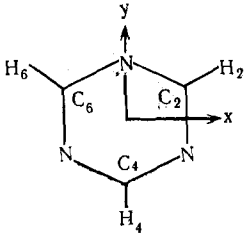
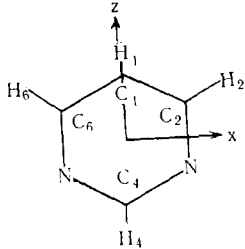
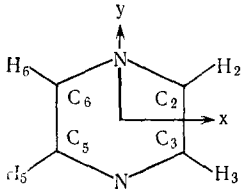
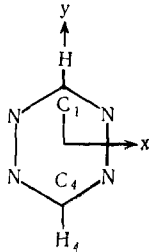
Пиразин:  $D_{2h}$ ,  $5A_g + 2A_u + 4B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + 4B_{2u} + 2B_{3g} + 4B_{3u}$ .

Сим.-триазин:  $D_{3h}$ ,  $3A'_1 + 2A'_2 + 2A''_2 + 5E' + 2E''$ .

Сим.-тетразин:  $D_{2h}$ ,  $4A_g + A_u + 3B_{1g} + 2B_{1u} + 3B_{2g} + 2B_{3g} + 3B_{3u}$ .

ТАБЛИЦА 2

Длины связей (А) и валентные углы в молекулах пиразина, пиримидина, *сим*-триазина и *сим*-тетразина

Связи и углы	Пиразин			Пиримидин		<i>Сим</i> -триазин		<i>Сим</i> -тетразин
								
	дифракция электронов <sup>10</sup>	дифракция рентгеновских лучей <sup>17, 18</sup>	вращательная структура УФ спектра <sup>19</sup>	дифракция рентгеновских лучей <sup>16</sup>		дифракция рентгеновских лучей <sup>20</sup>	вращат. спектр КР <sup>21</sup>	дифракция электронов <sup>22</sup>
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> —N	1,39	1,378	1,395	1,38 1,41				
C—N	1,35	1,334	1,341	1,35 1,36 1,33 1,34		1,319	1,338	1,334
N—N C—H CNC	1,09 120°	1,05 115°66'	1,085 116°	115°12' 115°06' 128°12' 122°30' 122°42'		1,00 113°12'	1,084 113°12'	1,321
NCN CCN	120°	122°24'	122°			126°48'	126°48'	127°22'
CNN CCC NCH CCH		116°54' 120°18'		116°18'				115°57'

Колебания типов симметрии  $A_1, B_1, A_g, B_{1g}, B_{2u}, B_{3u}, A'_1, A'_2, E'$  — плоские, остальные колебания — неплоские. Колебания  $E', E''$  — двукратно вырождены. Все колебания молекул с симметрией  $C_{2v}$ , колебания с индексом  $g$  и колебания  $A_1, E', E''$  активны в спектрах комбинационного рассеяния (СКР), колебания  $A_1, B_1, B_2$ , колебания с индексом  $u$  и колебания  $A'_2, E'$  активны в инфракрасных спектрах (ИКС). Колебания типов  $A_u$  и  $A'_2$  запрещены правилами отбора и неактивны в колебательных спектрах обоих типов.

## 2. Экспериментальные данные по колебательным спектрам и их интерпретация

**а. Пиридин.** Исследования СКР пиридина проводили неоднократно<sup>23–30</sup>. Во всех указанных работах интенсивность оценивали лишь качественно или по десятибалльной шкале. Измерения деполяризаций выполнены<sup>23, 24</sup> лишь для очень немногих линий, причем эти деполяризации не являются истинными. Единственной работой, в которой были получены количественные данные для стандартных интенсивностей и измерены истинные деполяризации, а также ширины линий СКР, является<sup>31</sup>.

ИКС паров пиридина получены в работах<sup>32</sup> и<sup>27</sup>, а жидкого пиридина — приводятся в<sup>24, 27, 33–35</sup>. Интерпретация колебательных спектров стала значительно более надежной после исследования СКР и ИКС пиридина  $d_5$ <sup>24</sup>, СКР и ИКС жидких и парообразных  $4d$ -,  $2,6-d_2$ ;  $3,5-d_2$ -пиридинов<sup>29</sup>. В работе<sup>29</sup> получен также ИКС паров самого пиридина. ИКС жидких и парообразных  $2,6-d_2$ - и  $3,5-d_2$ -пиридинов были затем детально исследованы в<sup>36</sup>. В<sup>37</sup> были получены ИКС  $2d$ -,  $3d$ - и  $4d$ -пиридинов.

До решения задачи о нормальных колебаниях пиридина и его дейтеропроизводных интерпретация колебательных спектров основывалась на правиле произведений для частот изотопических молекул, правилах отбора, сопоставлении спектров пиридина и дейтеропиридинов со спектрами бензола и дейтеробензолов, сравнении ИКС и СКР, спектров жидкого и парообразного пиридинов<sup>24, 29</sup>. В<sup>36</sup> был выполнен теоретический расчет частот колебаний пиридина и пиридина- $d_5$  с силовыми постоянными бензола, не давший удовлетворительных результатов. Первое сообщение о полном расчете всех частот колебаний пиридина и дейтеропиридинов было сделано в<sup>38</sup>. Решение задачи о неплоских колебаниях пиридина и дейтеропиридинов с определением системы силовых постоянных было получено в<sup>39</sup>, а для плоских колебаний — в<sup>40</sup>. В<sup>41</sup> вновь был выполнен расчет частот плоских колебаний пиридина и пиридина- $d_5$  с силовыми постоянными бензола. Частоты и формы колебаний  $4d$ -,  $2,6-d_2$ ,  $3,5-d_2$ -пиридинов и смещения атомов при всех 27 колебаниях пиридина,  $4d$ -,  $2,6-d_2$ -,  $3,5-d_2$ - и  $d_5$ -пиридинов с силовыми постоянными бензола вычислены в<sup>42</sup>. В<sup>43</sup> для расчета частот этих же молекул была применена потенциальная функция Юри — Брэдли. Напомним, что преимуществом такой функции является уменьшенное количество силовых постоянных в сравнении с полной квадратичной потенциальной функцией в валентно-силовой системе колебательных координат. Однако, как выяснено в результате имевших место в последние годы дискуссий, это преимущество неэффективно, так как силовые постоянные Юри — Брэдли лишены реального физического смысла. Поэтому неудивительно, что в<sup>43</sup> не было достигнуто достаточно хорошего совпадения вычисленных и опытных значений частот.

Наиболее полная интерпретация колебательных спектров пиридина и дейтеропиридинов достигнута в<sup>39, 40</sup> и<sup>9</sup>. Ее достоверность основана на полном решении обратной колебательной задачи, вычислении форм ко-

лебаний и смещений атомов при колебаниях и подтверждена хорошим соблюдением правил прозведений и правил сумм Свердлова для квадратов частот <sup>44</sup> и самих частот <sup>45</sup> для изотопических молекул и полного изотопического правила <sup>46</sup> Бродерсена и Лангсета.

б. *Пиримидин*. Экспериментальные данные являются гораздо более ограниченными, чем в случае пиридина. СКР жидкого пиримидина были получены в <sup>47</sup>, <sup>48</sup>. В последней работе предложена интерпретация полученных спектров. Кривая поглощения в области  $750\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  приведена в <sup>49</sup>. Отдельные узкие участки ИКС изучены в <sup>50-53</sup>. Более детальное исследование ИКС выполнено в <sup>47</sup>. Некоторые колебательные частоты были получены из спектра флуоресценции, снятого при низкой температуре <sup>54</sup>. Расчет частот и форм колебаний и интерпретация колебательных спектров выполнены в <sup>55</sup>. В <sup>56</sup> сравниваются частоты и интенсивность полос неплоских колебаний пиридина, пиримидина и их метилпроизводных с соответствующими частотами и интенсивностями бензола и его замещенных. Такое сравнение внесло некоторые изменения в ранее принятую интерпретацию отдельных полос, но мы не имеем возможности остановиться на этих деталях.

в. *Пиридазин*. СКР и ИКС жидкого пиридазина получены в <sup>47</sup>, <sup>48</sup>, причем в первой из этих работ в СКР найдено всего 5 частот, а ИКС исследован лишь в области  $\nu > 650\text{ см}^{-1}$ . Во второй работе оба спектра изучены более детально, причем ИКС начинается с  $370\text{ см}^{-1}$ . В этой работе предложено также отнесение частот к типам симметрии. Расчет всей системы фундаментальных частот выполнен в <sup>57</sup>.

г. *Пиразин*. СКР и ИКС получены в <sup>47</sup>. В <sup>48</sup>, наряду с ИКС и СКР жидкого пиразина, получен ИКС его паров. Некоторые частоты колебаний определены из спектра флуоресценции при низкой температуре <sup>58</sup>, <sup>59</sup>. Ни одно из этих исследований не дает полной системы фундаментальных частот, но они взаимно дополняют колебательный спектр.

Первая теоретическая интерпретация была дана в <sup>48</sup>. Она основывалась на правилах отбора (альтернативный запрет), интенсивностях и деполяризациях и сравнении со спектрами бензола и пиридина. Такой подход не решает задачу, но служит важной предпосылкой для теоретического расчета, впервые выполненного в <sup>60</sup>. Но в этом расчете использовались силовые постоянные бензола, и он не дал удовлетворительного совпадения вычисленных и опытных значений частот. В <sup>61</sup>, <sup>62</sup> были выполнены новые расчеты частот неплоских и плоских колебаний. Но наиболее полное решение задачи о неплоских и плоских колебаниях с полной квадратичной потенциальной функцией и с применением методики вычисления производных от частот по силовым постоянным было выполнено в <sup>63</sup>, <sup>64</sup>. Однако полученная и в этих работах интерпретация не может считаться окончательной, так как число определяемых силовых постоянных превосходило число частот. В этом случае ни сами силовые постоянные, ни отнесения частот не определяются однозначно.

Новые возможности теоретических расчетов открылись после получения колебательных спектров дейтеропиразинов. В <sup>65</sup> были получены СКР жидких пиразина и пиразина- $d_4$  и ИКС пиразина- $d_4$  в жидком и парообразном состояниях. В этой работе подробно обсуждены различные варианты отнесений отдельных частот с учетом правила произведений и отнесения составных частот. В <sup>66</sup> были исследованы ИКС пиразина, *цис*- $d_2$ -,  $d_4$ -пиразинов в широком интервале  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  в парообразном и твердом состояниях. В этой работе для отнесения частот привлечены такие новые данные, как измерение дихроизма ориентированных кристаллов, анализ вращательных контуров и поляризационные измерения. Эти характеристики позволили определить неактивные в ИКС час-

тоты пиразина типов симметрии  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ . Наконец, некоторые дополнительные сведения о колебательных частотах пиразина могли быть получены из анализа колебательной структуры его УФ спектра <sup>67, 68</sup> поглощения и сопоставления частот основного и возбужденного электронных состояний. Несмотря на столь разнообразные по методам подходы к проблеме, ее окончательное решение достигнуто не было, так как интерпретации различных авторов не согласуются между собой.

Новый теоретический расчет частот плоских колебаний пиразина, *цис*-пиразина- $d_2$  и пиразина- $d_4$  был выполнен в <sup>69</sup>, и притом как с валентно-силовой потенциальной функцией, так и с потенциальной функцией Юри — Брэдли. То обстоятельство, что оба варианта привели к одному и тому же отнесению частот, является обнадеживающим. Однако это отнесение противоречит во многих случаях результатам других авторов. Очевидно, остается актуальной задача получения СКР пиразина- $d_2$  и проведения новых теоретических расчетов с учетом всех изотопических правил.

д. *Сим.-триазин*. Первые СКР и ИКС были получены в работе <sup>70</sup>, в которой предложено и первое отнесение частот. Затем анализ СКР и ИКС был выполнен в <sup>71, 72</sup>. Но наиболее полное исследование СКР и ИКС *сим.-триазина* и *сим.-триазина- $d_3$*  проведено в <sup>73</sup>, причем ИКС получены как для жидких, так и для газообразных состояний. В этой работе произведен также приближенный расчет частот колебаний. Затем расчет частот плоских колебаний *сим.-триазина* и *сим.-триазина- $d_3$*  был выполнен в <sup>74</sup> с потенциальной функцией Юри — Брэдли. Однако расчет привел к отнесению частот, при котором плохо соблюдалось правило сумм для частот изотопических молекул. Попытка решения обратной колебательной задачи с определением 19 силовых постоянных предпринята в <sup>75</sup>, однако такое решение нельзя считать полным.

Решение задач о неплоских и плоских колебаниях обеих молекул с силовыми постоянными пиридина в качестве постоянных нулевого приближения получено соответственно в <sup>63</sup> и <sup>64</sup>.

е. *Сим.-тетразин*. ИКС *сим.-тетразина* и его  $d$ - и  $d_2$ -производных исследованы в <sup>76</sup>, причем ИКС *сим.-тетразина* в области  $700\text{—}3070\text{ см}^{-1}$  сняты для трех состояний — твердой замороженной фазы, раствора в  $\text{CCl}_4$  и паров. Вместе с тем ИКС дейтеропроизводных получены не для изотопически чистых веществ, а для смесей с различным процентным содержанием тетразина и тетразинов- $d$  и - $d_2$ . Это обстоятельство сильно затрудняло интерпретацию. Насколько нам известно, СКР *сим.-тетразина* не получен, но некоторые частоты, которые должны быть активными в СКР, проявляются в ИКС как слабые линии в нарушение альтернативного запрета. Некоторые дополнительные данные для отнесения частот получены из анализа колебательной структуры полос поглощения в УФ области <sup>77, 78</sup> *сим.-тетразина* и тетразина- $d_2$ .

Перечисленные ограниченные спектроскопические данные вместе с правилом произведений и решением задачи о нормальных колебаниях *сим.-тетразина* <sup>64</sup> позволили получить интерпретацию его колебательного спектра, которую следует считать предварительной. Для ее уточнения необходимо получение СКР и проведение новых расчетов. Мы имели возможность лишь кратко осветить эволюцию наших знаний о колебательных спектрах азинов, не останавливаясь на обсуждении отдельных частот. Результаты сопоставления всех спектров и расчетов частот и форм колебаний и смещений атомов при колебаниях сведены в табл. 3, в которой представлены 27 фундаментальных частот пиридина, 24 фундаментальных частоты каждого из диазинов, 21 и 18 фундаментальных частот *сим.-триазина* и тетразина. В табл. 3 частоты все азинов сопо-

ТАБЛИЦА 3

## Интерпретация колебательных спектров азинов

Типы	Бензол			Пиридин		Пиримидин			Пириазин			Пиразин			Сим.-триазин			Сим.-тетразин	
Типы симметрии	Номера по Вильсону	$\nu, \text{см}^{-1}$	Типы симметрии	СКР $\nu, \text{см}^{-1}$	ИКС $\nu, \text{см}^{-1}$	Типы симметрии	СКР $\nu, \text{см}^{-1}$	ИКС $\nu, \text{см}^{-1}$	Типы симметрии	СКР $\nu, \text{см}^{-1}$	ИКС $\nu, \text{см}^{-1}$	Типы симметрии	СКР $\nu, \text{см}^{-1}$	ИКС $\nu, \text{см}^{-1}$	Типы симметрии	СКР $\nu, \text{см}^{-1}$	ИКС $\nu, \text{см}^{-1}$	Типы симметрии	ИКС $\nu, \text{см}^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$E_u^{-I}$	20в	3080	$B_1$	3090 (2)	3080 (о. с.)	$B_1$		3095 (ср.)	$A_1$	3063 (5п)	3062 (с.)	$B_{3u}$		3070 (о. с.)	$E'$		3056 (с.)		
$E_u^{-II}$	20а	3080	$A_1$	3069 (0)		$A_1$	3083 (1)								$E'$		3056 (с.)	$B_{3u}$	3070 (ср.)
$A_{1g}$	2	3062	$A_1$	3054 (8; 0,36)	3055 (с.)	$A_1$	3048 (10п)	3047 (с.)	$A_1$	3043 (6п)		$A_g$	3060 (9п)		$A'_1$	3042 (10п)			
$B_{1u}$	13	3060	$A_1$	3054 (8; 0,36)	3055 (с.)	$A_1$	3001 (1)		$B_1$		3075 (о. с.)	$B_{2u}$	3090					$A_g$	3040 (сл.)
$E_g^{+II}$	7в	3047	$B_1$	3035 (0)	3036 (о. с.)	$B_1$				3043		$B_{1g}$	3060 (9п)						
$E_g^{+I}$	8а	1596	$A_1$	1580 (5; дп?)	1583 (о. с.)	$A_1$	1566 (5)	1570 (о. с.)	$A_1$	1578 (2)	1572	$A_g$	1584 (3п.)		$E'$	1555 (3дп)	1556 (с.)	$A_g$	(1489)
$E_g^{+II}$	8в	1596	$B_1$	1572 (5)	1572 (ср.)	$B_1$	1566 (5)	1570 (о. с.)	$B_1$	1565 (3)	1565 (с.)	$B_{1g}$	1523 (3дп)		$E'$	1555 (3дп)	1556 (с.)	$B_{1g}$	(1543)
$E_u^{-II}$	19а	1485	$A_1$	1480 (2; 0,26)	1482 (с.)	$A_1$	1466 (1)	1467 (с.)	$A_1$	1446 (1)	1444 (с.)				$E'$	1410 (2дп)	1410 (о. с.)		
$E_u^{-I}$	19в	1485	$B_1$	1437 (0)	1441 (о. с.)	$B_1$	1398 (0)	1402 (о. с.)	$B_1$		1414 (с.)	$B_{2u}$		1413 (о. с.)	$E'$	1410 (2дп)	1410 (о. с.)	$E_{2u}$	1434 (сл.)
$A_{2g}$	3	1326	$B_1$	1288 (1)	1296 (о. с.)	$B_1$	(1304)	(1304)	$A_1$	1283 (3)	1283 (с.)	$B_{1g}$	(1350)		$A'_2$	1278 (00)		$B_{1g}$	1278 (сл.)
$B_{2u}$	14	1310	$B_1$	1224	1226	$B_1$	1227 (3)	1227 (с.)	$B_1$	1239 (2)		$B_{3u}$		1346 (о. сл.)					
$E_g^{+I}$	9а	1178	$A_1$	1218 (5; 0,74)	1217 (с.)	$A_1$	1137 (4п)	1141 (с.)	$A_1$	1158 (6п)	1160 (ср.)	$A_g$	1232 (2п)		$E'$	1176 (2дп)	1174 (ср.)		
$E_g^{+II}$	9в	1178	$B_1$	1145 (1; дп)	1148 (с.)	$B_1$		1161 (с.)				$B_{3u}$		1490 (с.)	$E'$	1176 (2дп)	1174 (ср.)	$B_{2u}$	1187 (о. с.)
$E_u^{-I}$	10в	1037	$B_1$		1081	$B_1$	1160 (1)	1071 (с.)	$A_1$	1063 (8п)	1063 (с.)				$A'_2$	1068 (сл.)		$B_{2u}$	1085 (ср.)
$E_u^{-II}$	18а	1037	$A_1$	1068 (1)	1068 (с.)		1074 (8)		$B_1$		1052 (ср.)	$B_{3u}$		1135 (с.)				$B_{3u}$	1106 (о. с.)

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$B_{1u}$	12	1010	$A_1$	1030 (10, 0,05)	1030 (о. с.)	$A_1$	1053 (8п)	1055 (ср.)	$B_1$	1006 (2)	1009 (о. с.)	$B_{2u}$		1021 (о. с.)	$A'_1$	1132 (8п)	1132 (о. сл.)	$B_{3u}$	1200 (о. с.)
$A_{1g}$	1	992	$A_1$	991 (10; 0,05)	991 (о. с.)	$A_1$	991 (10п)	991 (с.)	$A_1$	962 (7п)	964 (с.)	$A_g$	1015 (9п)		$A'_1$	992 (7п)		$A_g$	990 (о. сл.)
$E_u^{+II}$	17a	970	$A_2$	979 (1)	981 (сл.)	$A_2$	870 (0)		$B_2$		987 (сл.)	$A_u$	(950)		$E''$		830 (ср.)		
$B_{2g}$	5	985	$B_2$	933 (1)	938 (о. сл.)	$B_2$		980 (сл.)	$A_2$	936 (1)		$B_{3g}$	753 (1)		$A''_2$		925 (о. сл.)	$B_{3g}$	925 (ср)
$E_g^{-I}$	10a	849	$A_2$	883 (2)	883 (о. сл.)				$A_2$	906 (1)		$B_{2g}$	925 (1дп)						
$E_g^{-II}$	10в	849	$B_2$	883 (2)	883 (о. сл.)	$B_2$	814 (0)	806 (с.)										$B_{1u}$	800 (о. с.)
$B_{2g}$	4	703	$B_2$	748 (0)	749 (о. с.)	$B_2$	724 (1)	722 (о. с.)	$A_2$	751 (1)		$B_{3g}$	703 (3дп)		$A''_2$		737 (с.)		
$A_{2u}$	11	671	$B_2$	705 (0)	703 (о. с.)	$B_2$	679 (6)	679 (ср.)	$B_2$		760 (о. с.)	$B_{1u}$		786 (о. с.)				$B_{3g}$	(775)
$E_g^{+II}$	6в	606	$B_1$	652 (5; 0,84)	653 (сл.)	$B_1$		667 (с.)	$A_1$	661 (2дп)	664 (ср.)	$B_{1g}$	641 (1)		$E'$	676 (6дп)	657 (с.)	$B_{1g}$	(679)
$E_g^{+I}$	6a	606	$A_1$	602 (2; 0,75)	604 (с.)	$A_1$	623 (2дп)	624 (о. с.)	$B_1$	619 (2дп)	619 (о. с.)	$A_g$	609 (1)		$E'$	676 (6дп)	657 (с.)	$A_g$	737?
$E_u^{+I}$	16в	405	$B_2$	404 (1дп)	405 (с.)	$B_2$		344 (о. с.)	$A_2$	421 (1)		$B_{1u}$		417 (о. с.)	$E''$	340 (4дп)		$B_{1u}$	(340)
$E_u^{+II}$	16в	405	$A_2$	377		$A_2$	394 (2)		$B_2$	367 (2дп)	370 (с.)	$A_u$	(400)		$E''$	340 (4дп)		$A_u$	(319)
												$B_{2u}$		1063 (о. с.)	$E''$		830 (ср.)		

Примечания: о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о. сл. — очень слабая, п — поляризованная, дп — деполаризованная.



ставлены между собой и с частотами бензола, для которых указаны общепринятые номера по Вильсону <sup>79</sup>. Для каждой молекулы указаны типы симметрии. Табл. 3 позволяет проследить за изменчивостью частот в ряду азинов. К сожалению, за недостатком места мы не включили в таблицу частоты дейтероазинов.

### 3. Общая характеристика силового поля в молекулах азинов

В настоящее время установлено, что колебательные спектры несут большой объем информации о силовых полях в молекулах. В самом деле, полное решение обратной колебательной задачи с установлением системы силовых постоянных и коэффициентов влияния позволяет сделать выводы о распределении сил в молекуле и об изменениях силового поля в рядах соединений. Так, из сравнения этих характеристик для бензола и пиридина следует, что замещение одного атома углерода атомом азота приводит к нарушению равноценности связей кольца. Связь CN отличается большей упругостью в сравнении с остальными связями кольца и связью CC в бензоле. Происходит также увеличение упругости углов. Связь CN оказывает большее сопротивление выходу из плоскости кольца, чем связь CC. Вместе с тем ослабевают взаимодействия несоседних структурных элементов кольца по сравнению с соответствующими взаимодействиями в бензоле, что качественно можно объяснить большей степенью локализации  $\pi$ -электронов в пиридине. Угол CNC выделяется по своим свойствам, как и связь CN, что, очевидно, связано с ролью неподеленной пары электронов атома азота. Ее роль проявляется и в том, что взаимодействие соседних связей в кольце слабее, если общим атомом этих связей служит атом азота. Взаимодействие несоседних внутренних углов между собой и с внешними углами ослабевает с ростом числа атомов азота в кольце. Эти выводы сделаны преимущественно на основании анализа систем коэффициентов влияния <sup>9</sup>. Сопоставление их с другими характеристиками молекул (длины и энергии связей, заряды на атомах, порядки связей) указывает на наличие симбатности между этими величинами. Особенно интересно установление параллелизма между свойствами коэффициента влияния каждого азацикла и его ароматичностью, а также со значениями  $\sigma$ -постоянных Гамметта <sup>9</sup>.

### 4. Общие закономерности в колебательных спектрах азинов

Сравнительный анализ колебательных спектров бензола и азинов, а также расчеты форм колебаний и смещений атомов позволяют выявить следующие общие закономерности:

а. При переходе от бензола к азациклам происходит снятие вырождения с 10 вырожденных колебаний бензола. Каждая двукратно вырожденная частота расщепляется на две компоненты (за исключением *сим*-триазина). Величина расщепления невелика, но зависит от числа и положения атомов азота.

б. По форме и смещениям атомов многие колебания азациклов и бензольного кольца сходны; они близки также и по значениям самих частот, которые могут быть подразделены на следующие группы <sup>9</sup> ( $\text{см}^{-1}$ ): 1600—1500 — плоские валентно-деформационные колебания с той или иной степенью участия связей кольца, его внешних и внутренних углов. Эти линии интенсивны в СКР и ИКС. 1500—1400 — плоские деформационно-валентные колебания с преимущественным участием углов CCH. Характеризуются высокой интенсивностью в ИКС. 1200—1060 — плоские валентно-деформационные колебания углеродно-азот-

ного скелета. 1010—960 — плоские валентные колебания связей кольца. Отличаются высокой интенсивностью в СКР и ИКС. 740—600 — плоские колебания внутренних углов кольца. Интенсивности непостоянны в ряду азациклов. 760—670, 420—320 — неплоские колебания связей  $\text{C}\text{C}$ ,  $\text{C}\text{N}$ ,  $\text{NN}$ . Отчасти относятся также к неплоским колебаниям связей  $\text{C}\text{H}$ . Частоты первого из указанных интервалов, как правило, отличаются высокой интенсивностью в ИКС.

Помимо классификации частот по колебаниям связей и углов, представляется возможным указать наборы частот, на которых может основываться идентификация отдельных азинов<sup>80–88</sup>. Однако рассмотрение этой аналитической проблемы выходит за рамки данной статьи.

## II. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

### А. Экспериментальные работы по спектрам поглощения и испускания

#### 1. Пиридин

а. *Спектры паров.* Первые исследователи<sup>89–92</sup> спектров паров в области 3000—2400 Å встретились с трудностями в расположении большого числа наблюдаемых линий в электронно-колебательных прогрессиях с общим началом. Колебательный анализ полос<sup>93</sup> показал, что в этой области проявляются два электронных перехода с частотами 0—0-полос 34 769 и около 38 350  $\text{см}^{-1}$ . Им соответствуют две системы полос: очень слабая, маскируемая диффузной более сильной системой в коротковолновой части спектра. Первая система не имеет аналога в спектре бензола, тогда как вторая аналогична поглощению бензола в области 2600 Å. В<sup>94</sup> вновь было отмечено сходство спектра пиридина в области 2500 Å с поглощением бензола при 2600 Å. В<sup>95</sup> граница исследования спектра была расширена до 1500 Å, причем было установлено существование двух новых областей поглощения в интервалах 47 800—54 500 и 54 500—64 000  $\text{см}^{-1}$ . В этой работе даны также оценки сил осцилляторов. При дальнейшем анализе<sup>96</sup> в интервале 1800—1600 Å были найдены, по крайней мере, три системы полос: резкая, диффузная и непрерывная. Таким образом, в спектре поглощения присутствуют пять систем полос: две резких при 34 769, 54 000 и три диффузных при 39 000, 49 769, 56 405  $\text{см}^{-1}$ , причем сравнение этого спектра со спектрами других ароматических соединений<sup>97</sup> свидетельствует о возможности его использования для аналитических целей.

б. *Спектры растворов.* Для выяснения природы спектра поглощения и отдельных полос существенными оказываются исследования изменений спектра в различных растворителях. Впервые спектр раствора в гептане был изучен в<sup>98</sup>, а водного раствора — в<sup>99</sup>. Из спектров во многих растворителях<sup>92, 95, 100, 101</sup> можно было заключить, что максимумы поглощения смещаются мало, а интенсивности возрастают в ряду: углеводороды, вода, спирты, кислоты. Эта закономерность была использована<sup>102</sup> для определения кислотно-основных свойств различных веществ по отношению к пиридину. В<sup>100</sup> отмечено, что поглощение при 34 769  $\text{см}^{-1}$  исчезает в полярных растворителях.

#### 2. Диазины

а. *Спектры паров.* В первых исследованиях поглощения в близкой УФ области пиримидина<sup>103</sup>, пиридазина и пиразина<sup>104</sup> были обнаружены по две системы полос — диффузная и резкая. Первая соответствует поглощению бензола при 2600 Å, а вторая находится в более длинноволновой области. Анализ колебательной структуры резкой системы полос (3200 Å) пиразина выполнен в<sup>19, 105–107</sup> и диффузной системы — в<sup>106</sup>.

В <sup>107</sup>, помимо колебательной структуры, исследована вращательная структура полос всех трех диазинов. Важно отметить, что 0—0-полосы оказались поляризованными перпендикулярно плоскости молекулы азина. Кроме названных полос, следует указать на слабое поглощение пиразина в области 3700 Å, структура которого изучена в <sup>108</sup>.

В более коротковолновой области 2000—1500 Å поглощение пиримидина и пиразина изучено в <sup>96</sup> и всех трех диазинов — в <sup>68</sup>. В спектрах пиримидина, пиридазина и пиразина обнаружены соответственно 4, 2 и 3 полосы с длинами волн 1932, 1911, 1777, 1705; 1940, 1745; 1960, 1800, 1650 Å, причем в случае пиридазина предполагается еще существование полосы при 2000 Å. В <sup>68</sup> исследованы также спектры поглощения полностью дейтерированных диазинов.

б. *Спектры растворов.* Спектры поглощения пиримидина в различных полярных растворителях и в углеводородах получены в <sup>103, 109</sup>, пиридазина — в <sup>110–112</sup>, пиразина — в <sup>104</sup> и всех трех диазинов в <sup>113, 114</sup>. Эти работы относятся к резким полосам спектров паров, и из них вытекают следующие закономерности. При увеличении концентрации содержащего гидроксильную группу растворителя в его смеси с углеводородом происходит коротковолновый сдвиг при практически неизменной интенсивности, причем колебательная структура размывается, и поглощение становится непрерывным. С ростом концентрации кислоты поглощение всех диазинов постепенно исчезает.

Полосы, соответствующие диффузным полосам паров, обнаруживают в растворителях иные свойства. Происходит незначительный гиперхромный эффект при практическом сохранении положений максимумов (в воде и гидроксилсодержащих растворителях). В кислотных растворителях имеет место сильный гиперхромный эффект, батохромный эффект — в случае пиразина и гипсохромный — в случаях других диазинов. В <sup>115–117</sup> найдено двухступенчатое изменение  $\epsilon_{\max}$  от pH (для всех диазинов).

в. *Поглощение и фосфоресценция при низких температурах.* В <sup>58</sup> впервые наблюдается люминесценция пиразина при 77° K в ЭПА и соответствующее поглощение в изопентане при 293° K в области  $26\,000\text{ см}^{-1}$  с одной прогрессией  $\Delta\nu=606\text{ см}^{-1}$ . Более детально фосфоресценция пиразина при 90° K во многих растворителях изучена в <sup>59</sup>. По действию на спектр их можно разделить на две группы: в ЭПА, этаноле, петролейном эфире полосы носят диффузный характер, тогда как в кристаллических матрицах  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , диоксана, бензола, полосы обладают резко выраженной линейчатой структурой. Аналогичные исследования проведены в <sup>54</sup> для пиримидина. Влияние растворителей на фосфоресценцию пиразина и пиримидина изучено также в <sup>118, 119</sup>. В <sup>120</sup> изучали фосфоресценцию всех трех диазинов, и оказалось, что пиридазин не фосфоресцирует вообще.

Проведенные по методу фотоселекции <sup>121</sup> поляризационные измерения <sup>122–124</sup> позволили установить поляризацию фосфоресценции пиримидина и пиразина вдоль осей  $x$  и  $y$  соответственно (см. табл. 2).

В <sup>125, 126</sup> обнаружено усиление запрещенных правилами отбора переходов в поглощении всех трех диазинов в кристаллах  $\text{H}_2$ , Ne, Ar, Kr, Xe при 4,2° K.

### 3. Сим-триазин

В спектре поглощения паров <sup>127</sup> в области  $13\,000\text{--}45\,000\text{ см}^{-1}$  обнаружены две системы полос — резкая и диффузная с максимумами при  $36\,780$  и  $45\,000\text{ см}^{-1}$ . При растворении в ацетонитриле, метаноле, воде

Интерпретация электронных спектров азинов

ТАБЛИЦА 4

Вещество	Характеристика полос	По данным <sup>68,72</sup> $B_a^-$ , $B_b$ -полосы		По данным <sup>68</sup> Ридбер- говские серии пара	По данным <sup>68,172</sup> $L_a$ -полосы			По данным <sup>68,101,127,138,172</sup> $L_b$ -полосы					По данным <sup>107,127,134,138,174</sup>				
		пары	выч.		пары	выч.	пары	растворители:				выч.	раств. вода	раств. спирт	пар.л	раств. угле- водород	выч.
								углеводород	вода	спирт	кислота						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Пиридин	Симметрия и поляризация		${}^1B_{1,x}$ ${}^1A_{1,z}$		${}^1A_{1,z}$	$\pi-\pi^*$ -переходы			${}^1B_{1,x}$					$n-\pi^*$ -пере- ходы	${}^1B_{2,y}$		
	Положение 0—0-полосы, Å	1773	1726 1704	1852	2009	1975	2564					2470			2876	2904	2910
	Положение максимума, Å $\epsilon_{\max}$	1716						2520 2090	2530 3000	2530 3600						2703	
	Сила осциллятора	1,3	1,092 1,132	1,3	0,20	0,045		0,03				0,043				0,03	
Пирими- дин	Симметрия и поляриза- ция		${}^1A_{1,z}$ ${}^1B_{1,x}$		${}^1A_{1,z}$				${}^1B_{1,x}$								
	Положение 0—0-полосы, Å	1705	1732 1667	1777	1911	1920	2481					2435			${}^1B_{2,y}$ 3218	3246	3064
	Положение максимума, Å $\epsilon_{\max}$	1666						2430 2030	2430 3210	2430 2920	2420 5540		2710 422	2800 373	2960	2985 326	
	Сила осциллятора	1,0	1,061 1,125	(0,25)	0,16	0,001	0,044					0,052				0,0069	0,0072
Пирида- зин	Симметрия и поляризация		${}^1B_{1,x}$ ${}^1A_{1,z}$		${}^1B_{1,x}$				${}^1A_{1,z}$						${}^1B_{2,y}$		
	Положение 0—0-полосы, Å	1745	1745 1697		(2000)	1980	2532					2460			3752	(3732)	3831
	Положение максимума, Å $\epsilon_{\max}$	1695						2460 1300	2470 1090	2460 1160	2380 1610		3000 320	3110 303	3251	3400 315	
	Сила осциллятора	(1,0)	1,092 1,117		1,10	0,34	0,020					0,024				0,0058	0,0083

ТАБЛИЦА 4 (Продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Пиразин	Симметрия и поляризация		${}^1B_{3u}, x$ ${}^1B_{2u}, y$			${}^1B_{2u}, y$			${}^1B_{3u}, x$						${}^1B_{1u}, z$		
Пиразин	Положение 0—0-полосы, Å	1646	1644	1813	1966	1955	2580				2500				3239	3278	3150
	Положение максимума, Å	1620	1614				2580	2600	2610	2610	2820		3049	3100	3239	3278	
	$\epsilon_{\max}$							5600	5800	6000			850	860			
	Сила осциллятора	1,0	0,987 0,972	(0,25)	0,145	0,134	0,1					0,139				0,010	0,011
Сим.-триазин	Симметрия и поляризация		${}^1E', x, y$		${}^1A'_1$				${}^1A'_2$						${}^1A''_2, z$		
	Положение 0—0-полосы, Å		1625			1808						2265			3167	3192	3141
	Положение максимума, Å						2220	2240	2210				2600	2670		2719	
	$\epsilon_{\max}$						146	183	213				747	768		881	
	Сила осциллятора		1,07			0						0				0,018	0,014
Сим.-тетразин	Симметрия и поляризация		${}^1B_{2u}, y$ ${}^1B_{3u}, x$			${}^1B_{2u}, y$			${}^1B_{3u}, x$						${}^1B_{1u}, z$		
	Положение 0—0-полосы, Å		1739 1585			1907						2551			5514	5593	4770
	Положение максимума, Å						2520	2530					5102		5514	5387	
	$\epsilon_{\max}$						2150	2840					362			829	
	Сила осциллятора		1,012 1,179									0,123				0,0042	0,011

максимумы первой полосы сдвигаются в сторону коротких волн на 520, 670, 1670  $\text{см}^{-1}$  по отношению к раствору в циклогексане, тогда как максимум второй полосы не смещается. В <sup>128</sup> дан анализ колебательной структуры первой полосы. По вращательной структуре было установлено, что разрешенный электронный переход соответствует поляризации, перпендикулярной плоскости молекулы. В <sup>129</sup> кроме поглощения наблюдается фосфоресценция в растворе ЭПА при 77° К в виде полосы с началом при 26 400  $\text{см}^{-1}$ . В этой работе обнаружено поглощение в области 13 000—31 000  $\text{см}^{-1}$ , незамеченное в <sup>127</sup>.

#### 4. Сим.-тетразин

Особенностью сим.-тетразина является поглощение в видимой области и наличие розовой окраски <sup>130–133</sup>. Детальное исследование спектра поглощения в широком интервале 15 000—45 000  $\text{см}^{-1}$  (6000—2200 Å), выполненное в <sup>134</sup>, показало наличие сильного поглощения с максимумом при 2520 Å и крыла при 3200 Å, кроме резкой системы полос в области 18 000  $\text{см}^{-1}$ . В водном растворе крыло и видимое поглощение смещаются в коротковолновую область. В <sup>78</sup> и <sup>77</sup> изучена колебательная структура видимого поглощения при высоком разрешении сим.-тетразина и его дейтероаналога (в парах и растворах). Важным результатом вращательного анализа <sup>135</sup> 0—0-полосы при 5515 Å явилось установление плоского строения молекулы в возбужденном электронном состоянии и поляризации электронного перехода перпендикулярно плоскости молекулы. В <sup>136</sup>, <sup>137</sup> исследована флуоресценция при 77° К в различных растворителях, причем сравнение со спектром поглощения показало соблюдение зеркальной симметрии. Переход к растворителям, в которых образуются водородные связи, вызывает смазывание колебательной структуры и аномальный сдвиг флуоресценции в сторону длинных волн, в противоположность коротковолновому сдвигу поглощения.

В <sup>114</sup> и <sup>138</sup> приведены сводные данные по частотам и длинам волн 0—0-полос и максимумов полос, силам осцилляторов и молярным коэффициентам поглощения в спектрах всех азинов и многих их производных в различных растворителях. Совокупность важнейших экспериментальных данных по спектрам азинов представлена в табл. 4.

#### Б. Теоретические работы по спектрам поглощения и испускания

##### *Сравнительная характеристика $\pi - \pi^*$ и $n - \pi^*$ -переходов*

Старая проблема взаимосвязи между спектрами поглощения молекул и их строением получила принципиальное решение в квантовой механике. Подразделение электронов молекулы на  $\sigma$ - и  $\pi$ -электроны позволило разграничить области поглощения углеводородов, соответствующие оптическим переходам этих электронов ( $\sigma - \sigma^*$ - и  $\pi - \pi^*$ -переходы, оба обозначаемые  $N \rightarrow V$ ). В случае ароматических систем с гетероатомами необходимо дополнительно учитывать переходы электронов неподеленной пары на вакантные  $\sigma^*$ - и  $\pi^*$ -орбиты ( $n \rightarrow \sigma^*$ - и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходы, оба обозначаемые  $N \rightarrow Q$ ). Так как переходы типов  $\pi - \pi^*$  и  $n - \pi^*$  соответствуют одной и той же спектральной области, то возникает задача установления признаков, позволяющих их различать. Сравнительная характеристика переходов обоих типов представлена в табл. 5, основанной на работах <sup>139–142</sup> и анализе экспериментальных данных. Объясним кратко основные закономерности этой таблицы.

Так как при  $n \rightarrow \pi^*$ -переходе электрон переходит с несвязывающей орбиты на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиту, а при  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходе — со связывающей орбиты на ту же разрыхляющую, то первым переходам соответствуют более длинные волны. Малые интенсивности  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов объясняются тем, что в переходный дипольный момент вносит вклад <sup>140</sup> только  $2s$ -функция гибридной орбиты  $n$ -электрона, слабо перекрывающаяся с  $p$ -функцией верхнего состояния. Свойства поляризации определяются симметрией орбит нижних состояний переходов обоих типов:  $n$ -орбиты симметричны, а  $\pi$ -орбиты антисимметричны относительно плоскости молекулы.

ТАБЛИЦА 5

Сравнение основных характеристик  $n \rightarrow \pi^*$ - и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в спектрах азинов

Характеристика полосы	$n \rightarrow \pi^*$ -переходы	$\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы
Длина волны (для первых переходов)	2700—550 Å	2500 Å
Молярный коэффициент поглощения	300—1000	1000—6000 (за исключением <i>сим.</i> -триазина)
Поляризация поглощения для синглет-синглетных переходов	Разрешенные переходы поляризованы перпендикулярно плоскости молекулы	Разрешенные переходы поляризованы в плоскости молекулы
Влияние полярного растворителя (по сравнению со спектром в углеводороде):		
а) спирты и вода	Гипсохромные сдвиги без существенного изменения интенсивностей, положение максимума зависит от концентрации растворителя, содержащего гидроксил	Эффект незначителен
б) кислота	Постепенное ослабление поглощения до его исчезновения с ростом концентрации кислоты	Всегда гиперхромный эффект, интенсивность зависит от концентрации кислоты; величина и направление сдвига зависят от соединения
Колебательная структура	Очень резкая в парах и кристаллах, менее резкая в углеводороде и становится неразличимой в полярных растворителях	Диффузная
Колебательные прогрессии	Основными в образовании прогрессий являются частоты полносимметричных деформационных колебаний кольца	С участием частот полносимметричных валентных колебаний
Контур электроколебательных полос	Обладают атомной резкостью, разрешается вращательная структура	Диффузные
Сдвиг при сопрягающем замещении	Гипсохромный	Батохромный

В растворителе, молекулы которого содержат гидроксильную группу, создаются условия для возникновения водородных связей типа  $N \cdots H-O$ , стабилизирующих неподеленную пару и вызывающих поэтому гипсохромный эффект. Такая точка зрения подтверждается измерениями <sup>112, 143</sup>, из которых следует, что энергия сдвига полосы поглощения пиридазина равна энергии водородной связи. Максимум полосы смещается с ростом концентрации растворителя, что было использовано

для исследования комплексообразования. С ролью водородной связи сочетается объяснение гипсохромного сдвига на основании принципа Франка — Кондона<sup>118, 119</sup>.

В кислотном растворе происходит протонирование, сопровождающееся сильным гипсохромным сдвигом  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. Поэтому наблюдается постепенное «исчезновение» полосы в исследуемой области с ростом концентрации кислоты. Как показывает расчет<sup>144, 145</sup>, протонирование изменяет поле остова и повышает силу осцилляторов  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, тогда как направление сдвига полосы зависит от природы растворяемого вещества и различно для различных азинов. Образование водородных связей или протонирование приводит к уширению колебательных полос и диффузному характеру колебательной структуры перехода.

В<sup>146</sup> подвергнута сомнению методика дифференциации  $n \rightarrow \pi^*$ - и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов по описанным сравнительным признакам. Указывается, что наблюдаемые изменения в спектрах под действием растворителя могут объясняться не только локальными взаимодействиями двух молекул, но и общим действием внутреннего поля в жидкости. Поэтому предлагается несколько более убедительный метод обнаружения  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов, основанный на использовании образования водородных связей в неполярном растворителе. Для этой цели к раствору азина в углеводороде добавляют малое количество ( $10^{-2}$  моль/л) слабо диссоциированной кислоты. Авторы<sup>146</sup> исследовали  $n \rightarrow \pi^*$ -переходы в спектрах азинов, растворенных в гексане, в присутствии уксусной кислоты, метанола и фенола. За начало отсчета принимался раствор без донора протонов. Преимущество метода состоит в том, что концентрация хромофора не ограничивается, а исследование ведут в области соблюдения закона Ламберта — Бера.

После отнесения наблюдаемых на опыте полос в спектрах азинов возникает задача количественного теоретического определения частот и интенсивностей переходов и их классификации на основании свойств симметрии молекул. Эта задача решается при помощи трех основных методов квантовой химии: валентных пар, молекулярных орбит и свободных электронов с применением теории групп.

## 2. Расчеты возбужденных состояний и основных параметров электронных переходов

а.  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Переходы. Современные расчеты можно подразделить на упрощенные, в которых энергия перехода определяется как энергия возбуждения одного электрона, и более точные, в которых волновая функция молекулы строится в виде антисимметризованного произведения молекулярно-орбитальных и спиновых функций, причем учитывается взаимодействие электронов и их конфигураций.

К первому типу относятся расчеты по простому методу Хюккеля. По этому методу они выполнены в<sup>95, 147</sup> (пиридин) и<sup>148, 149</sup> (все азины). В работе<sup>149</sup> учтен второй порядок теории возмущений в рамках простого метода МО. Для *сим*-тетразина расчет выполнен в<sup>150</sup>. Все такие расчеты носят полуэмпирический характер и позволяют предсказывать лишь положение наиболее длинноволновой полосы поглощения. Лишь в<sup>149</sup> сопоставлены положения таких полос в ряду азинов. Другим вариантом того же одноэлектронного приближения является модель свободных электронов, в которой роль гетероатома учитывается введением дополнительного потенциального углубления при нем. Особенно много



таких расчетов выполнено для пиридина<sup>151–155</sup>. В последней работе вычислена также энергия первого перехода в пиримидине. В<sup>156</sup> для атома азота в пиридине, пиазине и *сим*-триазине введены дельтаобразные потенциалы. Несколько видоизмененный вариант метода применен к пиридину и пиазину в<sup>157</sup>. Возможности всех таких расчетов ограничены вычислением длины волны первой полосы, тогда как силы осцилляторов определяются с большими ошибками, а синглетные и триплетные состояния не различаются по энергиям.

Гораздо более полное описание спектров получается по более точным методам. Первой попыткой такого типа была широко известная работа<sup>158</sup>. Оценивая полуэмпирическим путем различные интегралы авторы вычислили положение синглетных и триплетных уровней, силы осцилляторов, а также порядки связей в пиридине, пиримидине, пиазине и *сим*-триазине. Детальный анализ метода Паризера и Парра<sup>158</sup> был выполнен в<sup>159</sup>. Аналогичный расчет, для которого характерен учет взаимодействия конфигураций, выполнен для *сим*-тетразина в<sup>160, 161</sup>. Но эти последние расчеты дали неудовлетворительный результат вследствие неудачного выбора орбит начального приближения, хотя вычисленный в этой работе резонансный интеграл связи NN ( $-2,35$  eV) стал употребительным.

Дальнейшим этапом явились расчеты по методу самосогласованного поля (метод Паризера — Парра — Попла)<sup>162</sup>, в которых использовалось приближение Попла<sup>163</sup> для гамильтониана Хартри — Фока, а также применялась полуэмпирическая оценка различных интегралов<sup>159</sup>. Эти расчеты выполнены в<sup>164–166</sup> с выделением в кулоновском интеграле при атоме азота члена, общего для всех азинов и характеризующего электронное сродство атома азота. При едином выборе этого параметра удалось удовлетворительно предсказать четыре возбужденных синглетных состояния всех азинов, кроме *сим*-тетразина. В<sup>167</sup> показано, что наилучшие результаты при вычислении энергий возбужденных состояний достигаются при использовании самосогласованных орбит с учетом ограниченного числа взаимодействующих конфигураций. Расчеты такого же типа, но с несколько иной оценкой интегралов электронного взаимодействия, выполнены в<sup>168, 169</sup> для пиридина, пиазина и *сим*-триазина и в<sup>170</sup> для *сим*-тетразина. По этому же методу расчеты были выполнены также в<sup>171</sup> для всех азинов, кроме *сим*-тетразина. Однако совпадение с опытными данными для частот переходов оказалось мало удовлетворительным. Наилучшие результаты получены для всех азинов (синглетные и триплетные состояния, силы осцилляторов) в<sup>172</sup> благодаря учету зависимости резонансных интегралов от длин связей в ряду азинов. Данные из<sup>172</sup> приведены в табл. 4.

Анализ всех перечисленных расчетов приводит к следующим результатам.

Электронные конфигурации, взаимодействие между которыми является существенным, однотипны в бензоле и в азинах. Поэтому возможна параллельная классификация электронных переходов и спектров этих молекул.

Выполнение расчета по методу самосогласованного поля с учетом взаимодействия электронов не обеспечивает достаточно точного описания возбужденных состояний. Такое описание значительно улучшается при учете взаимодействия конфигураций, причем наиболее важны конфигурации, соответствующие переходам с двух верхних заполненных орбит на две нижние свободные орбиты. В этом случае достигается хорошая интерпретация электронных спектров.

Остановимся теперь на колебательной структуре  $\pi-\pi^*$ -переходов. При возбуждении  $\pi$ -электрона сохраняются равновесные значения углов

и лишь несколько удлиняются связи. Поэтому в соответствии с принципом Франка — Кондона с наибольшей интенсивностью должны проявляться частоты валентных полностью симметричных колебаний возбужденного состояния<sup>173</sup>. Опыт подтверждает этот вывод. В спектрах поглощения пиридина<sup>93</sup> и диазинов<sup>68, 106</sup> в области 1550—2000 и 2500 Å<sup>68</sup> наблюдаются прогрессии с частотами полностью симметричных валентных колебаний.

б.  $n \rightarrow \pi^*$ -Переходы. Переход вызывает более глубокую перестройку всей электронной оболочки молекулы. Атом азота приобретает положительный заряд, а в  $\pi$ -электронной системе появляется седьмой электрон. Поэтому в возбужденном состоянии изменяются свойства гибридных функций<sup>174</sup> атома азота, а изменение остова влияет и на  $\pi^*$ -электронные функции. Эти изменения осложняют расчеты, которые в случае  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов менее удовлетворительны.

В<sup>175</sup> для расчета энергии первого  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в пиридине применена упрощенная модель, в которой рассматривается взаимодействие пентадиенилового радикала с атомом азота с двумя  $p$ -электронами. Так как делокализация седьмого электрона при этом не учитывалась, то расчет оказался неудовлетворительным.

В серии работ<sup>176–179</sup> применен метод Паризера — Парра в расширенном варианте, в котором явно учитываются  $n$ -электроны при вычислении атомных интегралов. Вычислены энергии синглетных и триплетных состояний пиримидина и пиразина. Однако удовлетворительный результат был получен лишь в предположении малой доли участия  $2s$ -функции в гибридизации как в основном, так и в возбужденных состояниях. Но это предположение приводит к затруднениям в объяснении валентных углов основного состояния и интенсивностей переходов<sup>174</sup>. Параметр гибридизации теоретически не был вычислен и лишь оценивался по спектроскопическим данным.

От этого недостатка свободна работа<sup>180</sup>, в которой без вариации параметра гибридизации вычислены энергии синглетных и синглет-триплетных переходов в пиридине, пиридазине и пиримидине. Энергия основного состояния определялась как сумма энергий шести  $\pi$ -электронов в поле ядер и энергии одного электрона на дважды занятой орбите, тогда как энергия возбужденного состояния рассматривалась как энергия семи электронов в поле остова при двойном положительном заряде атома азота. В<sup>180</sup> вычислены различные интегралы, от которых зависит разность этих энергий. Но расчет дал возможность найти только средние значения синглетных и триплетных состояний. Затем применение метода из<sup>181</sup>, учитывающего обменные взаимодействия, позволило разделить эти состояния.

Тем не менее, наиболее полное описание спектров всех азидов было достигнуто при помощи полуэмпирических расчетов в одноэлектронном приближении<sup>114, 174, 182</sup>. В этих работах показано, что энергия  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов определяется двумя факторами: понижением энергии молекулярных орбит  $\pi^*$ -электронов при введении гетероатома и взаимодействием  $n$ -электронов на разных атомах. Первый фактор обусловлен повышенной электроотрицательностью атома азота по отношению к углероду. Второй фактор наиболее существен при наличии соседних атомов азота. Учет этих факторов позволил объяснить сдвиги  $n \rightarrow \pi^*$ -полос во всем ряду азидов по отношению к пиридину.

Особый интерес представляет *сим.*-триазин, так как в этой молекуле наивысшие заполненные  $n$ -орбиты и наинизшие свободные  $\pi^*$ -орбиты вырождены. При учете конфигурационного взаимодействия это вырождение снимается. Расчет снятия вырождения выполнен в<sup>183</sup>, причем ока-

залось, что при различных наборах полуэмпирических значений интегралов расщепление невелико (порядка 1eV), и все переходы между подуровнями лежат в пределах одной и той же полосы при 3200 Å.

В ряду азинов силы осцилляторов  $f$  изменяются (см. табл. 4). Эти изменения объяснены в <sup>174</sup> изменениями в степени делокализации  $\pi$ -орбит и различиями в конфигурационных взаимодействиях, играющих важную роль при вычислении  $f$ . В <sup>174</sup> рассчитаны также разности энергий синглетных и триплетных состояний, причем разумные значения получены только в предположении малого участия  $2s$ -функций в гибридных функциях возбужденных состояний. Описанные выше расчеты определяют положения возбужденных синглетных и триплетных уровней энергии азинов, необходимые для объяснения как спектров поглощения, так и спектров испускания. Однако последние обладают специфическими закономерностями. Из всех азинов <sup>137</sup> флуоресцирует только *сим.*-тетразин, тогда как пиримидин и пиразин обнаруживают интенсивную фосфоресценцию. Пиридин и пиридазин не люминесцируют совсем. Причины этих явлений были выяснены в <sup>184</sup>. Наинизшим синглетным возбужденным состоянием азинов является  $S(n, \pi^*)$ -состояние. Вероятность перехода из него в основное состояние очень мала. Но это обстоятельство не служит главной причиной отсутствия флуоресценции. Основным подавляющим конкурирующим процессом выступает безызлучательный переход из состояния  $S(n, \pi^*)$  в триплетное состояние  $T(\pi, \pi^*)$ , расположенное ниже  $S(n, \pi^*)$ . Это следует из вычисления вероятности такого перехода, который становится возможным благодаря спин-орбитальному взаимодействию. В *сим.*-тетразине такой переход не имеет места, так как уровень  $T(\pi, \pi^*)$  расположен выше уровня  $S(n, \pi)$ , и поэтому он флуоресцирует. Фосфоресценция обусловлена интеркомбинационным переходом из состояния  $T(n, \pi^*)$  в основное состояние. Однако такой переход может быть безызлучательным. В <sup>184</sup> предполагается, что в пиридине и пиридазине вероятность этого процесса велика. Но это объяснение не исчерпывает проблемы, так как эта вероятность не определена, и остается неясной причина фосфоресценции пиримидина и пиразина.

## В. Принципы классификации возбужденных состояний и интерпретация электронных спектров

Наиболее общим методом классификации электронных уровней энергии является метод теории групп. Тип симметрии каждой электронной конфигурации определяется как прямое произведение типов симметрии, заполненных одним или двумя электронами молекулярных орбит. Основное состояние молекулы является полносимметричным. При учете взаимодействия конфигураций следует различать два случая: если взаимодействующие конфигурации не вырождены, то результирующее состояние обладает симметрией отдельной конфигурации (взаимодействуют только конфигурации одного и того же типа симметрии); если же одна или более взаимодействующих конфигураций вырождены, то возникает несколько состояний различных типов симметрии. Обозначения возбужденных состояний и переходов совпадают с обозначениями типов симметрии.

Второй метод применяется специально для циклических систем с сопряженными связями <sup>185</sup>: одноэлектронные уровни энергии классифицируются по значениям проекции  $m_q$  момента количества движения на ось, перпендикулярную плоскости молекулы. Если сумма  $m_q$  по всем электронам молекулы равна  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ , то для моноциклических си-

состояния обозначаются  $A, B, C, L$ . Состояние с  $\Sigma m_q \neq 0$  двукратно вырождены. При наличии гетероатома вырождение снимается и компоненты расщепления обозначаются  $B_a, B_b, C_a, C_b, L_a, L_b$ . Согласно<sup>186</sup>, существует однозначное соответствие между обозначениями обоих методов, и они указаны в табл. 4. Наконец, в<sup>187</sup> введены чисто эмпирические обозначения для переходов из основного состояния в состояния  ${}^1L_b, {}^1L_a, {}^1B_a, {}^1B_b: \alpha, \rho, \beta, \beta'$ . Применимость этих обозначений к азидам была обоснована в<sup>164, 167</sup> путем сопоставления уровней энергии и спектров азинов и бензола. Все эти обозначения применимы только к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам. Для  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов приходится пользоваться только символами теории групп, так как свойства  $n$ -электронов вообще не описываются моделью свободных электронов, на которой основаны обозначения из<sup>185</sup>.

С символами переходов тесно связаны их свойства поляризации. Для синглет-синглетных переходов поляризация однозначно определяется символом верхнего состояния и типами симметрии декартовых координат. Для установления поляризации синглет-триплетного перехода необходимо знать симметрию подуровней, на которые расщепляется триплетный уровень в результате спин-орбитального взаимодействия. Такие определения выполнены для азинов в<sup>188</sup>.

### Интерпретация электронных спектров

Анализ изложенных выше экспериментальных и теоретических работ позволяет дать полную интерпретацию спектров поглощения и люминесценции азинов. Спектры поглощения представлены в табл. 4. В столбцах 3—13 и 14—18 даны основные характеристики  $\pi \rightarrow \pi^*$ - и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. При отнесении  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов использовалось соответствие спектров азинов и бензола. В области 1600—1700 Å теория предсказывает для пиридина и диазинов по два перехода. На опыте в этой области наблюдается лишь один максимум, что согласуется с малой величиной расщепления бензольной полосы при 1790 Å.  $L_a$ -Полосы соответствуют полосе бензола при 2050 Å. Для них отмечается резкое расхождение вычисленных и измеренных сил осцилляторов, что можно предположительно объяснить наложением  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -перехода в той же области.  $L_b$ -Полосы соответствуют полосе при 2600 Å бензола и отличаются меньшей интенсивностью в сравнении с  $B$ -полосами.

Еще в<sup>127</sup> все длинноволновые резкие системы полос были отнесены к  $n \rightarrow \pi^*$ -переходам на основании изучения влияния растворителей. Анализ вращательной структуры соответствующих 0—0-полос диазинов<sup>107</sup>, *сим.*-триазина<sup>128</sup>, *сим.*-тетразина<sup>135</sup> показал, что они поляризованы перпендикулярно плоскости молекулы. Этот факт окончательно подтверждает отнесение переходов к типу  $n \rightarrow \pi^*$ . Заметим, что в табл. 4 наглядно видны влияния растворителей на переходы обоих типов.

Из схемы уровней энергии в<sup>174</sup> следует существование в пиримидине, пиридазине и *сим.*-тетразине второго разрешенного  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. В<sup>68</sup> к таким переходам отнесены полосы при 1932 и 1942 Å пиридина и пиридазина, а в<sup>134</sup> — полоса при 3200 Å *сим.*-тетразина. Положение полос согласуется с теоретическими предсказаниями из<sup>174</sup>, но их отнесение носит предварительный характер, и они в табл. 4 не внесены.

В табл. 4 указаны только синглет-синглетные переходы. Синглет-триплетные переходы приведены в табл. 6<sup>174</sup>. Переходы, указанные в табл. 6, отнесены к интеркомбинационным на основании больших времен жизни возбужденных состояний и малых сил осцилляторов<sup>174, 188</sup>. Еще в<sup>139, 140</sup> указано на большую роль безызлучательных переходов из возбужденных состояний молекул; поэтому в большинстве случаев природа излу-

чательного перехода ( $\pi \rightarrow \pi^*$  или  $n \rightarrow \pi^*$ ) определяется типом нижнего возбужденного состояния, и тип фосфоресценции зависит от относительного расположения уровней  $T(\pi, \pi^*)$  и  $T(n, \pi^*)$  <sup>189</sup>. Теоретический расчет не является надежным критерием, так как эти состояния могут располагаться очень близко, и для отнесения  $S \rightarrow T$ -переходов пользуются отличительными признаками из табл. 5. Указанные в табл. 6 типы симметрии установлены на основании соответствия с полосами поглощения и закона зеркальной симметрии. Исключение составляет *сим*-триазин. Большое время жизни указывает на то, что переход запрещен не только

ТАБЛИЦА 6

## Интеркомбинационные переходы в азилах

Соединение	Положение 0—0-полос, Å		Время жизни, сек	Отнесение и поляризация
	поглощение	фосфоресценция		
Пиридин	3381	—	—	${}^3A_1(\pi, \pi^*)$
Пиримидин	—	3534	—	${}^3B_2(n, \pi^*), x$
Пиразин	3765	3769	$2 \cdot 10^{-2}$	${}^3B_{1u}(n, \pi^*), y$
<i>Сим</i> -триазин	(3846)	(3788)	0,46	${}^3E''(n, \pi^*)$

по спине, но и по симметрии. Поэтому переход отнесен не к  ${}^3A_2''$ , а предположительно <sup>174</sup> — к  ${}^3E^{10}$ . В табл. 6 не включена люминесценция и *сим*-тетразина, так как полоса при 5571 Å по малому времени жизни и на основании закона зеркальной симметрии отнесена к синглет-синглетному переходу  ${}^1B_{1u}$ , т. е. является флуоресценцией.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гетероциклические соединения, т. 6, ИЛ, М., 1960.
2. D. J. Brown, The Pyrimidines, N. Y., 1962.
3. К. Анфинсен, Молекулярные основы эволюции, ИЛ, М., 1962.
4. Молекулярная генетика, ИЛ, М., 1963.
5. М. В. Волькенштейн, Молекулы и жизнь, «Наука», М., 1965.
6. Ю. О. Габель, Гетероциклические соединения, Госхимиздат, М.—Л., 1941.
7. C. Grundmann, A. Kreutzberger, J. Am. Chem. Soc., **76**, 632 (1954).
8. А. И. Финкельштейн, Е. Н. Бойцов, Усп. химии, **31**, 1496 (1962).
9. В. И. Березин, Канд. диссерт., Саратовск. университет, Саратов, 1964.
10. V. Schomaker, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1769 (1939).
11. A. Almendinger, O. Bastiansen, L. Hansen, Acta Chem. Scand., **9**, 1366 (1955).
12. B. De Moore, W. S. Wilcox, J. H. Goldstein, J. Chem. Phys., **22**, 876 (1954).
13. K. E. McCulloch, G. F. Pollnow, Там же, **22**, 681 (1954).
14. B. Bak, L. Hansen, J. Rastrup-Andersen, Там же, **22**, 2013 (1954).
15. C. W. N. Cumper, Trans Faraday Soc., **54**, 1266 (1958).
16. P. J. Wheatly, Acta Crystal., **13**, 80 (1960).
17. P. J. Wheatly, Там же, **10**, 182 (1957).
18. E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, Nature, **175**, 766 (1955).
19. J. A. Merritt, K. K. Innes, Spectroch. Acta, **16**, 945 (1960).
20. P. J. Wheatley, Acta Cryst., **8**, 224 (1955).
21. J. E. Lancaster, B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys., **34**, 1016 (1956).
22. F. Bertinotti, G. Giacomello, A. M. Liquori, Acta Cryst., **9**, 510 (1956).
23. К. Кольоауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, М., 1952.
24. L. Corsini, B. J. Fox, R. C. Lord, J. Chem. Phys., **27**, 1170 (1953).
25. R. Mierzecki, Acta Phys. Polon., **12**, 26 (1953).
26. G. S. Kasta, Ind. J. Phys., **30/41**, 519 (1956).

27. D. A. Long, F. S. Murfin, J. L. Hales, W. Kynaston, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1171 (1957).
28. P. Chiorboli, *Ann. Chimica*, **47**, 443 (1957).
29. J. K. Wilmhurst, H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.*, **35**, 1183 (1957).
30. P. G. Puranik, A. Rao, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **52**, 51 (1959).
31. М. А. Ковнер, В. И. Березин, Л. И. Братанова, Л. С. Стальмахова, Н. К. Сидоров, *Материалы 15-го совещ. по спектроск.*, Минск, **1**, 106 (1963).
32. J. Turkevich, E. C. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, **11**, 328 (1943).
33. H. Randell, N. Fuson, K. C. Fowler, J. Dandel, *Infrared det. org. Str.*, N. Y., 1949.
34. C. C. Canon, C. B. M. M. Sutherland, *Spectroch. Acta*, **4**, 373 (1951).
35. P. Bicelli, *Ann. Chimica*, **48**, 749 (1958).
36. E. Wachsmann, E. W. Schmid, *Ztschr. Phys. Chem.*, **27**, 145 (1961).
37. F. A. Andersen, B. Bak, S. Brodersen, J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1047 (1955).
38. М. А. Ковнер, Б. Н. Снегирев, А. В. Чаплик, В. И. Березин, Ю. С. Коростелев, М. Н. Зизин, *Физические проблемы спектроскопии*, **1**, 376 (1962).
39. М. А. Ковнер, Ю. С. Коростелев, В. И. Березин, *Оптика и спектроск.*, **10**, 457 (1961).
40. В. И. Березин, *Там же*, **15**, 310 (1963).
41. D. A. Long, F. S. Murfin, E. L. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 12 (1963).
42. D. A. Long, E. L. Thomas, *Там же*, **59**, 783 (1963).
43. G. Zerbi, B. Crawford, J. Overend, *J. Chem. Phys.*, **38**, 127 (1963).
44. Л. М. Свердлов, *ДАН*, **78**, 1115 (1951).
45. Л. М. Свердлов, *ДАН*, **94**, 451 (1954).
46. S. Brodersen, A. A. Langseth, *Mat. fys. Skr. Kgl. danske vid. Selskab*, **1**, 21 (1958).
47. M. Ito, T. Shimada, T. Kuraishi, N. Mizushima, *J. Chem. Phys.*, **25**, 597 (1956).
48. R. C. Lord, A. L. Marston, F. A. Miller, *Spectroch. Acta*, **9**, 113 (1957).
49. R. B. Barnes, R. C. Gore, U. Liddel, V. Z. Williams, *Infrared Spectroscopy*, N. Y., 1944.
50. I. Brownly, G. Sutherland, A. Todd, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2265.
51. I. Brownly, *Там же*, **1950**, 3062.
52. L. Short, H. Thompson, *Там же*, **1952**, 168.
53. D. Brown, L. Short, *Там же*, **1953**, 331.
54. H. Shimada, *Spectroch. Acta*, **17**, 30 (1961).
55. В. И. Березин, С. К. Потапов, *Оптика и спектроск.*, **18**, 45 (1965).
56. D. B. Cunliffe-Jones, *Spectroch. Acta*, **21**, 747 (1965).
57. В. И. Березин, *Оптика и спектроск.*, **18**, 136 (1965).
58. L. Goodman, M. Kasha, *J. Mol. Spectr.*, **2**, 58 (1958).
59. R. Shimada, *Spectroch. Acta*, **17**, 14 (1961).
60. D. B. Schully, *Там же*, **17**, 233 (1961).
61. G. Nagarajan, *J. Scient. Ind. Res.*, **21**, 255 (1962).
62. G. Nagarajan, *Там же*, **21**, 519 (1962).
63. В. И. Березин, *Труды молодых ученых. Выпуск физический*, Изд. СГУ, 1965, стр. 86.
64. В. И. Березин, *Оптика и спектроск.*, **16**, 240 (1964).
65. J. Simmons, K. Innes, C. Begun, *J. Mol. Spectr.*, **14**, 19L (1964).
66. S. Califano, G. Adembri, G. Sbrana, *Spectr. Acta*, **20**, 387 (1964).
67. K. Innes, *Int. Symp. Mol. Str. and Spectrosc. Tokyo*, **1962**, B316.
68. J. E. Parkin, K. K. Innes, *J. Mol. Spectr.*, **15**, 407 (1965).
69. M. Scorocco, C. Lauro, S. Califano, *Spectroch. Acta*, **21**, 571 (1965).
70. J. Goubeau, E. L. Jahn, A. Kreutzberger, C. Grundmann, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1078 (1954).
71. J. E. Lancaster, N. B. Colthup, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1149 (1954).
72. R. F. Stamm, J. E. Lancaster, *Там же*, **22**, 1280 (1954).
73. J. Lancaster, R. Stamm, N. Colthup, *Spectroch. Acta*, **17**, 155 (1961).
74. S. Califano, B. Crawford, *Там же*, **16**, 900 (1960).
75. G. Nagarajan, *Ind. J. Pure. Appl. Phys.*, **1**, 327 (1963).
76. G. H. Spencer, P. C. Cross, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1939 (1961).
77. G. H. Spencer, P. C. Cross, K. B. Wiberg, *Там же*, **33**, 1925 (1961).
78. S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1263.
79. Е. Вильсон, Д. Дишиус, П. Кросс, *Теория колебательных спектров молекул*, ИЛ, М., 1960.
80. В. И. Березин, *Труды IV Сиб. совещ. по спектроск.*, Томск. 1965.
81. A. R. Katritzky, *Quart. Rev.*, **13**, 353 (1959).
82. H. E. Podall, *Anal. Chem.*, **29**, 1423 (1957).
83. G. L. Cook, F. M. Church, *J. Phys. Chem.*, **61**, 458 (1957).

84. M. F. Grooenwege, *Spectroch. Acta*, **11**, 579 (1958).
85. L. N. Short, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 168.
86. W. M. Padgett, W. F. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 803 (1958).
87. H. Schroeder, Там же, **81**, 5657 (1951).
88. N. B. Colthup, L. H. Doly, S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*, N. Y.—London, 1964.
89. V. Henri, P. Angenot, *J. Chim. Phys.*, **33**, 641 (1936).
90. H. Sponer, H. Stucklen, *J. Chem. Phys.*, **14**, 19 (1946).
91. H. Sponer, J. H. Rush, Там же, **17**, 556 (1949).
92. F. G. Herington, *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 26 (1950).
93. J. H. Rush, H. Sponer, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1847 (1952).
94. V. Zanker, *Ztschr. Phys. Chem. BBD*, **2**, 52 (1954).
95. L. W. Pickett, M. E. Corning, G. M. Wieder, D. A. Semenov, J. M. Buckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1691 (1953).
96. M. A. El-Saied, *J. Chem. Phys.*, **36**, 552 (1962).
97. W. D. McGrath, W. F. Pickering, R. J. Magill, C. L. Wilson, *Talanta*, **9**, 239 (1962).
98. J. P. Wibaut, C. W. F. Spiers, *Rec. trav. Chim.*, **56**, 573 (1937).
99. E. B. Hughes, H. H. G. Jellinek, B. A. Ambrose, *J. Phys. Chem.*, **53**, 410 (1949).
100. H. P. Stephenson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1077 (1954).
101. В. И. Близнюков, В. М. Резников, *ЖОХ*, **25**, 401 (1955).
102. Е. Абрамов, *Изв. Вузов, Химия и хим. технология*, **3**, 1031 (1960).
103. M. Ueber, R. Winters, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 137 (1941).
104. F. Halverson, R. C. Hirt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1165 (1949).
105. M. Ito, R. Shimada, T. Kuraishi, W. Mizushima, Там же, **26**, 1508 (1957).
106. R. C. Hirt, *Spectroch. Acta*, **12**, 114 (1958).
107. K. K. Innes, J. A. Merrit, W. C. Tincher, S. G. Tilford, *Nature*, **187**, 500 (1960).
108. K. K. Innes, L. E. Giddings, *Disc. Faraday Soc.*, **1963**, № 35, 192.
109. В. И. Близнюков, В. А. Гринь, *Труды Харьковского фармацевт. ин-та*, **1**, 26 (1957).
110. R. C. Evans, F. Y. Wiselogle, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 61 (1945).
111. R. H. Linnel, *J. Chem. Phys.*, **34**, 698 (1961).
112. G. J. Brealy, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4462 (1955).
113. F. Halverson, R. C. Hirt, *J. Chem. Phys.*, **19**, 711 (1951).
114. S. F. Mason, *Physical methods in heterocyclic Chemistry*, Acad. Press, N. Y.—London, 1963.
115. R. H. Linnel, A. Kaczmarzyk, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1196 (1961).
116. A. S. Chia, R. F. Trimble, Там же, **65**, 863 (1961).
117. I. Mosamoto, A. Hiroshi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **84**, 694 (1963).
118. V. G. Krishna, L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **33**, 381 (1960).
119. V. G. Krishna, L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2042 (1961).
120. P. Loustanneau, G. Nouchi, A. Rousset, *C. r.*, **257**, 2928 (1963).
121. A. C. Albrecht, *J. Mol. Spectr.*, **6**, 84 (1961).
122. V. G. Krishna, L. Goodman, *Nature*, **191**, 800 (1961).
123. V. G. Krishna, L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2217 (1962).
124. M. A. El-Sayed, R. G. Brewer, Там же, **39**, 1623 (1963).
125. G. W. Robinson, *J. Mol. Spectr.*, **6**, 58 (1961).
126. M. A. El-Sayed, G. W. Robinson, *Molec. Phys.*, **4**, 273 (1961).
127. R. C. Hirt, F. Halverson, R. G. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1148 (1954).
128. J. S. Brinen, L. Goodman, Там же, **35**, 1219 (1961).
129. J. P. Paris, R. C. Hirt, R. G. Schmitt, Там же, **34**, 1851 (1961).
130. T. Curtius, A. Darapsky, F. Müller, *Ber.*, **40**, 84 (1907).
131. J. Koenigsberger, K. Vogt, *Phys. Ztg.*, **14**, 1269 (1913).
132. E. Müller, L. Herrdegen, *Ztschr. prakt. Chem.*, **102**, 113 (1921).
133. C. Lin, E. Lieber, J. Horwitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 472 (1954).
134. S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1240.
135. S. F. Mason, Там же, **1959**, 1269.
136. M. Chowdhury, L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **36**, 548 (1962).
137. M. Chowdhury, L. Goodman, Там же, **38**, 2979 (1963).
138. S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1247.
139. M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.*, **1950**, № 9, 14.
140. J. W. Sidman, *Chem. Rev.*, **58**, 689 (1958).
141. H. H. Jaffe, M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, N. Y.—London, 1962.
142. C. N. R. Rao, *Ultraviolet and visible spectroscopy*, London, 1961.
143. G. J. Brealy, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5332 (1951).
144. S. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 521 (1959).
145. K. Jankowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. math. astr. phys.*, **11**, 621 (1963).

146. G. Coppens, C. Gillet, J. Nasielski, E. V. Donckt, *Spectr. Acta*, **18**, 1441 (1962).
147. G. P. Nordheim, H. Sponer, *J. Chem. Phys.*, **20**, 285 (1952).
148. D. W. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 449 (1955).
149. I. N. Murrel, *Molec. Phys.*, **1**, 384 (1958).
150. A. M. Liquori, A. Vaciago, *Gazz. Chim. ital.*, **86**, 769 (1956).
151. А. Ф. Терпугова, Г. Н. Григорьева, Н. Н. Игнатова, *Изв. вузов, сер. физ.*, **1959**, 170.
152. В. И. Данилова, А. Ф. Терпугова, *Физические проблемы спектроскопии*, **1**, 290 (1962).
153. М. А. Ковнер, В. И. Березин, В. В. Березин, Г. М. Сергеев, *Лит. физ. сб.*, **3**, 287 (1963).
154. В. И. Данилова, А. Ф. Терпугова, Н. А. Прилежаева, *Сб. Спектроскопия, «Наука», М., 1964*, стр. 103.
155. W. Woznicki, S. Kwiatkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. math. astr., Phys.*, **9**, 39 (1961).
156. М. Н. Адамов, И. Ф. Тупицын, *Вестник ЛГУ*, **1962**, № 16, 58.
157. В. И. Авдеев, Н. Н. Булгаков, Н. М. Акимускин, *Оптика и спектроск.*, **18**, 20 (1965).
158. R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 767 (1953).
159. М. М. Местечкин, *Сб. Вопросы квантовой химии. Изд. ЛГУ*, 1963, стр. 15.
160. L. Paoloni, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1277 (1956).
161. L. Paoloni, *Gazz. Chim. ital.*, **87**, 313 (1959).
162. М. Дьюар, *Усп. химии*, **34**, 356 (1965).
163. J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc.*, **A68**, 81 (1955).
164. R. McWeeny, T. E. Peacock, *Там же*, **A70**, 41 (1957).
165. T. E. Peacock, *Nature*, **179**, 684 (1957).
166. T. E. Peacock, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1946.
167. R. McWeeny, *Proc. Phys. Soc.*, **A70**, 593 (1957).
168. K. Nishimoto, N. Mataga, *Ztschr. phys. Chem., (N. F.)*, **12**, 335 (1957).
169. N. Mataga, K. Nishimoto, *Там же*, **13**, 140 (1957).
170. S. Mataga, N. Mataga, *Там же*, **18**, 285 (1958).
171. S. Carrà, E. Gianinetti, M. Simonetta, *Atti Acad. naz. Lincei Rend. Sc. fis. mat. e nat.*, **24**, 722 (1958).
172. W. Woznicki, J. Dolewski, K. Jankowski, J. Karnowski, S. Kwiatkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. math., astr. phys.*, **12**, 655 (1964).
173. H. Sponer, E. Teller, *Rev. Mod. Phys.*, **13**, 75 (1941).
174. L. Goodman, *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, 109 (1961).
175. L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 121.
176. T. Anno, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1161 (1958).
177. T. Anno, *Там же*, **19**, 1170 (1958).
178. T. Anno, A. Sado, *Там же*, **32**, 619 (1960).
179. T. Anno, *Там же*, **32**, 867 (1960).
180. G. Favini, M. Simonetta, *Atti Accad. naz. Lincei Rend. Sci. fis. mat. e nat.*, **28**, 57 (1960).
181. L. Goodman, H. Shull, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1138 (1954).
182. L. Goodman, R. W. Hargel, *Там же*, **30**, 1131 (1959).
183. J. S. Brinen, L. Goodman, *Там же*, **31**, 482 (1959).
184. М. А. El-Sayed, *Там же*, **38**, 2834 (1963).
185. H. B. Kleven, J. R. Platt, *Там же*, **17**, 470 (1949).
186. W. Moffitt, *Там же*, **22**, 320 (1954).
187. E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Berlin, 1952.
188. L. Goodman, V. G. Krishna, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 541 (1963).
189. A. Rousset, *J. Chim. Phys., Phys.-Chim. biol.*, **61**, 1621 (1964).

Саратовский университет  
Каф. теорет. физики