

УДК 543.42

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И СОПРЯЖЕНИЕ

П. П. Шорыгин

В обзоре освещены результаты исследований природы комбинационного рассеяния света и взаимосвязей между параметрами линий КР и другими молекулярными константами, вопросы применения данных об интенсивности линий для изучения взаимного влияния атомных групп в молекулах органических соединений. Рассмотрены различные типы сопряжения, влияние атомов-заместителей на системы π -связей в связи с положением этих атомов в периодической системе элементов, возможности характеристики отдельных фрагментов молекул при наличии и отсутствии сопряжения.

Библиография — 328 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

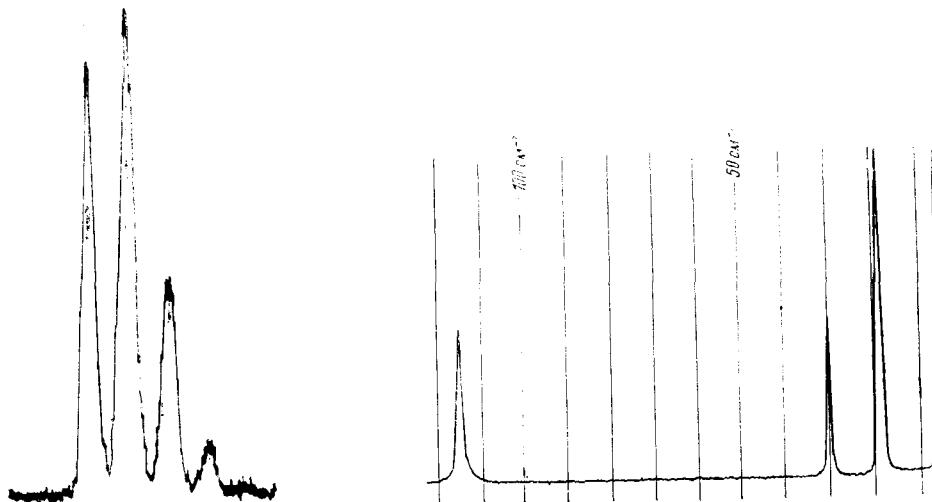
I. Введение	694
II. Общие представления о природе комбинационного рассеяния света. Полу- классическая теория	696
III. Квантовая теория комбинационного рассеяния	701
IV. Опыты получения спектров резонансного комбинационного рассеяния	704
V. Возможности характеристики фрагментов молекулы при наличии и в отсут- ствии сопряжения	705
VI. Условия измерения интенсивности линий комбинационного рассеяния. Обозначения	708
VII. Интенсивность линий комбинационного рассеяния простых молекул	711
VIII. Интенсивность характерных линий важнейших атомных групп	713
IX. Влияние заместителей на спектры соединений с системами π -связей СС	719
X. π - π -Сопряжение	721
XI. π - π -Сопряжение	725
XII. Сопряжение в молекулах X—  —Y.	727
XIII. Сопряжение с трехчленным циклом	728
XIV. Системы с мостиковым атомом П—M—Z. σ - π -сопряжение	732
XV. Различные применения исследований интенсивности линий комбинационно- го рассеяния	732

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимного влияния атомных групп в многоатомных молекулах является важнейшей проблемой органической химии. Оно, в конечном счете, приводит к более компактному описанию огромного, почти необозримого экспериментального материала и тем самым — к улучшению его использования и к повышению практической продуктивности работ исследователей, стремящихся получить соединения с нужными свойствами. Не будет преувеличением сказать, что если бы свойства сложных молекул отвечали простой аддитивной схеме, то органическая химия в значительной степени свелась бы к ряду таблиц инкрементов, подобных таблице инкрементов рефракции. В действительности имеется неисчерпаемое многообразие соединений со своими специфическими свойствами; в основе его лежит взаимное влияние атомных групп. Изучение последнего встречает большие трудности не только в связи со сложностью всей картины внутримолекулярных взаимодействий, но и с ограниченностью возможностей каждого из методов исследования. В связи с этим целесо-

образны комбинированные исследования с привлечением комплекса химических и физических методов, включая спектроскопию колебаний атомов — спектры комбинационного рассеяния («раман-спектры») и ИК-спектры.

Спектр комбинационного рассеяния (КР) состоит из совокупности отдельных линий с частотами $v - \omega_m$, которые располагаются вблизи возбуждающей линии v . Набор частот ω_m нормальных колебаний атомов в молекуле является основой для определения коэффициентов упругости химических связей и коэффициентов взаимодействия.



мента $d\mu/dQ_m$ и $d^2\mu/dQ_m^2$ (где Q_m — нормальная ядерная координата) можно сказать, что чем больше интенсивность полосы в ИК-спектре, тем больше шансов наблюдать ее расширение у жидкостей¹⁹. Кроме того, обертоны в ИК-спектрах имеют большую относительную интенсивность и умножают число перекрывающихся линий.

Если сведения о частотах, получаемые из ИК- и КР-спектров, частично дублируют друг друга, то этого отнюдь нельзя сказать про интенсивность. Следует отметить, однако, что в большинстве работ даются лишь качественные оценки соотношения интенсивностей линий КР в пределах отдельного спектра; они полезны для отнесения, но не пригодны для сравнения линий разных соединений. Универсальная объективная шкала молярной интенсивности, которая была разработана еще в 1940 г.¹⁷, определила рациональные условия количественного сравнения интенсивности линий любых молекул и помогла довольно быстро обследовать различные группы органических соединений.

Данные измерений молярной интенсивности воспроизводимы и являются важной характеристикой линий КР; они могут быть источником полезной дополнительной информации о строении молекул, о свойствах химических связей, о взаимном влиянии атомных групп в сложных молекулах, об уровнях электронного возбуждения, о принадлежности линий к определенным формам колебаний^{15, 16}, о количественном составе смесей химических соединений^{17, 20, 21, 24}. Были установлены многие интересные закономерности и показано, что интенсивность является параметром, одним из наиболее чувствительных к сопряжению.

В этой статье мы остановимся на применениях исследований интенсивности для изучения взаимного влияния атомных групп; обзору работ в этой области будут предпосланы параграфы, посвященные представлениям о природе комбинационного рассеяния и взаимосвязи между интенсивностью и другими молекулярными постоянными.

II. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА. ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Основные параметры КР могут быть описаны на базе классической теории, квантовой механики или квантовой электродинамики. В зависимости от обстоятельств удобнее обращаться к той или другой из них или разумно комбинировать их отдельные элементы.

При изучении интенсивности линий (I_m) неокрашенных соединений в большинстве случаев можно ограничиться простейшим вариантом классической теории, который рассматривает колебания диполя, $\mu(t)$, создаваемого за счет поляризации электронной оболочки молекулы (прежде всего — валентных электронов) полем световой волны. Интенсивность линий КР зависит от глубины модуляции колебаний $\mu(t)$, вызванной колебаниями ядер, которая для двухатомных молекул определяется значениями

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} q_0, \text{ а для многоатомных молекул} — \frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} \cdot Q_{0m}; \text{ здесь } \alpha — \text{по-}$$

ляризуемость молекулы, q — изменение междуатомного расстояния, q_0 — нулевая амплитуда колебания q , Q_m — m -тая нормальная ядерная координата, Q_{0m} и ω_m — соответствующие амплитуда и частота²². Можно обойтись и без явного введения производных α , считая, что I определяется разностью ($\Delta\alpha$) значений α при двух экстремальных положениях колеблющихся атомов; таким образом, получается почти эквивалентный или даже более точный результат²³. О сходимости степенного ряда $\alpha(Q)$ и вкладе высших производных α см.⁵⁹.

Относительная интенсивность I_m линии КР с частотой $v - \omega_m$ (или, кратко, «линии ω_m ») при обычных условиях* опытов пропорциональна

$$(v - \omega_m)^4 (45 \bar{a}_m'^2 + 13 b_m'^2) Q_{0m}^2; \quad (1)$$

здесь v — частота возбуждающего света, \bar{a}_m' и b_m' — среднее значение и анизотропия тензора $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m}$ ²². Подробности можно найти в^{22, 25, 26, 27}.

Согласно полуклассической теории КР²⁸⁻³⁰, каждая декартова компонента (x, y, z) производной α по Q_m (обозначаем далее производные по Q_m штрихом) определяется суммой вкладов всех уровней e электронного возбуждения:

$$a_{xm}' = \text{const} \sum_e \left[\frac{f'_{xe}}{v_e^2 - v^2 + iv\gamma_e} - \frac{2f_{xe}v_e v'_e}{(v_e^2 - v^2 + iv\gamma_e)^2} \right], \quad (2)$$

где f_{xe} — сила осциллятора, определяемая площадью контура УФ-полосы поглощения перехода $0 \rightarrow e$ (для ориентированных молекул), v_e — частота полосы в максимуме, γ_e — константа затухания. Выражение (2) может быть записано с использованием вместо f матричных элементов дипольного момента; тогда в отдельных двучленах под знаком суммы получится несколько иное соотношение вкладов первого и второго членов без изменения их суммы^{12, 16}. Мы ограничимся вышеприведенной формой только в связи с ее большей компактностью. Опуская подробности, можно сказать, что интенсивность (I_m) определяется квадратом модуля α_m' ; в простейшем случае $I_m \sim v^4 |a_{xm}'|^2 Q_{0m}^2$. В общем случае учитываются все декартовы компоненты. Заключения Ри³¹ о возможности учета в полуклассической теории вклада только одного уровня и применения ее только для одномерной модели лишены всякого основания.

Формулы (1) и (2) соответствуют условиям установившегося режима колебаний электронного осциллятора; при этом каждому значению Q_m соответствует определенное значение поляризуемости молекулы. Эти условия выполняются вне резонанса, а в области резонанса — при очень большом затухании.

Согласно (2), комбинационное рассеяние существует за счет того, что при растяжении химической связи изменяются сила осциллятора f_e и частота электронного перехода v_e ²⁸⁻³⁰. В «теории поляризуемости» Плачека²² принимаются во внимание только изменения f_e . Происхождение изменений v_e видно из рис. 3, на котором слева даны типичные кривые потенциальной энергии основного, $E_0(q)$, и одного электронно-возбужденного состояния, $E_e(q)$. В формуле (2) значения v_e и v_e' соответствуют равновесному положению ядер $q = q^{(0)}$; на рис. 3 указанному значению v_e , выраженному в сек^{-1} , отвечает вертикальная стрелка $h\nu_{ev^*}$, а v_e' определяется наклоном кривой $E_e(q)$, который зависит от изменения (Δ) равновесного значения q при электронном возбуждении. $d\nu_e/dq$ может достигать $10\ 000 - 100\ 000 \text{ см}^{-1}/\text{Å}$ ^{30, 32}.

Формула (2) и различные данные опыта и теории приводят к следующим важным заключениям:

1. Между КР- и УФ-спектрами поглощения существует тесная связь. I_m связана с параметрами УФ-полос поглощения, в основном — тех, кото-

* При стандартной температуре, освещении неполяризованным светом, беспорядочной ориентации отдельных молекул, отборе света, рассеянного в перпендикулярном направлении.

рые расположены в длинноволновой области, более интенсивны и имеют явную или скрытую колебательную структуру, соответствующую ω_m , т. е. тех, которым соответствуют значительные $\Delta^{16, 28-30, 33, 34}$. Таким образом, интенсивность связана с геометрией молекулы в возбужденном состоянии. Эффективность определенных уровней электронного возбуждения молекулы [и точно также зависимость $I_m(v)$] для разных линий КР вещества может быть совершенно различной^{28, 35}.

2. При $v_e - v > 50000 \text{ см}^{-1}$ (парафиновые углеводороды при обычном режиме возбуждения КР) α' и α почти не зависят от v и от v_e ; интенсивность линий КР очень мала — в сотни раз меньше, чем интенсивность линий рэлеевского рассеяния, и пропорциональна $(v - \omega)^4$ (пример — линии циклогексана³⁶). При колебаниях ядер α варьирует в пределах лишь нескольких процентов.

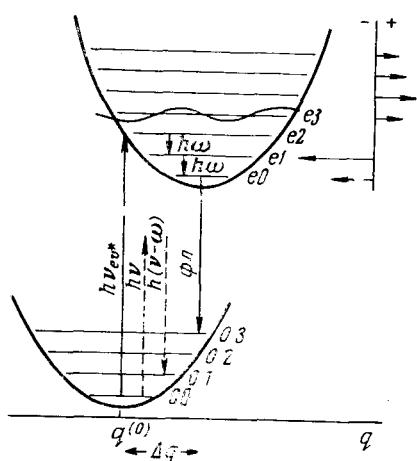
3. При $50000 > v_e - v > 5000 \text{ см}^{-1}$ (большинство бесцветных органических соединений) I_m быстро возрастает по мере уменьшения $v_e - v$ (как в ряду соединений с уменьшающимися v_e , так и при возрастании v для одного и того же соединения). При возрастании частоты падающего света v интенсивность увеличивается быстрее, чем множитель $(v - \omega)^4$ в формуле (1), так как здесь начинает сказываться также увеличение α' ^{12, 32, 33-43}. У соединений с несложными системами сопряженных π -связей (по крайней мере для полносимметричных колебаний) вполне вероятна доминирующая роль вторых членов в квадратных скобках в (2), содержащих множители v_e ^{12, 32, 33, 43, 44}. При этом глубина модуляции

Рис. 3. Схема оптических переходов. Модель двухатомной молекулы

поляризуемости молекулы при небольшом удалении от резонанса может достигать 10—20%. Сама поляризуемость часто оказывается существенно (на 1—10%) больше, чем предсказывает аддитивная схема.

При $v_e - v < 3000 \text{ см}^{-1}$ (окрашенные соединения), мы приходим к условиям резонансного комбинационного рассеяния, которое впервые наблюдалось в опытах с *p*-нитрофенолятом калия⁴⁵⁻⁴⁷. Оно отличается очень большой интенсивностью (хотя в обычных условиях опытов может наблюдаться реабсорбция). Следует напомнить, что по Плачеку (22, § 25) при возбуждении спектра в полосе поглощения КР должно переходить в резонансную флюоресценцию. Как показано в 29, 30, 33, в действительности это может иметь место только при очень малом затухании, γ_e (см. III). В условиях близости к резонансу вполне вероятно преобладающее значение одного электронного уровня, которое позволяет пренебречь в формуле (2) суммированием по всем e и ограничиться учетом вклада одного уровня e . В области резонанса важную роль играет мнимая часть α' ; она определяет глубину модуляции мнимой части поляризуемости. О возможной глубине модуляции α можно судить по примеру *p*-нитро-диэтиланилина, где разница ($\Delta\alpha$) между значениями поляризуемости при двух экстремальных положениях колеблющихся атомов нитрогруппы при резонанском возбуждении порядка 50 \AA^3 , в то время как сама поляризуемость молекулы в этих условиях²³ — порядка 150 \AA^3 .

Резонансные знаменатели в первом и втором членах под знаком суммы в (2) имеют разные степени. В связи с этим по зависимости $I(v)$ мож-



но судить о том, в каких случаях какой из этих членов доминирует, иначе говоря, о том, какие факторы ответственны за появление линий КР — зависимость $f_e(Q)$ или $v_e(Q)$ ⁴⁸, а также об эффективности определенных уровней электронного возбуждения для исследуемой линии КР.

Рассмотрим значение для $I(v)$ одиночного электронного уровня возбуждения, которому соответствуют значительные величины Δ_e , v_e и большая константа затухания ($v_e \gg \omega$) при $f_e' \approx 0$. В силу различий резонансных знаменателей в выражениях для α'' , α' и α ^{29, 30}, интенсивность обертона при увеличении v и приближении к области резонанса возрастает быстрее интенсивности линии КР основного тона, а последняя возрастает быстрее интенсивности линии Рэлея (поэтому доля КР в общем потоке рассеянного света возрастает). Вблизи резонанса начинает сказываться затухание и рост интенсивности всех упомянутых линий замедляется; вблизи максимума полосы поглощения интенсивность линий достигает наибольшей величины, после чего начинает уменьшаться (см. пример на рис. 1 в статье⁴⁹). Заметим, что представление двух максимумов кривой $I(v)$ в зоне одной бесструктурной полосы поглощения (рис. 26 в²⁵ и рис. 1 в⁵⁰) определяется только приближением, принятым в^{25, 50} для описания электронного уровня (прямоугольный контур).

Более полную картину дает рис. 4, где совмещены следующие графики: а) контур полосы поглощения $\epsilon(v)$; б) действительная часть поляризуемости, $\operatorname{Re} \alpha(v)$; в) векторы (пунктирные стрелки), определяющие значения комплексной поляризуемости (α) на комплексных плоскостях для нескольких частных значений частоты падающего света v ; каждое из этих значений явствует из положения начала соответствующего вектора на шкале частот. Здесь проекция вектора на ось абсцисс — действительная часть α , проекция на ось ординат — мнимая часть α . Сплошные стрелки представляют комплексные производные α для тех же частных значений v (масштабы α и α' — произвольные).

$|\alpha|$ символизирует амплитуду колебаний электронного осциллятора, совершающихся с частотой v при равновесном положении ядер, $|\alpha + \alpha'|$ — то же при одном из экстремальных положений колеблющихся ядер; α' (говоря точнее, $\alpha' q_0$) определяет амплитуду изменений α , совершающихся с частотой ω , а угол между α и осью абсцисс — сдвиг между фазами колебаний поля световой волны и индуцированного момента $\mu(t)$.

Вне резонанса КР обусловлено амплитудной модуляцией $\mu(t)$ (на рис. 4 направления α и α' совпадают), а в области резонанса ($v \approx v_e$) — главным образом фазовой модуляцией²³ (направления α и α' различны). Разложение $\mu(t)$ в ряд Фурье в последнем случае дает целые прогрессии спектральных линий $v \pm n\omega_m$, где $n = 0, 1, 2, \dots$ ⁵¹.

При $v \approx v_e$ α' вещественна (ср. ²⁵), хотя вклад электронного уровня в α , напротив, мнимый. Следует подчеркнуть, что в рефракцию вносит вклад только вещественная часть α , а в интенсивность линий КР — и вещественная, и мнимая²³. Это связано с независимостью по фазе колебаний ядер у разных молекул вещества.

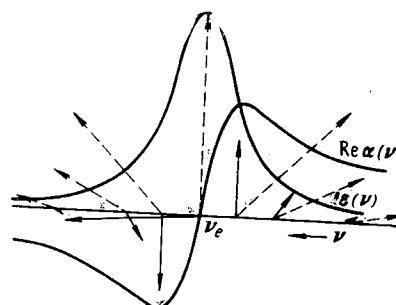


Рис. 4. Комплексные величины α и α' для нескольких значений частоты v в области полосы поглощения ($\gamma \gg \omega$, $f_e' \approx 0$)

Мы рассмотрели случай, когда определяющей для линии КР является v_e . Если $v_e = 0$, а $f'_e \neq 0$, то зависимость $I(v)$ для линий КР основного тона и сбертона будет одинаковой и менее резко выраженной и будет совпадать с аналогичной зависимостью рэлеевской линии. При этом будет иметь место только амплитудная модуляция α ; при изменениях v значение α' будет видоизменяться подобно тому, как это представлено на рис. 4 для α . В этих условиях, по⁵², может наблюдаться пропорциональность между $\epsilon(v)$ и $I(v)$ [по⁴¹ между $\epsilon(v)$ и $I(v)/(v - \omega)^4$]. В общем случае подобную пропорциональность можно ожидать скорее в отношении суммы интенсивностей всех линий в спектре рассеяния⁵². Опытные данные для отдельных соединений с широкими полосами поглощения указывают на симбатность $\epsilon(v)$ и $I(v)$ ^{32, 33, 46} и приблизительную (по⁵³ достаточно точную) пропорциональность в области наибольшего поглощения света³².

Большинство известных опытных данных по $I(v)$, особенно вдали от резонанса, трудно интерпретировать из-за ограниченности изученной области УФ-спектров поглощения. Отчасти с этим связана разноречивость заключений об относительной роли факторов f'_e и v_e (см. ⁵²⁻⁵⁶ и замечания в^{57, 58}).

Более достоверной интерпретации $I(v)$ можно было достигнуть для соединений с интенсивной отдельно расположенной длинноволновой полосой поглощения. Так, в³² было установлено, что интенсивность линий нитрогруппы ряда ароматических нитросоединений возрастает с ростом v гораздо быстрее, чем вклад f'_e . Еще более показательны данные для эфиров полиеновых кислот (см. XI), которые охватывают очень широкую область значений $v_e - v$ (от 1000 до 30 000 см^{-1})¹². Здесь с большей определенностью можно было сказать, что уже при $v_e - v \approx 10 000 \text{ см}^{-1}$, фактор v_e дает вклад по крайней мере на порядок больший, чем f'_e .

Из различных других данных (в том числе — по спектрам флюоресценции) следует, что обычно для *полносимметричных* колебаний Δ_e и v_e не равны нулю. У двухатомных молекул, которые лучше изучены, в большинстве случаев $\Delta > 0$ и лежат в пределах 0,05—0,2 Å; f'_e , напротив, невелики (см. обзор в⁵⁹). Наконец, весьма показательно совпадение наборов нормальных колебаний, найденных в тонкой структуре УФ-полос поглощения и в резонансных спектрах КР^{11, 34}.

Зависимость $I(v)$ усложняется, если разные электронные уровни или первый и второй члены для одного электронного уровня в формуле (2) вносят в α' вклады разных знаков^{48, 57, 58}. Тогда не исключается возможность того, что с ростом v в некоторой зоне до резонанса I_m будет понижаться (вплоть до нуля), а дальше — особенно быстро возрастать; на опыте этого, однако, никогда не наблюдалось, что согласуется с цитированными выводами о малой роли f'_e , которые могут иметь любой знак, в то время как v_e обычно уменьшается при растяжении химической связи, а поляризуемость — увеличивается.

Опыты подтвердили данные полуклассической теории о различной зависимости $I_m(v)$ для разных линий КР одного вещества^{35, 36}, о более резкой зависимости $I_m(v)$ при малых γ ¹¹, особенно у обертона вблизи резонанса при значительных Δ_e ^{11, 60-62} (ср., однако, ⁵³) и многие другие.

Классическая теория КР в изложенной выше простой форме не рассматривает случаев резонансного излучения при $\gamma_e < \omega$, т. е. при наличии выраженной колебательной структуры УФ-полосы поглощения (говоря точнее, при $\gamma_e < 2v_e Q_{\text{om}}$ ²³). Такие случаи могут быть, например, при изучении полиаценов, полиенов, полининов. В этих условиях при каждом новом смещении колеблющихся ядер электронные колебания не успевают

достигнуть установившегося режима. «Вынужденные» и «собственные» колебания осциллятора становятся неразделимыми; в связи с непрерывным изменением частоты v_e создаются биения^{52, 63}.

В этом случае теряет смысл представление о поляризуемости молекулы как функции ядерной координаты, использованное²² в «теории поляризуемости». Вместо поляризуемости можно ввести более общую функцию⁵², зависящую от времени t , подобную «передаточной функции» $K(v, t)$, используемой в радиоэлектронике. Эта функция определяется решением уравнения движения электрона с частотой v_e , модулируемой движениями ядер. В конечном счете мы переходим к совокупности Фурье-компонент, которые подобны матричным элементам поляризуемости квантовой теории⁵¹. Наиболее интересно то, что этот новый вариант классической теории значительно сближает ее с квантово-механической теорией. Общий вид спектра поглощения и излучения в рамках обеих теорий становится во многих отношениях подобным. Представления о том, что в классической теории должны рассматриваться частоты переходов между двумя непрерывными кривыми потенциальной энергии двух электронных уровней, а в квантовой — между дискретными электронно-колебательными подуровнями, неверно; обе теории дают при больших u сплошной спектр поглощения, а при $u < \omega$ — спектр с дискретной колебательной структурой^{51, 52}.

Дальнейшее обобщение классической теории на случай облучения вещества затухающей световой волной (т. е. широкой полосой) сделано в^{63, 64}.

III. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Квантовая теория рассеяния света рассматривает вероятность изменения квантового числа v ядерных колебаний за счет части энергии кванта падающего света $h\nu$, который видоизменяется и в конечном счете составляет элемент рассеянного света. Вероятность изменения v от 0 до 1 без изменения электронного состояния (переход $00 \rightarrow 01$) определяется матричным элементом поляризуемости α_{01} .

Согласно^{23, 30, 48, 52}, представление полной волновой функции молекулы ψ в виде произведения ядерных (u_{ev}) и электронных (φ_e) волновых функций приводит к выражению типа (3); опуская детали (о которых см. в⁶⁵)

$$\alpha_{01} = \frac{2}{h} \sum_e \sum_v \frac{v_{ev} A_{0v} A_{v1}}{v_{ev}^2 - v^2 + i v \gamma_{ev}} M_{0e}^2 (1 + D_{ev}), \quad (3)$$

где v_{ev} — частота электронно-колебательного перехода $00 \rightarrow ev$ в сек.⁻¹, M_{0e} — матричный элемент дипольного момента перехода $0 \rightarrow e$, построенный из электронных волновых функций основного (0) и возбужденного (e) состояний, A_{0v} — интегралы наложения ядерных волновых функций подуровней 00 и ev , A_{v1} — то же для комбинаций подуровней ev и 01; D_{ev} отражает зависимость $M_{0e}(Q)$. Выражения для α_{00} и других α_{0n} отличаются от (3) только индексами при A . Усреднение и вынесение за знак суммы по v резонансного знаменателя и дальнейшая замена суммы по v числителем интеграла перекрытия u_{00} и $M(Q)u_{01}$ возможны лишь при $\Delta_e \approx 0$.

На рис. 3 наряду с кривыми потенциальной энергии представлены системы колебательных подуровней 00 и ev (горизонтальные линии), которые рассматриваются в квантовой теории; $h\nu$ — квант падающего света (при нерезонансном возбуждении), который преобразуется в

квант рассеянного света $h(v-\omega)$. Частота v_{ev^*} соответствует максимуму полосы поглощения вещества («Франк-Кондоносовскому» переходу $00 \rightarrow ev^*$). Очевидно, что v_{ev} , в отличие от частоты v_e , фигурирующей в (2), не могут рассматриваться как функции Q ; ср. замечания в ⁵⁴.

Согласно (3), в a_{01} вносят вклады целые совокупности подуровней v электронных уровней возбуждения. Если отдельные подуровни сливаются в одну широкую зону (при $\gamma_e > \omega$), то формула (3) отнюдь не теряет своего значения. Вклады разных подуровней ev , лежащие выше и ниже ev^* , имеют разные знаки (см. правую часть рис. 3); при возбуждении спектра далеко от резонанса они почти компенсируют друг друга, вся сумма по v близка к нулю ⁴⁸ и интенсивность линии КР соответственно очень мала. По мере приближения v к v_{e0} вклады всех подуровней увеличиваются и в особенности — вклады v низких подуровней; компенсация положительных и отрицательных вкладов все больше нарушается и a_{01} и интенсивность линии быстро возрастают ⁴⁸.

Согласно рассматриваемой теории, КР существует за счет наличия явной или скрытой колебательной структуры полосы поглощения (связанной с тем, что $\Delta_e \neq 0$), а также за счет зависимости M_{0e} от v (или от Q).

Формулы квантовой теории и простого варианта классической теории весьма различаются; однако вдали от резонанса они приводят к почти одинаковым значениям интенсивности, если принять за v_e частоту максимума полосы поглощения ⁵⁷ (ср., ^{42, 66}). В этих условиях ${}^{22}\alpha_{01} = \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0$.

Суммирование вкладов ev с различающимися резонансными знаменателями в формуле квантовой теории (3) соответствует учету v_e' в классической теории; учет некоторых различий в M_{0e} для разных подуровней (или параметра D_{ev}) соответствует фактору f_e' в формуле (2) ⁴⁸.

Анализ формулы (3) позволяет охарактеризовать вторичное резонансное излучение света молекулами, происходящее без промежуточных переходов в возбужденном состоянии, при различных соотношениях γ , ω и полуширины полосы падающего света Γ .

Большинство экспериментальных данных по резонансному КР, в том числе — для ароматических нитро- и нитрозосоединений ^{46, 47, 49, 67, 68}, относятся к случаю $\gamma > \omega > \Gamma$ (возбуждение спектра узкой линией; полоса поглощения вещества — очень широкая). При этом резонансное рассеяние отличается от нерезонансного главным образом большой интенсивностью линий ⁵²; относительная интенсивность обергонов может быть значительно больше обычной.

Меньшие значения γ (при $\omega > \gamma > \Gamma$ и $\Delta_e \neq 0$), когда полоса поглощения имеет явную колебательную структуру, благоприятствуют потере одной из характерных особенностей обычного спектра рассеяния (резкое преобладание линии несмещенного рассеяния, очень малая интенсивность обертонов КР) ⁶⁹. Это связано с тем, что тогда один колебательный подуровень ev может вносить резко доминирующий вклад в матричные элементы поляризуемости α_{0n} . Здесь не исключено, что линия обертона может оказаться интенсивнее линии КР основного тона, а последняя — интенсивнее линии несмещенного рассеяния ⁵²; можно сказать, что вторичное излучение приобретает *отдельные* черты резонансной флюоресценции («переходные явления 1-го рода»). Спектры такого типа наблюдались у растворов дифенилполиенов ¹¹ (см. рис. 5) и эфиров полиеновых кислот ¹² (ср. интерпретацию в ³⁷). При переходе к условиям $\omega > \Gamma \cong \gamma$ резонансное излучение становится по своему характеру близким к резонансной флюоресценции; контуры линий (полос)

становятся близкими к контурам собственных линий осциллятора (спектр переходного типа 2-го рода); см. рис. 6, а также 69 и 328 .

Если γ становится очень малой и сравнимой с вращательными частотами $\omega_{\text{вр}}$ (при $\omega_{\text{вр}} > \gamma > \Gamma$), то видоизменяются правила изменений вращательного квантового числа и возрастает деполяризация линий. Первый аспект связан с тем, что вместо двух-трех вращательных подуровней уровня ev может сохранить свой вклад в α_{0n} только один из них.

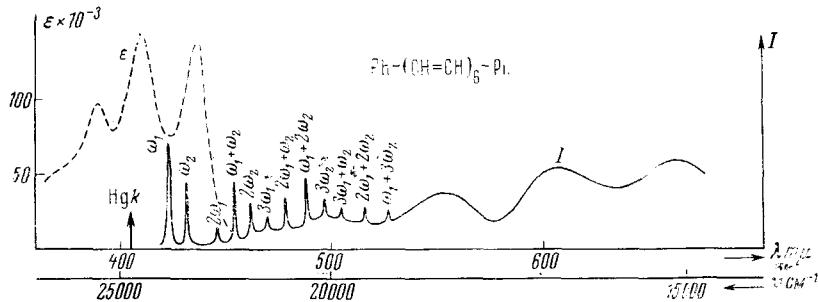
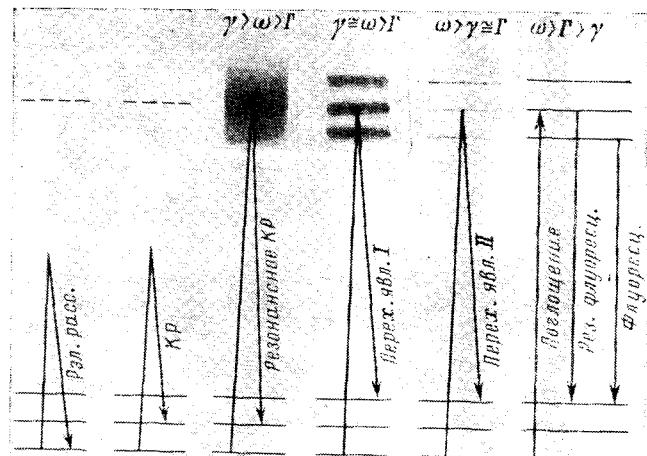


Рис. 5. Спектр вторичного излучения переходного типа раствора дифенилдодекагексаена (сплошная линия; слева — узкие линии КР, справа — полосы флюoresценции). Возбуждающая линия $Hg k$ отмечена стрелкой. Пунктир — кривая поглощения I

Возрастание деполяризации связано с элементами «послесвечения» в условиях вращения молекулы. Рассмотренному случаю, возможно, соответствуют опыты 86 возбуждения спектра паров иода узкой линией аргонового лазера, которая попадала в область тонкой структуры полосы поглощения I_2 . Если далее перейти к условиям $\omega_{\text{вр}} > \Gamma > \gamma$, то здесь спектр преобладающей части вторичного излучения должен иметь все характер-

Рис. 6. Схема оптических переходов при большом и малом затухании (γ) электронного осциллятора (без учета вращательных подуровней). Горизонтальные линии внизу отображают энергию подуровней $0v$ основного электронного состояния, линии или полосы наверху — подуровни ev электронного уровня возбуждения e



ные черты резонансной флюoresценции (включая явно выраженное послесвечение).

В целом по 63 можно сказать, что в зависимости от спектрального состава падающего света и свойств самого осциллятора, вторичное излучение может иметь типичные черты рассеяния света или флюoresценции, или излучения промежуточного типа, или явно сочетать один из этих типов в одной части спектра с другим типом в другой части спектра.

Изложенная выше теория КР позволяет объяснить⁵², почему «туши-тели» легко могут устраниТЬ флюоресценцию и при этом мало изменить интенсивность обычного и даже резонансного рассеяния у того же вещества^{37, 49}. Дело в том, что обычная флюоресценция обязана излучению с долгоживущими нижними колебательными подуровней ϵ_v (см. рис. 3, стрелка с индексом фл), в то время как резонансное рассеяние имеет место именно тогда, когда подуровни ϵ_v , вносящие вклад в α_{0n} , имеют малое время жизни; но такие подуровни, естественно, мало подвержены влиянию тушителей⁶⁹.

Простая квантово-механическая теория и формула Крамерса — Хайзенберга — Вайскопфа не распространяются на случаи резонансного рассеяния системой с недиагональной матрицей затухания. Недиагональные элементы определяют связь между разными уровнями возбуждения через поле излучения; они учитываются в моделях, в которых вводится квантование светового поля; см.⁷⁰.

IV. ОПЫТЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРОВ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Получение спектров КР при расположении возбуждающей линии в небольшом удалении от полосы поглощения вещества обычно не вызывает затруднений; известны данные для очень многих соединений, в том числе для нитроанилина^{28, 56}, кетона Михлера^{37, 71}, нигростирола⁷², витамина А³⁷ и т. д. Мы уже не говорим о возбуждении при более значительном удалении от полосы поглощения ($\nu_e - \nu > 12\,000 \text{ см}^{-1}$); сюда относятся опыты Арран⁷³ с коричным альдегидом, хальконом и др.

В настоящее время получены спектры резонансного КР многих органических и неорганических соединений различных типов и имеющих как сплошные, так и структурные полосы поглощения. После упомянутых выше опытов с ρ -нитрофенолятом были изучены также спектры растворов других нитро- и нитрозо-соединений^{46, 47, 42, 67, 68, 74, 75}, полиеновых соединений^{11, 12, 76}, производных азобензола и азонафталина^{54, 75, 77, 78}, псевдоизоцианина⁷⁴, малахитгрон⁷⁷, KMnO_4 ⁷⁹, иода⁸⁰ и многих других (см. также обзор⁸¹). Получены также спектры твердых веществ — нитросоединений^{5, 82}, полупроводниковых кристаллов^{83, 84}, спектры F -центров щелочно-галоидных кристаллов⁸⁵, примесных ионов⁸⁶ и др.⁸⁷. Особенно интересные результаты получены в опытах с парами⁸⁶. Во всех случаях молярная интенсивность наблюдавшихся линий КР была очень велика. Наибольший коэффициент интенсивности наблюдался у эфира $\text{ROOC} - (\text{CH}=\text{CH})_7 - \text{COOR}$; для линии 1550 см^{-1} он достигает 400 млн. единиц, что в 20 млн. раз больше, чем у самой сильной линии ацетона¹². Благодаря этому линию можно наблюдать при концентрациях растворов от 0,00001% (см. XI). При меньших значениях γ интенсивность линий вторичного излучения может оказаться еще на нескольких порядков выше.

Для молекул с удлиненной системой сопряженных связей характерны электронные переходы, поляризованные вдоль цепи. Соответствующая декартова компонента α_{0n} имеет в резонансных условиях резко преобладающее значение, что обусловливает приближение степени деполяризации ρ большинства линий КР к значению 0,5^{15, 67, 28, 72, 88, 89}. Для плоских разветвленных систем ρ может приближаться к другому пределу — к $2/9$ (см. данные для бензофенона⁸⁸).

Опыты возбуждения в области поглощения не всегда дают положительные результаты^{68, 37}; очевидно, это связано с вкладом электронного уровня в интенсивность изучаемой линии, который отчасти зависит от

f_e' и $v_e' = 0$. При $v_e' = 0$ наблюдение КР в области резонанса должно быть сопряжено с большими трудностями или вовсе невозможно как в силу меньших значений интенсивности, так и вследствие наложения полос флюоресценции (ср. ²⁷).

Реабсорбция излучения даже в области самых интенсивных полос поглощения ($\epsilon > 100\,000$) не исключает возможности наблюдения наиболее интенсивных линий КР при использовании достаточно разбавленных растворов. Для каждого вещества можно найти оптимальную концентрацию ^{67, 75, 90}, формула для ее определения предложена в ⁹⁰.

Получение резонансных спектров КР позволило расширить представления о взаимодействии света с молекулами, получить важные данные о связях между спектрами рассеяния, поглощения и флюоресценции, расширить технические возможности спектроскопии КР, получить обоснованные представления о связях между сопряжением в системах с разным числом звеньев и спектрами КР. Особенно интересны данные об интенсивности линий резонансного КР при возбуждении в области структурной полосы поглощения и притом — в разных зонах такой полосы. Опыты подтвердили заключения, сделанные еще в ⁴⁶ о возникновении в подобных условиях нескольких максимумов $I(v)$ и в ^{35, 29} о значении времени жизни возбужденного состояния молекулы. Подробности приведены в разд. XI.

V. ВОЗМОЖНОСТИ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФРАГМЕНТОВ МОЛЕКУЛЫ ПРИ НАЛИЧИИ И В ОТСУТСТВИЕ СОПРЯЖЕНИЯ

При изучении внутримолекулярных взаимодействий обычно выделяют проявления индуктивного эффекта и сопряжения (см. например, ^{91, 92}). Это создает некоторые удобства, но является, в известной степени, условностью. Следует добавить, что в понятие индуктивного эффекта разные авторы вкладывают довольно различное содержание. Ниже этот термин использован в смысле поляризации одного фрагмента молекулы под влиянием электрического поля, создаваемого другим фрагментом, без перераспределения электронной плотности между ними.

Что касается сопряжения, то оно отражает связь между электронными оболочками двух или большего числа химических связей. Эта связь может быть описана частичным *перекрыванием* и *смещением* их волновых функций, построенных для случая отсутствия взаимодействия (например, для неблагоприятной конформации молекулы), при *участии вакантных* орбиталей фрагментов. Три отмеченных аспекта имеют различное относительное значение для проявлений сопряжения в разных свойствах молекул. Уже этого достаточно для того, чтобы не рассчитывать на возможность установления простых общих корреляций.

Между разными типами сопряжения ($\pi-\pi$, $\pi-\sigma$, $\sigma-\pi$, $\sigma-\sigma$) нет принципиальной разницы ^{92, 93}. Они различаются формой перекрывающихся волновых функций; специфика формы определяет ту или иную зависимость сопряжения от взаимной ориентации взаимодействующих фрагментов молекулы. Сопряжение приводит к увеличению числа возможных электронных переходов, сильно сказывается на оптических свойствах молекул и способствует перераспределению электронной плотности между неодинаковыми группами.

Вклад нижних вакантных орбиталей обоих фрагментов системы $X=C=C=Y$ в занятые МО лежит в основе так называемой « π -электронной делокализации», которая по существу является делокализацией валентных штрихов (но отнюдь не характеризует движение электронов).

Перераспределение электронной плотности между неодинаковыми группами атомов описывается преимущественным вкладом вакантной орбитали одного из фрагментов. Степень перераспределения изменяется при сольватации, в переходных комплексах, при наложении внешнего поля, при электронном возбуждении и в процессе колебания атомов. Последнее имеет значение для интенсивности ИК-полос поглощения. При этом в зависимости от частоты ω и от степени перекрывания орбиталей фрагментов, могут выполняться или не выполняться условия адиабатичности. То же можно сказать о частоте внешнего поля. Об аспекте, имеющем отношение к химическим реакциям, см. ⁹⁴.

Сопряжение и перераспределение электронной плотности (при равновесной конфигурации и при колебаниях атомов) заметно сказывается на частотах и на жесткости химических связей. Значительное влияние индуктивного эффекта допускается во многих работах, но его роль нередко преувеличивается (по этому поводу см., например, разд. X, XI и ^{95, 96}). Существенно то, что относительное значение различных факторов для интенсивности и частот линий КР отнюдь не одинаково; между проявлениями взаимного влияния в различных оптических свойствах (имеется ввиду интенсивность линий КР, поляризумость, дисперсия, УФ-спектры поглощения) существуют гораздо более тесные связи (см. разд. II, III, а также ⁹⁷).

Интенсивность линий КР — один из наиболее чувствительных к сопряжению молекулярных параметров. В основе ее большой чувствительности лежат высокие степени резонансных знаменателей [см. (2)]. В то же время интенсивность, так же как и УФ-спектры, в большинстве случаев мало чувствительна к индуктивному эффекту (см. разд. IX, X, XI, а также ^{95, 96, 98}, ср. ^{99, 100}, где сделаны попытки сопоставления с константами Тафта). При возбуждении спектра вблизи резонанса интенсивность более явно связана со свойствами определенного электронного уровня возбуждения. Вдали от резонанса при небольшой напряженности поля интенсивность КР (так же как и поляризумость) можно рассматривать скорее как характеристику основного электронного состояния.

При использовании спектров для суждения об отдельных атомных группах в сложных молекулах нужно иметь в виду, что условия локальности электронного возбуждения и нормального колебания атомов совершенно различны. Нетрудно представить себе модели молекул, в которых нелокально электронное возбуждение, но не колебание атомов, или наоборот. К первому случаю относится молекула, в которой существует сопряжение между фрагментами, имеющими весьма различные механические параметры; здесь для колебания, преимущественно локализованного в одной (*i*-той) связи, $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_m} \approx \frac{\partial\alpha}{\partial q_i}$. Но даже если механические параметры при этом близки и нормальное колебание распространяется на оба фрагмента, в принципе не исключается возможность перехода (путем расчета) к локальной характеристике — от $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_m}$ к $\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}$ и от $\frac{\partial v_e}{\partial Q_m}$ к $\frac{\partial v_e}{\partial q_i}$. Следует, однако, заметить, что частные производные по q_i (при $q_j = \text{const}$) не свободны от влияния произвола в выборе остальных внутренних координат $j \neq i$. Это естественно — характер деформации молекулы при определенном изменении q_i зависит от того, какие именно другие внутренние координаты сохраняются неизменными (см. ¹⁰¹).

Что касается расчленения α и также $\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}$ на вклады отдельных

химических связей, которое нередко практикуется, то оно имеет физический смысл только если эти связи резко отличаются друг от друга и поэтому мыслимо локальное электронное возбуждение. При наличии одинаковых связей, даже, например, у молекул *n*-алканов, уровни электронного возбуждения, как и в полиенах, относятся ко всей цепи и выделение «поляризуемости» отдельных связей С—С имеет формальный характер; оно может привести к удовлетворительным цифровым результатам лишь в связи с большой удаленностью частот ν_e от частоты падающего света ν . Аддитивность инкрементов α (и также α') является здесь следствием того, что некоторые вариации очень высоких частот ν_e и расщепления уровней энергии при разной длине цепи —С—С— гораздо меньше сказываются на величинах резонансных знаменателей в выражениях для α и α' , чем, например, вариации ν_e в ряду полиенов тоже более значительны⁹³. Напомним, что даже при очень слабом сопряжении одинаковых групп, МО в равной мере включают эти группы.

Рассмотренный пример делает очевидным, что аддитивность в свойствах сложных молекул (возможность представления молекулярных констант суммой инкрементов отдельных атомов или связей) вообще говоря не имеет прямого отношения к проблеме локальности реальных физических явлений, в которых проявляются эти свойства. Следует заметить, что понятие нелокальности энергии электронного возбуждения и энергии колебания атомов имеет достаточную определенность в том случае, если подразумеваются определенные временные условия; выше мы имели в виду, что расщепление уровней, обусловленное связью между осцилляторами, не очень мало, а «время измерения» и среднее время жизни состояния — весьма велики.

Рассматривая вклады определенных химических связей в α и в $\partial\alpha/\partial q$ как постоянные, можно делать известные предсказания для разных молекул и при отсутствии сопряжения получить хорошие результаты для поляризуемости и подчас неплохие результаты при расчетах α' ¹⁰²⁻¹⁰⁵. Однако производные поляризуемости более чувствительны к взаимному влиянию атомных групп, чем α , что сужает здесь границы применимости аддитивной схемы. Расширение этой схемы за счет привлечения производных $\frac{\partial\alpha_i}{\partial q_j}$ (также как и выделение вклада отдельной химической связи в экзальтацию рефракции¹⁰⁶) является мало полезным формализмом¹⁰⁷. Между тем, именно те случаи, в которых проявляется неаддитивность, особенно интересны и важны и здесь при более строгом рассмотрении следует опираться на величины $\partial\alpha/\partial Q$, $\partial\alpha/\partial q_i$ и непосредственные данные об интенсивности линий КР. Тем не менее, в подобных случаях все же делались попытки выделения параметров поляризуемости отдельных связей^{54, 108}.

Представлялась бы весьма заманчивой возможность описания донорно-акцепторных свойств атомных групп каким-либо простым коэффициентом. Однако реально проявление этих свойств сильно зависит от специфики комбинации атомных групп и даже от их взаимной ориентации. Большие возможности дает отдельное рассмотрение двух типов донорно-акцепторных свойств, проявляющихся: 1) с повышением и 2) с понижением кратности связи, соединяющей две взаимодействующие группы^{109, 110}. По донорно-акцепторным свойствам первого типа группу OH следует отнести к электронно-донорным, а по таковым второго типа — к акцепторным. В зависимости от угла поворота аминогруппа может

быть отнесена либо к электроно-донорным группам первого типа, либо к акцепторным второго типа. Перераспределение электронной плотности между группами зависит от различия в их донорно-акцепторных свойствах первого типа и от различия в таковых второго типа. Таким образом, каждая группа может быть охарактеризована двумя коэффициентами; каждый из них зависит от угла поворота группы.

Возможности локальной характеристики механических свойств химических связей, даже при отсутствии сопряжения, несколько ограничены. Ни силовая постоянная K_{ii} , ни коэффициент влияния, ни «независимая силовая постоянная» (не зависящая от выбора системы внутренних координат молекулы¹⁰¹), не могут дать точной индивидуальной характеристики химической связи. Характеристика i -той связи может быть дана, строго говоря, только набором коэффициентов (например, столбцовой матрицей K_{ij}), включающим недиагональные коэффициенты^{111, 112}. Среди последних довольно существенны и интересны те, которые описывают взаимодействие смежных химических связей; даже у парафиновых углеводородов они не равны нулю¹¹². По¹¹²⁻¹¹⁵ может иметь место также существенное взаимодействие сопряженных двойных связей. В этих случаях, по-видимому, играют роль зависимость от ядерной координаты вкладов индуктивного эффекта, влияние химически не связанных атомов, сопряжение и связанное с ним перераспределение электронной плотности между связями¹⁰¹. Недиагональные коэффициенты K_{ij} , как правило, гораздо меньше, чем K_{ii} , но при сопоставлении молекул с разной степенью сопряжения их различия могут иметь не меньшее значение, чем различия в K_{ii} . Можно привести примеры ($\omega_{\text{с}} = \text{о сукцинида, янтарного ангидрида и др.}$), в которых разность частот двух валентных колебаний в основном определяется значениями K_{ij} . Некоторые данные о связях между K_{ii} , порядком химической связи и междуатомными расстояниями приведены в^{113, 116, 117}.

Разделение молекул на соответствующие и не соответствующие аддитивной схеме может дать совершенно различные результаты при анализе разных свойств (и может зависеть от выбора системы внутренних координат молекулы¹¹¹). Разделение свойств молекул на многоэлектронные и одноэлектронные (Дьюар⁹¹) также довольно неопределенно и не имеет строгих физических обоснований. Более существенно принимать во внимание степень связи параметров с уровнями электронного возбуждения, а также — «временные факторы» («время измерения» и т. д.).

VI. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ. ОБОЗНАЧЕНИЯ

Определение коэффициентов интенсивности линий КР различных химических соединений обычно основывается на сравнении с интенсивностью линии определенного вещества. В первоначально предложенной шкале интенсивность линии 313 см^{-1} жидкого CCl_4 была принята за 100 единиц; интенсивность измеряемой линии рассчитывается на эквимолярное соотношение вещества и CCl_4 ^{17 *}. Для аналитических целей используется интенсивность линии в максимуме при измерениях с небольшой шириной щели спектрометра, для структурных исследований — интегральная интенсивность^{15, 28}.

Возможны последовательные измерения в одинаковых условиях спектров исследуемого вещества и CCl_4 (метод внешнего эталона) или

* Другая шкала с отнесением к единице объема приведена в²⁷.

измерение спектра раствора в CCl_4 или в другом растворителе (метод внутреннего эталона)^{17, 118}. Преимуществом второго метода является намного меньшее влияние показателя преломления жидкости, который имеет значение для хода световых лучей в сосуде, а также поглощения света, температуры вещества и нестабильности освещения, большее единобразие свойств среды, в которой находятся молекулы вещества. Это существенно, поскольку методы коррекций пока недостаточно разработаны. Особенно важно то, что большинство веществ — твердые и малолетучие, и использовать растворы приходится вне зависимости от преимуществ и недостатков обоих методов; непосредственные измерения интенсивности линий твердых образцов менее точны.

Для уменьшения влияния угловой зависимости интенсивности обычный цилиндрический сосуд для вещества иногда покрывают пленкой, поглощающей свет в плоскости, перпендикулярной оси сосуда¹¹⁹. Тогда вклад в интенсивность анизотропной части тензора рассеяния становится меньше — вместо $45\bar{a}^2 + 13b^2$ в формуле (1) имеем $45\bar{a}^2 + 7b^2$. При этом^{25, 120}:

$$45\bar{a}^2 + 13b^2 = (1 + \rho)(45\bar{a}^2 + 7b^2) = \frac{6(1 + \rho)}{6 - 7\rho} \cdot 45\bar{a}^2.$$

Однако с неменьшим успехом можно использовать простые бленды (диски), ограничивающие интервал углов падающего света до $90-15^\circ$; тогда не требуется видоизменения формулы (1). Поправки на поглощение света в образце могут быть внесены по^{37, 121, 122}; о других коррекциях см.^{25, 27}.

Для характеристики молекул большую ценность представляют спектры паров. Однако для большинства соединений получить их очень трудно и обычно используют растворы; при этом линии КР растворителя могут служить внутренним эталоном интенсивности.

Для более точных суждений об интенсивности и о частотах стараются использовать цифры, относящиеся к одному и тому же растворителю, по возможности — индифферентному. Циклогексан был бы весьма удобен, если бы он обладал достаточной растворяющей способностью. О влиянии растворителей на частоты разных атомных групп в органических соединениях см.^{19, 123, 124}; примеры использования влияния растворителей на частоты для отнесения линий приведены в^{125, 126}.

В смесях парафиновых углеводородов и в ряде других систем молярный коэффициент интенсивности не зависит от концентрации вещества^{24, 67, 75}, однако во многих других случаях отмечалась значительная зависимость¹²⁸⁻¹³⁸, в частности — при зависимости степени ассоциации от концентрации.

Интенсивность линий вещества в растворе (даже после внесения поправок на конвергенцию лучей в сосуде) обычно оказывается тем больше, чем больше показатель преломления раствора. При различиях показателя преломления растворителя в пределах 1,25—1,60 коэффициент интенсивности при нерезонансном возбуждении варьирует в пределах $\pm 40\%$ ^{132, 133}. Различные приближенные формулы, учитывающие неспецифическое межмолекулярное взаимодействие на основе модели Онзагера, сопоставлены в¹³². Ассоциация и комплексообразование привносят дополнительный эффект¹³⁴⁻¹³⁶.

Влияние типа растворителя более значительно в условиях близости к резонансу, где делает очевидной связь между смещением УФ-полосы поглощения и изменением интенсивности^{15, 33, 49} (см. формулу (2)); см. также^{66, 67, 136-139}.

Интенсивность линий газов повышается с температурой в согласии с теорией. В жидкой фазе при комнатной температуре интенсивность в 1,5–3 раза выше, чем у газа, но с повышением температуры она уменьшается и становится ближе к значениям, наблюдающимся у газов¹⁴⁰. Обычно измерения производят при 20–30°; более точной регламентации практически не требуется.

Стремление получить константы, менее связанные с состоятельствами измерений, привело к предложению характеризовать линии КР значениями абсолютной интенсивности¹⁴³, или, в новой терминологии, «коэффициентами активности» в рассеянии¹⁴⁴:

$$A = q_i (45 \bar{a}_i'^2 + 7 b_i'^2),$$

где q_i — степень вырождения колебания ядер; здесь нормальные координаты имеют размерность $\text{см} \cdot \text{г}^{1/2}$, а «коэффициенты активности» — $\text{см}^4/\text{г}$. Последние могут быть найдены исходя из опытных данных об интенсивности путем исключения множителей $(v - \omega_m)^4$, $1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_m}{kT}\right)$

и умножения на ω_m , см. формулу (1). Для экспериментального определения A предложено¹⁴⁵ использовать как основу интенсивность линии вращательного спектра КР молекулы водорода $J=1 \rightarrow 3$, которая надежно определена. Для газообразного CCl_4 в расчете на один моль $A_{459} = 13,2 \cdot 10^{-8}$,^{146–149} $A_{313} = 4,3 \cdot 10^{-8}$,¹⁴⁷ для жидкого вещества с учетом данных^{140, 149} $A_{459} = 34 \cdot 10^{-8}$, $A_{313} = 10,1 \cdot 10^{-8}$ $\text{см}^4/\text{г}$. Отношение

величины A для измеряемой линии и для линии CCl_4 459 см^{-1} $S = \frac{A_x}{A_{459}}$

названо «стандартной интенсивностью»¹¹⁹.

Характеристика интенсивности на основе коэффициентов с размерностью $\text{см}^4/\text{г}$ («абсолютная интенсивность») не дает преимуществ, но усложняет без необходимости связь с наблюдаемыми на опыте величинами. Имея в виду как физические, так и химические аспекты можно сказать, что вполне достаточно привлечения значений обычных (относительных) коэффициентов интенсивности, производных поляризуемости или матричных элементов поляризуемости, a_{0n} . При нерезонансном возбуждении $2a_{01}$ можно рассматривать как разницу значений поляризуемости при двух экстремальных положениях ядер. О «сечении рассеяния» см., например,^{22, 27, 150, 151}.

В дальнейшем изложении в тексте и в таблицах приводятся молярные коэффициенты интегральной интенсивности, соответствующие комнатной температуре. При этом интенсивность линии 313 см^{-1} жидкого CCl_4 при возбуждении неполяризованным светом ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$) и рассеянии под углами около 90° принята за 100 единиц; обозначение коэффициента интенсивности, определенного по этому стандарту, I^s . При возбуждении частотами $< 22\ 938 \text{ см}^{-1}$ можно использовать аналогичный стандарт. Точность измерения интенсивности варьирует в зависимости от используемой аппаратуры от ± 5 до $\pm 20\%$.

Для жидкостей I^s линии 459 см^{-1} CCl_4 составляет 109^{103, 118, 140, 152–157}, линии 802 циклогексана — 43,5^{103, 158–161}, линии 1176 бензола — 24^{24, 28}, линии 1031 метанола — 12^{37, 158}; при этом результаты измерения в чистых жидкостях и растворах в CCl_4 для этих линий существенно не различаются. Переход к возбуждению в более длинноволновой области очень мало сказывается на относительной интенсивности указанных линий. Об измерениях с Не—Не лазером см. например,^{141, 142}.

В дальнейшем используются следующие обозначения: R, Et, Ph — метильная, этильная, фенильная группы; Π — π -связь или система π -связей. В структурных формулах атомы H при углероде опущены. Q — нормальная ядерная координата, q — удлинение междуатомного расстояния (естественная координата) в см или в Å.

VII. ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ

С точки зрения установления связей между интенсивностью линий КР и другими физическими константами особенный интерес представляют сведения о производных $\partial\alpha/\partial q$ (табл. 1). Наиболее достоверные результаты получены для двухатомных молекул; они позволили сделать ряд обобщений о взаимосвязях между интенсивностью и характером химической связи. Для многих сравнительно простых молекул также получены данные о производных $\partial\alpha/\partial q$, основанные на допущениях аддитивной схемы; последнее требует более осмотрительного их использования. Цифры в табл. 2 относятся к растворам в CCl_4 или к чистым жидкостям кроме данных для ионов, которые относятся к водным растворам. Цифры в скобках — ориентировочная оценка на основании аналогий и сведений об УФ-спектрах. Для некоторых других простых молекул и ионов можно найти данные в ^{179, 182, 187, 188}. Сводка данных о силовых постоянных приведена в ¹⁸¹.

Уже давно ²² указывали на то, что чисто ионные химические связи не должны вносить вклада в КР в связи с независимостью электронных оболочек катиона и аниона. Контактные ионные пары, по-видимому,

ТАБЛИЦА 1
Спектры КР газов

Молекулы	ω, cm^{-1}	I^s	$\partial\alpha/\partial q, \text{ Å}^2$	Ссылки на литературу
H_2	4160	14	1,25	144, 145, 162, 163
D_2	2993	12	1,22	145, 162
N_2	2330	6,5	1,7	162—164
O_2	1555	10	1,45	162—164
HCl	2886	—	1,0	164
HBr	2558	—	1,2	164
CO	2155	6,5	1,5	162, 163
H_3C-CH_3	994	—	1,0	165—168
$H_2C=CH_2$	1623	~12	1,9	165, 166, 169
$HC\equiv CH$	1973	35	3,15	165, 166, 168
CO_2	~1340	19	1,95	162—164, 169, 170
CH_4	2914	32	1,05	147, 166, 168
CD_4	2108	25	1,0	167, 171
CT_4	1738	(22)	1,0	167
CR_4	734	20	1,15	166, 172, 173
CF_4	908	7	0,97	147, 171, 173
CCl_4	459	42	2,4	147, 168, 174
SiR_4	596	~65	~1,9	172
SiF_4	800	7	0,88	171
GeR_4	559	~100	~2,2	172
SnR_4	507	~200	~3,0	172, 176
PbR_4	459	~300	~3,2	172, 176
NH_3	3334	~20	~1,0	162
H_2S	2614	32	~1,3	162
SF_6	775	20	1,23	171
SeF_6	710	32	1,47	171
TeF_6	697	31	1,4	171
$AlkOH$	3640	~7	1,0	132, 175, 177

ТАБЛИЦА 2

Спектры КР соединений в жидкой фазе

Молекула	$\omega, \text{см}^{-1}$	I^s	$\partial a / \partial q, \text{ \AA}^2$	Ссылки на литературу
CCl_4	313	100	—	—
	459	109	3,35	см. в разд. VI
CBr_4	267	360	6,0	178, 179
Cl_4	178	(2000)	—	180, 181
SiCl_4	424	130	3,3	130, 178, 182
GeCl_4	396	290	4,8	130, 178, 182, 183
SnCl_4	367	540	6,1	178, 179, 182, 184
SnBr_4	221	1540	10,6	184, 178
SnI_4	149	(20000)	(~35)	180
TiCl_4	387	920	8,4	178, 182
PCl_3	510	170	—	182
PCl_5	394	800	—	182
SbCl_3	360	450	—	182
BiCl_3	288	520	—	182
ZnCl_4''	282	40	1,45	179
ZnBr_4''	172	170	3,0	179
HgCl_4''	267	260	3,5	179
HgBr_4''	166	1500	8,5	179
CO_3'	1060	21	1,75	182, 185
NO_3'	1040	62	2,8	182, 185
PO_4'''	935	22	1,55	182, 185
AsO_4'''	820	70	2,35	182
SO_4'	980	45	2,3	182, 185
ClO_3'	934	50	2,3	185
ClO_4'	935	73	2,9	185
IO_4'	797	226	4,6	185
$(\text{N}=\text{N}=\text{N})'$	1343	47	—	186
CN'	2079	18	2,9	187

могут иметь очень слабые линии. Малая интенсивность линий при слабо выраженной ковалентности связи по ^{189}F связана с малой кривизной кривой потенциальной энергии уровня электронного возбуждения. При этом малую кривизну в простейших случаях можно связать с тем, что разность энергий связывающей и разрывающей МО мало изменяется при растяжении химической связи, так как эта разность обусловлена здесь не столько степенью перекрывания АО, сколько неравнинностью поля у двух неодинаковых атомов, образующих молекулу.

$\partial a / \partial q_i$ практически не зависит от изотопных замещений; интенсивность может несколько различаться за счет различия амплитуд q_i , но это обстоятельство играет значительную роль только при введении изотопов водорода. Интенсивность и $\partial a / \partial q$ тем больше, чем больше кратность связи; для связей углерод—углерод $\partial a / \partial q$ пропорциональна порядку связи 166 . Для связей С—Н (но не С—С 187) $\partial a / \partial q$ не зависит от гибридизации АО атомов С $^{132}, 166$. По 182 интенсивность линий молекул MX_n значительно возрастает при повышении валентности атома М. Различия $\partial a / \partial q$ одноименных химических связей у молекул и ионов в общем невелики; какой-либо явной тенденции здесь не отмечалось. Ин-

тенсивность и $\partial a / \partial q$ значительно возрастают при переходе к связям с тяжелыми атомами; при сопоставлении различных σ -связей это можно связать с уменьшением энергии электронного возбуждения $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

Некоторые из отмеченных аспектов отражены в приближенной эмпирической формуле для молекул $M\text{Hal}_4$, которая связывает $\partial a / \partial q$ с процентом ковалентности связи (p) по Полингу, находимым из разности электроотрицательностей M и Hal

$$\partial a / \partial q \sim p(z_M + z_{\text{Hal}}),$$

где z — атомный номер элемента¹⁷⁸.

Липпинкот¹⁹⁰ связывает производную $\partial a / \partial q$ с кратностью связи (n), электроотрицательностью атомов в данном валентном состоянии (x_1 и x_2) и числом заполненных s , p , d и f -оболочек. За основу принята модель с потенциалом у каждого ядра, описываемым δ -функцией. Линейная комбинация волновых функций двух АО образует локальную МО, не зависящую от других связей. При этом в интерпретации Лонга и Плейна¹⁷⁹ след производной поляризуемости связи

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} = \frac{4}{\sqrt{x_1 x_2}} \frac{\sigma n q_0^3}{a_0};$$

$\sigma = \exp \left[-\frac{1}{4} (x_1 - x_2)^2 \right]$ определяет ковалентный характер связи, q_0 — равновесное расстояние между атомами, a_0 — боровский радиус первой орбиты атома Н, z — эффективный заряд ядра. В¹⁹⁰ вместо z использованы эмпирические функции заполнения s , p , d и f -оболочек; величины x/z табулированы для всех атомов в¹⁹¹. Формула часто дает большие расхождения с экспериментом. В¹⁷⁹ она использована для оценки кратности связей в многочисленных простых молекулах и ионах.

Неэмпирические и полуэмпирические квантово-механические методы неоднократно использовались для расчета $\partial a / \partial q$ молекулы водорода и в общем дали вполне удовлетворительные результаты. Сопоставление их дано в³²⁵. О применении аддитивной схемы для многоатомных молекул см.^{173, 189, 192–194}.

VIII. ИНТЕНСИВНОСТЬ ХАРАКТЕРНЫХ ЛИНИЙ ВАЖНЕЙШИХ АТОМНЫХ ГРУПП

Среди линий КР органических соединений наибольшее внимание привлекают характерные линии квазилокальных валентных колебаний атомных групп (например — карбонильной, гидроксильной, нитрильной, нитрогруппы). Положение их в спектре (см. табл. 3) мало зависит от строения остальной части молекулы. В тех случаях, в которых такая зависимость наблюдалась, она обычно приписывалась главным образом видоизменениям жесткости соответствующих химических связей, вызванным сопряжением или другими формами внутримолекулярного взаимодействия.

Интенсивность линий КР характерных квазилокальных колебаний в гомологических рядах соединений обычно варьирует в небольших пределах. Так, по¹⁹⁵ в ряду алkenов-1 от пентена до тетрадециена (и также у циклоолефинов^{197, 276}), интенсивность линии так называемого «колебания $\text{C}=\text{C}$ » лежит в пределах 30—35 единиц; о других углеводородах см.^{24, 161, 198}. Замена атомов Н при двойной связи $\text{C}=\text{C}$ на алкильные группы

ТАБЛИЦА 3

Группа X Химические связи	Alk-X			Ph-X		$\frac{I^s(\text{PhX})}{I^s(\text{AlkX})}$	Ссылки на литературу	
	ω	I^s	$\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$	ω	I^s			
$-\text{CH}_3$		~2900	~40	1,4	~2900	50	~1,2	24, 167
$-\text{SiR}_2\text{H}$		~1000	—	1,2	—	—	—	166—168
$-\text{SH}$		2118	90	2,4	2122	105	1,2	132, 211, 212, 326
$-\text{S-H}$		2586	52	2,0	2586	75	1,4	132, 213, 214
$-\text{CH}_2\text{--S--CH}_2$		680	50	—	—	—	—	214
$-\text{CH}_2\text{F}$		875	15	1,2	—	—	—	см. табл. 1
$-\text{CH}_2\text{Cl}$		655	50	2,5	—	—	—	215—217
$-\text{CH}_2\text{Br}$		557	100	4	—	—	—	215, 216
$-\text{CH}_2\text{I}$		497	200	7	—	—	—	215, 216
$-\text{CH}_2\text{NH}$		~1300	26	—	1300	39	1,5	218
$-\text{CH}_2\text{--SnR}_3$		507	~350	—	480+ +510	~1000	~3	176, 202
$-\text{SOR}$		1048	48	—	—	—	—	§ 142 в ²⁵
$-\text{SO}_2\text{R}$		1135	~100	—	1160	~80	~0,8	219
$-\text{CONR}_2$		1655	21	—	1636	60	3	98, 100, 126, 220— 222
$-\text{COOEt}$		1745	14	—	1725	100	7	15, 98, 100, 220, 223
$-\text{COR}$		1719	14	2,2	1690	160	11	15, 37, 98, 104, 220
$-\text{COCl}$		1803	12	2,5	1770	170	14	35, 100, 104, 200, 220
$-\text{COBr}$		1812	14	—	1780	200	14	200, 220
$-\text{COH}$		1729	13	2,9	1704	230	18	35, 98, 100, 104, 220
$-\text{Ph}$		1605	26	2,2	1600	~700	~13	107, 220, 224
$-\text{CH}=\text{CH}_2$		1642	30	3	1631	340	11	15, 37, 196, 225— 227
$-\text{C}\equiv\text{CH}$		2118	75	5	2110	400	5,3	37, 99, 129, 228— 230
$-\text{CN}$		2254	32	4,2	2231	330	10	35, 138, 187, 231— 234
$-\text{NO}_2$		1380	35	—	1348	700	20	28, 35, 72, 235

влияет на $I_{\text{C=C}}$ в сторону повышения (до 50 единиц у тетраалкилэтилена) ^{195, 198}, расчет по аддитивной схеме привел к заключению, что это может быть объяснено вкладом новых связей, в производную $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$ при неизменности параметров двойной связи, т. е. $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_{\text{C=C}}} \stackrel{105}{=} 1$. Следует заметить, однако, что положение УФ-полос поглощения у алканов-1 и тетраметилэтилена существенно различается и этого достаточно для повышения интенсивности у последнего на 25—30%; таким образом, простая «схема аддитивности» здесь не совсем достаточна. Приблизительно такая же картина наблюдается при переходе от толуола к гексаметилбен-

золу в отношении линии $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ ¹⁹⁹. Опыт указывает на небольшое повышение $I_{\text{C}=\text{O}}$ и $I_{\text{C}\equiv\text{N}}$ при переходе от первых к последующим членам гомологических рядов у кетонов^{100, 200, 201} и соответственно цианидов^{99, 138}.

В ряде работ^{98, 35, 202–209} отмечена приблизительная пропорциональность между интенсивностью характерных линий и числом одинаковых атомных групп, если между последними расположен один или несколько атомов углерода с гибридизацией sp^3 или группа SiR_2 или SnR_2^* . У молекул с различными другими мостиками часто наблюдаются значительные отклонения от аддитивности (см. разд. XIV).

Сравнительные данные об интенсивности характерных линий валентных колебаний различных атомных групп в молекулах AlkX (в большинстве случаев — EtX) и соответствующих производных $\partial\alpha/\partial q$ приведены в табл. 3; частота ω — по данным для растворов в CCl_4 (кроме цифр, отмеченных звездочкой, которые относятся к другим растворителям); значения I^s и $\partial\alpha/\partial q$ относятся к чистым жидкостям или растворам в CCl_4 . Можно отметить, что здесь α' и I^s тем больше, чем больше кратность связи, чем более тяжелые атомы образуют связь в X , и с другой стороны, — чем ближе к видимой части спектра и интенсивнее УФ-полосы поглощения AlkX .

Об интенсивности линий, характерных для определенных типов разветвлений углеводородной цепи и для циклов, см. в оригинальной литературе^{27, 205, 208–210}.

IX. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРЫ СОЕДИНЕНИЙ С СИСТЕМАМИ π -СВЯЗЕЙ СС

Имеется много данных о влиянии разных заместителей на $I_{\text{C}=\text{C}}$ и на производные $\frac{\partial\alpha}{q_{\text{C}=\text{C}}}$ ^{15, 16, 207, 220, 227, 236, 226}, на $I_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ^{99, 138, 187, 235}, $I_{\text{C}=\text{O}}$ ^{15, 98, 100, 200, 220}, $I_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ^{99, 203, 204, 228, 230}. Среди этих заместителей особенного внимания заслуживает фенильная группа; см. три последних столбца в табл. 3. С другой стороны, табл. 4 дает некоторое представление о том, как разные группы, в свою очередь, влияют на бензольное кольцо. Как было отмечено еще в⁷¹, заместители, как правило, сильнее влияют на интенсивность линий сопряженных связей, чем на интенсивность линий одиночных кратных связей. Объяснение подобных соотношений см. в разд. X.

Проявления взаимного влияния в соединениях PhX и в подобных соединениях, содержащих вместо Ph различные другие системы π -связей СС (или одну такую связь), весьма сходны. Поэтому многие заключения по данным для PhX могут служить основой для более широких обобщений. Однако переход к соединениям, в которых система π -связей обладает выраженным донорно-акцепторными свойствами, вносит дополнительную специфику; о ней будет сказано дальше.

В табл. 4 приведены коэффициенты интенсивности характерной линии бензольного кольца, лежащей в области $1570–1610 \text{ см}^{-1}$. У алкилбензолов здесь имеются две близко расположенные линии (формы колебаний даны на рис. 1 в¹⁰⁷). Линия с большей частотой относится к симметричному колебанию цикла (в некоторых работах она ошибочно отнесена к антисимметричному колебанию). Ее интенсивность (но не частота!) очень чувствительна к влиянию заместителей^{123, 153}. При нали-

* Ближе к соотношению точной пропорциональности должна быть суммарная интенсивность компонент расщепления.

ТАБЛИЦА 4

Группа X в PhX	I_{1600}^S	EMR_s cm^{-3}	УФ-спектры (в гептане)			$\sigma_{\text{пара}}$	Ссылки на литературу
			λ_1	λ_2	λ_3		
-H	35	0	2540 0,2	2030 7,5	1830 50	0	107, 24
-D	35	0	—	—	—	0	107
-SO ₂ R	28	—	2640 1,0	2150 8,0	1890 57	0,8	107, 223
-F	28	-0,05	2600 1,1	2030 7,3	1820 48	0	107
-OCOR	36	—	2650 0,3	2100 8,0	1860 53	—	71, 98, 222, 226
-Cl	35	0,15	2610 0,3	2140 8,0	1890 61	0,2	107, 224
-Br	37	0,10	2610 0,3	2150 8,0	1925 35	0,2	107, 224
-OH	38	0,28	2700 2,0	2110 6,5	1890 56	-0,3	107, 153, 224
-R	39	0,25	2620 0,3	2050 8,0	1880 53	-0,15	17, 37, 24, 220
-NR ₂ H ⁺	~40	—	—	—	—	—	237
-CH ₂ CN	40	—	2570 0,2	2060 7,0	—	0	232
-C-C-Ph	40	—	2600 0,5	2080 20	1880 100	-0,1	220
-C-NR ₂	41	—	2580 0,2	2070 12	1880 60	—	220
-I	42	0,15	2600 0,7	2300 12,5	1940 28	0,3	107, 224
-SiR ₃	45	0,1	2580 0,3	2130 9,0	1900 70	—	238
-OR	50	0,35	2715 2,0	2165 8,5	1920 50	0,25	153, 220, 222
-O-C=C	58	—	2720 1,2	—	—	—	15, 223, 225, 239
	65	—	—	—	—	—	240, 241
-C-SiR ₃	80	0,5	2680 0,4	2240 8,5	1950 52	—	238
-B(OBu) ₂	80	—	2670 0,8	2200 10,6	1910 47	—	242
-NEt-COR	80	—	—	2380 5,5	2000 20	—	126
-CCl ₃	80	0,35	2690 0,6	2250 7,0	1925 43	0,45	71
-SH	90	0,5	2760 0,7	2350 8,5	2030 22	0,45	107, 213, 214
	90	0,3	2640 0,5	2190 8,6	1930 52	-0,1	218, 223, 241, 243
	95	—	2600 0,2	2170 8,0	1900 32	-0,1	218
-SR	100	0,8	2800 1,5	2540 9,8	2030 14	0	107, 223
-NH ₂	100	0,95	2850 1,6	2350 8,0	1980 30	-0,5	34, 153, 220, 224
-CH ₂ I	110	—	2720 2,2	2340 10	2020 23	—	232
-CONR ₂	110	—	2700 0,6	2250 10	1890 35	—	98, 220, 222
	112	0,45	2750 1,0	2340 12	1990 30	-0,3	218
-COOEt	135	0,8	2770 1,0	2290 12	—	0,6	98, 222
-CN	150	1,0	2700 0,65	2230 13	1920 52	0,8	34, 37, 153, 222
-NR ₂	170	1,5	2960 2,0	2500 14	2010 22	-0,6	107, 218, 220, 224
-C≡C	180	1,4	2750 0,4	2380 16	1990 33	—	37, 228, 229
-COR	190	0,9	2800 1,0	2385 13	1980 31	0,7	37, 98, 153, 220
-NO ₂	200	0,9	2810 1,5	2520 9	1980 18	1,0	45, 37, 107, 224
-CHO	200	1,4	2810 1,3	2410 14	1980 27	0,8	98, 107, 222
-NHCHO	210	—	2780 1,4	2390 13,5	1980 24	0	107, 126
-C=C	250	1,4	2820 0,75	2460 14	2040 23	0	45, 37, 224—226
-COCl	250	—	—	—	—	—	98, 222
-COBr	300	—	—	—	—	—	98
-NH-Ph	350	—	—	2830 20	2070 21	—	220, 224
-Ph	370	2,0	—	2470 18	2000 38	0	37, 107, 220, 224
-C-HgI	(1000)	—	—	2590 16	1990 30	—	244
-C=C-C=C	1100	3,0	—	2750 26	2200 12	—	107
-C=C-PCl ₂	~1300	—	—	—	—	—	226
-C=C-COOEt	1400	3,1	—	2720 21	2160 17	—	107
-C=C-CHO	1800	3,3	—	2790 25	2200 13	—	37, 107
-C=C-NO ₂	3200	4,0	—	3000 17	2290 10	—	107
-(C=C) ₂ -COR	(5000)	(5)	—	3100 33	2350 8	—	—

П р и м е ч а н и е. Атомы H при углероде в формулах опущены. Обозначение — см. в разделе VI.

ТАБЛИЦА 5

Спектроскопические признаки влияния заместителей X (даны над цифрами) в соединениях PhX (I_{1600} , цифры слева) и $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{X}$ ($I_{\text{C}=\text{C}}$, цифры справа); жирным шрифтом дана разность $\omega_{\text{C}=\text{C}}$ соединений $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{X}$ и $\text{C}=\text{C}-\text{Alk}$

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li (50) (>1000)		$-\text{B} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}$ (100) 35 —7	CR_3 39 30 0	NR_2 170 30 0	OR 50 (30) —2	F 27 (25) 8
Na —100	MgAlI —40	AlAlI ₂ —12	SiR ₃ 40 54 —12	PR ₂ (80) —7	SR 100 (40) —5	Cl 35 35 0
	ZnAlI —20		GeR ₃ (40) 100 —12	AsR ₂ (60) (100) —10	SeR (100) (70) —	Br 37 55 —5
			SnR ₃ (50) 260 —17	SbAlI ₂ — — — 13	TeAlI — — — 10	I 42 90 —14
	HgCl —700 —15					

Приложение. В скобках даны оценки I по данным об УФ-спектрах. AlI — аллильная группа. Таблица составлена по данным ²³², ²⁴⁵, ²⁴⁶, а также ¹⁷⁶.

ции сопряжения она доминирует и эксперимент дает суммарную интенсивность (обозначения в таблице — I_{1600}), в которую вторая линия дублета вносит несущественный вклад. В спектрах соединений PhX имеется еще характерная линия $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$; интенсивность ее гораздо менее чувствительна к влиянию X; в связи с этим отношение I_{1600}/I_{1000} также может быть использовано для изучения сопряжения с бензольным кольцом ¹⁵³. В табл. 4 приведены только I_{1600} ; для молекул, содержащих два бензольных кольца, дано значение $0,5 \cdot I_{1600}$.

В третьем столбце табл. 4 даны значения экзальтации молекулярной рефракции (EMR) для $\lambda = 5893 \text{ \AA}$, обусловленной взаимодействием Ph и X ¹⁰⁷. Далее приведены длины волн максимумов УФ-полос поглощения, генетически связанных с полосами бензола (λ в \AA для растворов в гептане); курсивом набраны значения $\varepsilon/1000$, где ε — молярный десятичный коэффициент поглощения в максимуме полосы ²⁴⁴. В предпоследнем столбце таблицы — константы $\sigma_{\text{пара}}$ Гамметта. Источники литературных данных по I_{1600} указаны в последнем столбце табл. 4.

Табл. 4 характеризует соединения с различными типами заместителей X. Принадлежность группы X к числу электронодонорных, электроноакцепторных или нейтральных, содержащих или не содержащих кратные связи, неподеленные пары электронов, тяжелые атомы, не определяет степени влияния на спектры; в каждом из этих типов можно найти в этом смысле весьма «активные» и почти «неактивные». Существенной является общность во влиянии X на различные оптические свойства; чем интенсивнее и ближе к видимой части спектра УФ-полосы погло-

щения, тем в большинстве случаев больше I_{1600} и EMR . Как правило, заместители любых типов влияют на λ , I_{1600} , EMR в сторону увеличения^{107, 244}. Между тем, отклонения от аддитивности в дипольных моментах ($\Delta\mu$, см. в¹⁰⁷) не одинаковы по знаку, что и дает основание для разделения заместителей на электроположительные и электроотрицательные.

Для соединений PhX , в которых X содержит различные системы π -связей CC , $\Delta\mu$ (и также σ) близки к нулю, в то время как отклонения от аддитивности в оптических свойствах сильно выражены. С другой стороны, заместители, способные к индуктивному эффекту (F , NR_2H^+ , SO_2R), характеризуются отличными от нуля (часто значительными) величинами σ и $\Delta\mu$, но очень мало влияют на оптические свойства. Отмечены случаи, когда определенный заместитель влияет на одни константы подобно электроположительным, а на другие — подобно электроотрицательным группам. Этого достаточно для того, чтобы сказать, что нахождение простых (линейных) корреляций между оптическими параметрами, электроотрицательностью групп X и константами σ едва ли возможно¹⁰⁷; см. также разд. V, XII.

Рассмотрение свойств соединений PhX позволяет отметить чрезвычайно большую чувствительность интенсивности линий КР π -связей именно к сопряжению (в том числе к π - π , n - π , σ - π) и малую чувствительность к индуктивному эффекту. Элементы донорно-акцепторного взаимодействия (перераспределение электронной плотности между фрагментами молекулы), которые определяют аномалии в дипольных моментах, имеют для оптических свойств лишь косвенное значение.

Рассмотрение системы энергетических уровней или энергии МО для модели типа PhX и $C=C-X$ делает очевидным, что как электроотрицательные, так и электроположительные и нейтральные заместители X в условиях сопряжения могут обусловить появление полос поглощения в более длинноволновой области²⁴⁴. Если обратиться к модели электрона в потенциальном ящике, то можно сказать, что всякое удлинение потенциального ящика способствует сближению электронных уровней. В конечном счете почти всякое усложнение молекулы с удлинением цепи за счет добавления новых звеньев (по крайней мере при отсутствии стерических затруднений) должно благоприятствовать багохромному сдвигу УФ-полос поглощения⁹³ и росту интенсивности линий КР.

Рассмотрим подробнее влияние заместителей, не содержащих кратных связей. Таблица 5, несмотря на ограниченность спутных данных, дает некоторое представление о том, как зависит влияние атома-заместителя Z на π -связи или систему π -связей (обозначаемые далее буквой Π) в группировках $\Pi-Z$ и $\Pi-CH_2-Z$ от положения Z в периодической системе элементов.

В соединениях, в которых Z непосредственно примыкает к Π , наибольший эффект в отношении оптических свойств и в отношении влияния на жесткость связей дают атомы N и S (n - π -сопряжение). Отмечено значительное влияние атома P и вклад его орбиталей (в том числе $3d$) в нелокальные МО²²⁶, см.²²⁷. Влияние атома бора по²⁴² связано с вкладом вакантной $2p$ -орбитали бора.

О влиянии Z на силовые постоянные (жесткость) π -связей в системах $\Pi-Z$ имеется немного данных, а косвенные суждения о жесткости по частоте здесь довольно ненадежны, так как в «колебание π -связи» замеченный вклад вносит связь $C-Z$. Повышение жесткости в системах $\Pi-Z$ (по сравнению с $\Pi-Alk$) отмечено в немногих случаях (фторпроизводные, хлорангидриды); понижение жесткости связей $C=C$,

$C \equiv N$, $C \equiv C$ наблюдалось за счет влияния атомов Si, Ge, Sn²⁰⁷, O²⁴⁷, S^{225, 247}, N²⁴⁸. Влияние атомов Si, Ge, Sn большей частью связывали с π - d -сопряжением с участием вакантной d -орбитали атома Z^{204, 207, 249} или с индуктивным эффектом^{207, 250}, влияние галоидов — с индуктивным эффектом²⁰⁰, влияние атомов N, S, O — с n - π -сопряжением.

Соединения с атомами Z из I—III групп периодической системы мало изучены, но значительное понижение частот кратных связей констатировано у многих соединений; см. напр.,²⁵¹. Возможно, что оно отчасти связано с понижением жесткости. Расчет $K_{C \equiv N}$ для RHgCN и Hg(CN)₂, однако, дал приблизительно такие же результаты, как для AlkCN²⁵².

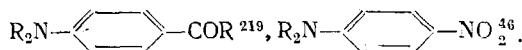
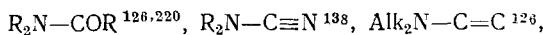
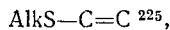
Понижению жесткости π -связи часто сопутствует повышение интенсивности линии КР. Несмотря на участие ординарной связи C—Z в «колебании π -связи» системы Π —Z в противофазе (если масса Z не очень мала)²²⁵, интенсивность линии π -связи под влиянием заместителей в большинстве случаев повышена²⁰⁴. Это находится в тесной связи с тем, что сопряжение в различных его формах приводит к появлению УФ-полос в более длинноволновой области (см. выше). По²⁵³ у дицианида ртути и у H₂C(CN)₂ значения $I_{C \equiv N}$ почти одинаковы.

X. n - π -СОПРЯЖЕНИЕ

Влияние атомов с лабильной неподеленной парой электронов на жесткость π -связей и на оптические свойства обычно приписывали n - π -сопряжению с участием π^* -орбитали, а в отдельных работах — индуктивному эффекту²⁴⁸. Оно выражается в небольшом понижении жесткости π -связи (на 3—5%) и довольно значительном (до 30%) повышении жесткости связи C—Z²⁴⁸, которое обычно рассматривается как признак некоторой двоесвязности. Весьма интересно, что здесь, по²⁴⁸, существенно положительное значение имеет недиагональный силовой коэффициент, определяющий взаимодействие связи C—Z и π -связи; это означает, что растяжение π -связи благоприятствует укорочению связи C—Z и наоборот¹⁰¹.

Способность атома Z к n - π -сопряжению по²⁵⁴ связана с p -характером орбиталей неподеленной пары; наиболее благоприятны условия перекрывания n - и π -орбиталей в системах Π —N \swarrow .

У соединений с выраженным n - π -сопряжением наблюдается батохромный сдвиг УФ-полос поглощения и повышение интенсивности линий КР кратной связи. Ниже некоторые системы расположены в порядке возрастающего влияния n - π -сопряжения на интенсивность:



У первого члена этого ряда повышение интенсивности линии C=O совсем не наблюдается, у последних $I_{C=O}$ и I_{NO_2} возрастают за счет влияния аминогруппы в десятки раз. То обстоятельство, что аминогруппа у R₂NCOR повышает $I_{C=O}$ лишь в 1^{1/2} раза, а у p -аминоацетофенона намного больше, связано с тем, что интенсивные УФ-полосы поглощения у простых кетонов лежат в далекой УФ-области, а у ацетофенона — на-

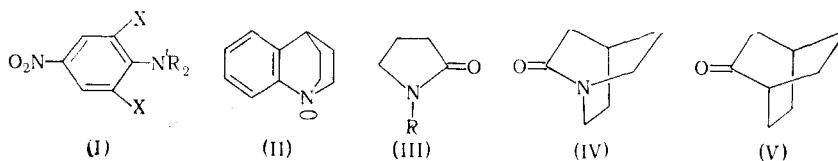
много ближе к видимой части спектра. Сдвиг близко расположенной полосы сильнее сказывается на резонансном знаменателе в выражении для интенсивности, чем подобный сдвиг далекой полосы (заметим, однако, что при дальнейшем удлинении цепи сопряженных связей сдвиг λ при введении аминогруппы становится несколько меньше).

Перераспределение электронной плотности между заместителями, которое отражается на дипольном моменте молекулы и на $\omega_{C=O}$, определяется другими закономерностями. Оно выражено сильнее, если R_2N и COR непосредственно примыкают друг к другу, слабее — если эти группы разделены бензольным кольцом и еще слабее — если между ними расположена более сложная система π -связей СС. Эти соотношения не-трудно объяснить, если сопоставить системы энергетических уровней основных фрагментов молекулы и учесть смешение волновых функций с образованием нелокальных MO и появление новых электронных переходов (см., например, рис. 6 в ²⁴⁴).

Имея в виду сказанное выше, легко понять, почему в молекуле $PhCONR_2$ аномалии в оптических свойствах связаны главным образом с взаимодействием в системе $Ph-CO$, а аномалии в дипольных моментах $\omega_{C=O}$ с системой $CONR_2$ ²²⁰.

Судя по спектрам и дипольным моментам ^{219, 231}, у сульфонамидов со сопряжением с группой SO_2 выражено очень слабо; наблюдавшееся укорочение связи $N-S$ по ²⁵⁶ зависит от локального взаимодействия с вакантной $3d$ -орбиталью S .

Условия $n-\pi$ -сопряжения в большой степени зависят от угла поворота сопряженных групп. У незамещенного диметиланилина, в условиях отсутствия существенных стерических затруднений, обе метильные группы расположены симметрично по одну сторону от плоскости бензольного кольца и волновая функция неподеленной пары электронов эффективно перекрывает с p -орбиталью атома углерода. Это тем более относится к 4-нитродиметиланилину. У 2,6-дипроизводных диметиланилина и 4-нитродиметиланилина (I), группа NR_2 имеет угол позорота, мало благоприятный для сопряжения (линия $R\cdots R$ составляет значительный угол с плоскостью кольца); признаки влияния NR_2 на бензольное кольцо и нитрогруппу значительно ослаблены ²⁵⁷. У бензохинуклидина (II) волновая функция неподеленной пары электронов [символически изображенная в формуле (II) овалом] как бы «рассекается» узловой плоскостью p -орбиталей кольца на две эквивалентные зоны; в связи с этим интеграл $n-\pi$ -перекрывания равен нулю, неподеленная пара практически иммобилизована и влияние азота на оптические свойства почти отсутствует. Тем не менее, по основности бензохинуклидин сильно отличается от хинуклидина и занимает промежуточное положение между последним и диметиланилином ²⁵⁸.



Некоторые данные о зависимости признаков сопряжения от угла поворота известны и для системы $\text{N}-\text{C}=\text{O}$. Так, у N -метилпирролидона (III) с почти плоской системой связей заметно выражены признаки сопряжения: частота $C=O$ ниже, чем у циклопентанона на 55 cm^{-1} , а

$I_{C=O}$ несколько выше¹²⁶. Напротив, у хинуклидона (IV), где интеграл перекрывания n - и π^* -орбиталей равен нулю, $\omega_{C=O}$ не только не ниже, но даже значительно выше, чем у бицикло-[2,2,2]-октанона-2 (V)²⁵⁹. Заметим, что повышение $\omega_{C=O}$ обычно наблюдается при введении электроотрицательных заместителей (напр., у $RCOCl$). Эти данные указывают на то, что в зависимости от угла поворота одна и та же группа может проявлять свойства или электроположительной или электроотрицательной. Интересно то, что несмотря на неблагоприятную для сопряжения геометрию системы $N-C=O$, основность хинуклидона (IV) значительно ниже, чем хинуклидина²⁵⁹.

Вполне естественно, что признаки n, π -сопряжения у ароматических аминов полностью исчезают при образовании солей; см. данные для $PhNR_2$ и $PhNR_2H^+$ в табл. 4.

В системах $\Pi-OR$ и $\Pi-SR$ n, π -сопряжение наиболее выражено при расположении фрагментов в одной плоскости. В неплоских мезитильных соединениях оно значительно ослаблено. По²⁶⁰ атом серы обладает как электронодонорными свойствами (за счет неподеленной пары электронов), так и акцепторными (за счет вакантной $3d$ -орбитали); в неплоских системах донорные свойства ослаблены, а акцепторные сохраняются, поскольку сохраняется перекрывание $\pi-d$.

Некоторые данные указывают на различия в признаках сопряжения у *s-цикло*- и *s-транс*-изомеров. Простые виниловые эфиры, по-видимому, имеют преимущественно форму *s-транс*- и здесь $\omega_{C=C}$ и $K_{C=C}$ понижены, а $I_{C=C}$ повышены за счет влияния $-OAlk$ ^{15, 226, 255}; у соединений типа $O\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=C} \\ \diagdown \end{array}$ подобных особенностей не наблюдается²⁶¹. У аналогично-го циклического соединения серы $\omega_{C=C}$ и $I_{C=C}$ видоизменены²⁶¹, но во всяком случае меньше, чем у молекул с открытой цепью²²⁵.

XI. π, π -СОПРЯЖЕНИЕ

В молекулах с чередующимися кратными и ординарными связями в большинстве случаев отмечалось небольшое понижение жесткости кратных связей (на 0—20%) и более существенное (до 30%) повышение жесткости промежуточной ординарной связи, которое приписывали частично особенностям гибридизации АО, частично некоторой двоесвязности (нитробензол²⁶², диацетилен^{263, 264}, глиоксаль, акролеин¹¹⁴, бутадиен^{113, 265}, в меньшей степени дициан¹¹³). Однако количественные оценки разных авторов сильно различаются. Некоторые авторы делают заключение о довольно значительной отрицательной величине недиагонального силового коэффициента, характеризующего взаимодействие двух π -связей^{113, 114, 263}; отрицательное значение должно означать, что растяжение одной π -связи создает в другой дополнительное силовое поле, благоприятствующее удлинению ее¹⁰¹.

Наиболее яркое выражение находит π, π -сопряжение в повышении интенсивности линий КР, прежде всего — линий валентных колебаний сопряженных кратных связей. Качественные наблюдения большой интенсивности линий двойных связей $C=C$ и $C=O$ при изучении сопряжения были сделаны давно²⁶⁶. Количественные измерения $I_{C=O}$ у ацетофенона и бензофенона²¹⁵, I_{NO} у нитробензола, нитрофенола, нитроанилина, $I_{C=N}$ у бензонитрила и винилицианида, $I_{C=C}$ у стирола, винилицианида, акрилатов, бутадиена, гексатриена^{15, 23} привели к выводу о том, что большая интенсивность весьма характерна для копланарных систем с чередующимися кратными и ординарными связями²⁸. Высокая

интенсивность линии $C=C$ отмечена у фенилацетиленена^{37, 229}. При комбинации электроотрицательной группы (CN , NO_2 , COR) с системой π -связей CC повышена интенсивность линий обоих фрагментов, но в несколько большей мере — линии электроотрицательной группы²⁸. У оксалатов^{200, 220} винил- и фенил-сульфонов^{219, 227, 231} повышения интенсивности линии КР и рефракции не отмечено, хотя неаддитивность в дипольных моментах фенилсульфонов явно выражена; см. табл. 3 и 4.

Опытные данные показали, что у бутадиена $I_{C=C}$ приблизительно в 10 раз больше, чем уmonoолефинов, у триена приблизительно в 10 раз больше, чем у бутадиена¹⁵. Дальнейшее увеличение числа сопряженных двойных связей приводит к прогрессивному возрастанию интенсивности¹².

Исследование спектров поглощения и $I(v)$ приводит к заключению, что различие в ν_e у бутадиена и monoолефинов достаточно для того, чтобы интенсивность повысилась в 4 раза. Учитывая различия в силе осциллятора, в амплитудах естественных координат и в анизотропии α' , опираясь на формулу (2) можно объяснить 10-кратное возрастание интенсивности у бутадиена³⁵. При этом нужно обратить внимание на то, что при переходе электрона на нижнюю вакантную орбиталь π_3^* равновесное значение для естественной координаты $q_{C=C}$ должно несколько уменьшиться, а для $q_{C=C}$ несколько увеличиться (однако в меньшей степени, чем при переходе $\pi \rightarrow \pi^*$ у monoолефинов). Это следует уже из того, что волновая функция π_3^* имеет узловые точки в зонах двойных,

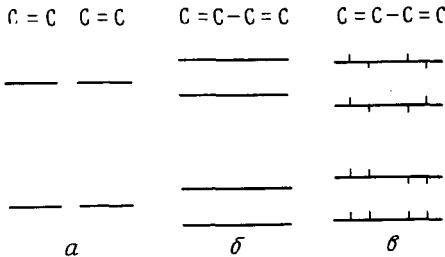


Рис. 7. Схема занятых и вакантных π -орбиталей системы $C=C-C=C$: *a* — при отсутствии сопряжения, *b* и *c* — при наличии сопряжения для двух экстремальных положений атомов С (при «симметричном колебании $C=C$ »). Вертикальные штрихи на схеме в символизируют знаки вкладов АО

но не в области промежуточной ординарной связи; см. рис. 7. Таким образом, равновесное значение нормальной ядерной координаты «валентного симметричного колебания связей $C=C$ » при электронном возбуждении должно измениться и $\frac{\partial \nu_e}{\partial Q}$ будет отлична от нуля. Более детальные оценки для систем с разным числом сопряженных двойных связей можно найти в статье¹².

Междупрочим, в¹²⁹ приведена формула для интенсивности, которая отдельными слагаемыми отражает роль «мезомерии» и сдвига ν_e , что, конечно, не обосновано.

Расчеты молекулы бутадиена с применением разных вариантов ММО дают π -порядки центральной связи $C-C$ от 0,15 до 0,5 и двойных связей — от 0,8 до 0,95. По^{267, 268} в полиеновой цепи сохраняется практически такое же альтернирование порядков связей и силовых постоянных^{113, 269}, как у бутадиена. Понижение частоты «колебания $C=C$ » при удлинении цепи объясняется лишь некоторым увеличением вклада колебаний ординарных связей, а не изменением $K_{C=C}$.

Удлинение полиеновой цепи у эфиров полиеновых кислот мало отражается на $\omega_{C=O}$, но приводит к быстрому возрастанию $I_{C=C}$ и $I_{C=O}$ вплоть до необыкновенно высоких значений при условиях резонанса, когда частота возбуждающего света ($22\ 938\ cm^{-1}$) оказывается в области

полосы поглощения вещества. При дальнейшем удлинении цепи поглощается в электронных спектрах поглощения сдвигается в красную сторону и интенсивность линий КР, в согласии с теорией, начинает падать. Исключительно большая интенсивность при резонансном возбуждении спектров полиеновых соединений обусловлена сравнительно небольшими константами затухания ($\gamma < \omega!$).

ТАБЛИЦА 6

n	$\omega_{C=C}$	$I_{C=C}^s$	$\omega_{C=O}$	$I_{C=O}^s$	ν_e
0	—	—	4760	40	—
1	1664	300	1733	350	48 100
2	1643	5000	1726	800	38 500
3	1620	30000	1721	1800	33 700
4	1597	150000	1717	6000	30 400
5	1572	$1,2 \cdot 10^6$	—	—	28 200
6	1562	$17 \cdot 10^6$	—	—	26 300
7	1550	$400 \cdot 10^6$	—	—	24 800
8	1540	$200 \cdot 10^6$	—	—	23 300
10	(15 0)	($50 \cdot 10^6$)	—	—	(20 500)

В табл. 6 приведены данные для линий $C=C$ и $C=O$ соединений $EtOOC-(CH=CH)_n-COOEt$ (в ацетоне) и положение главного максимума УФ-полосы поглощения, ν_e в cm^{-1} , по^{12,76}. В скобках — данные ориентировочной экстраполяции. УФ-спектры представлены на рис. 8.

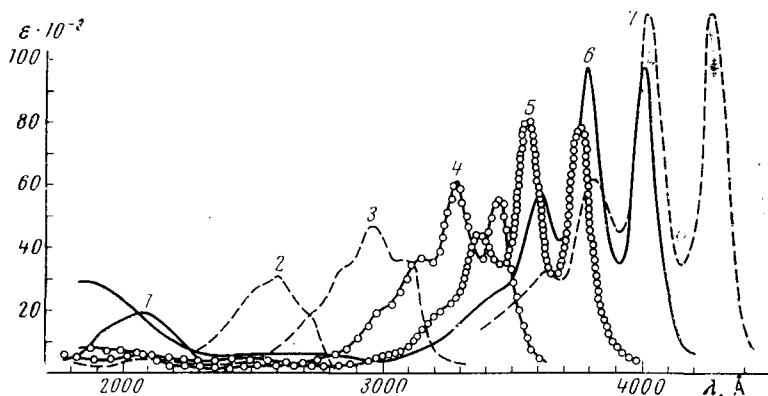


Рис. 8. Спектры поглощения гептановых растворов $EtOOC-(CH=CH)_n-COOEt$. На кривых указаны n .

Попытки вычисления $I_{C=C}$ молекул с сопряженными связями $C=C$ на базе металлической модели (π -электронное приближение) сделаны в²⁷⁰; симметричное колебание двойных связей моделировалось простым изменением длины потенциального ящика, которое приводило к изменениям ν_e . В^{271, 272} в π -электронном приближении рассматривался один электронный переход и изменения ν_e при колебаниях атомов в цепи, но с учетом коэффициентов формы колебания. Потенциал вдоль цепи в окончательном варианте принят однородным. В обеих работах получено качественное согласие с опытом.

Следует заметить, что при наличии программы расчета энергии электронных уровней и вероятностей перехода при учете всех электронов и их взаимодействия можно рассчитать α и α' в нерезонансных условиях для

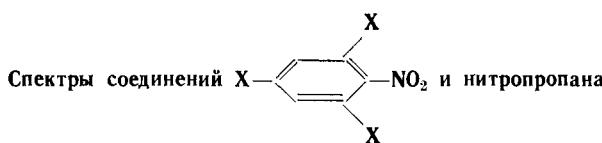
любой не слишком сложной молекулы (независимо от того, удовлетворяются ли условия аддитивной схемы или модели свободного электрона). Точность расчетов на базе ММО ЛКАО, конечно, невелика, однако они имеют некоторое познавательное значение.

Относительную роль индуктивного эффекта в молекулах с сопряженными кратными связями мнения разноречивы. Сравнение молекул с разной взаимной ориентацией фрагментов, например в системах «бензольное кольцо — нитрогруппа», дает возможность более уверенного решения вопроса. Отклонения от аддитивности в оптических свойствах, дипольных моментах и многих других параметрах плоской молекулы незамещенного нитробензола (угол поворота нитрогруппы вокруг связи $C_{\text{ар}} - N$ $\theta = 0^\circ$) очень значительны. Введение заместителей в орто-положения в большей или меньшей степени увеличивает угол θ . Оценить θ можно на основе учета силового поля. Согласно ⁹⁵, потенциальная энергия молекулы

$$U = U_0 + U_{\text{н}} + U_{\text{деф}} + U_{\theta},$$

где U_0 — энергия плоской модели при наличии сопряжения и отсутствии стерических затруднений, $U_{\text{н}}$ — энергия, затрачиваемая на преодоление сил, действующих между несвязанными атомами, $U_{\text{деф}}$ — энергия деформации валентных углов, U_{θ} — энергия сопряжения. Для определения $U_{\text{деф}}$ можно привлечь угловые силовые постоянные, для оценки $U_{\text{н}}$ — потенциальную функцию Ленарда—Джонса. Знания ван-дер-ваальсовых радиусов, конечно, недостаточно, так как атомы не являются жесткими сферами; к тому же избыточные + или — заряды на атомах влияют на потенциал; отчасти с этим связано то, что на угол поворота нитрогруппы орто-заместители Cl, Cl влияют сильнее чем CH_3 , CH_3 , а на угол поворота группы NR_2 — наоборот ⁹⁵.

ТАБЛИЦА 7

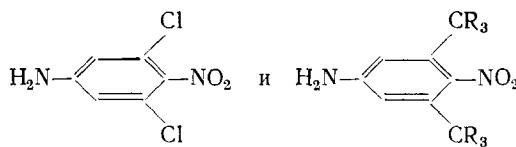


Группа X	$\Delta\omega, \text{см}^{-1}$	I^s	ϵ_{2500}	$\Delta\mu$	θ
H	0	700	9600	0,8	0
CH_3	17	250	1900	0,4	55°
Cl	14	50	1300	0,1	70°
Br	10	50	3500	0,1	—
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	29	(40)	800	—	75°
PrNO_2	36	35	—	0	—

В табл. 7 для ряда производных нитробензола приведены по данным ^{95, 273}: а) разница между частотами нитрогруппы ($\Delta\omega$) данного соединения и незамещенного нитробензола, где частота составляет 1348 см^{-1} в бензольном растворе; б) интенсивность I^s линии нитрогруппы (в бензольном растворе); в) коэффициент поглощения в области 2500 \AA (в гептановом растворе); г) отклонения от аддитивности в дипольных моментах, $\Delta\mu$, в дебаях; д) оценки угла поворота нитрогруппы θ . В скобках даны ориентировочные оценки, основанные на аналогиях.

Табл. 7 показывает, что при больших углах θ признаки взаимного влияния Ph и NO_2 почти полностью подавлены; также ослаблены прояв-

ления взаимодействия нитрогруппы с заместителями в пара-положении, например в молекулах ^{257, 274}:



По оценке ²⁷⁴ у последнего $\theta = 80^\circ$, причем первая интенсивная УФ-полоса ослаблена в 20 раз. Очень интересно то, что влияние повернутой нитрогруппы на константу основности аминогруппы отчасти сохраняется, что по ²⁷⁴ объясняется сохранением индуктивного эффекта при нарушенном сопряжении.

Таким образом, можно заключить, что несмотря на большую полярность нитрогруппы индуктивный эффект в ароматических нитросоединениях мало сказывается на жесткости химических связей, на дипольных моментах и на оптических свойствах, хотя существенно влияет на константы химических реакций с ионным механизмом.

Интересно отметить, что при переходе от треххлорнитробензола к трибромнитробензолу I_{NO_2} , как и можно было ожидать, уменьшается, но ϵ_{2500} возрастает. Очевидно, здесь в УФ-спектрах начинает доминировать система «бензольное кольцо—атомы Br» и выяснить что-либо о сопряжении с нитрогруппой не удается. Также затруднительно судить о нарушениях сопряжения по $\Delta\omega$, так как масса атомов галоидов сказывается на частоте. На значениях I^* отмеченные факторы существенно не отражаются ⁹⁵. Интересные данные для неплоских молекул фторпроизводных стиленов приведены в ¹⁹⁶.

Представляют большой интерес различия в признаках сопряжения двойных связей в плоских *s-trans*- и *s-cis*-системах. Интенсивность линий $C=C$ диеновых систем типа *s-trans*- примерно в два раза выше, чем у систем *s-cis* ^{275, 276}. Это отчасти связано с меньшим вкладом анизотропии α' в наблюдаемую интенсивность у систем *s-cis*. Силовое поле в этих случаях, по-видимому, сильно различается; на это указывают соотношения частот двух форм валентных колебаний двойных связей; у *s-cis*-диенов (в противоположность диенам *s-trans*) более высокое значение имеет частота антисимметричного колебания, возможна — в связи с различиями в недиагональных силовых коэффициентах. У триенов влияние конформации на $I_{C=C}$ резко выражено ²⁷⁵.

Для систем $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, в которых колебания $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ довольно хорошо разделяются ^{114, 277}, характерно большое значение $I_{C=O}$ ^{15, 98, 278}, а для систем $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ — большое значение $I_{C=C}$ ²⁷⁷. В последнем случае колебания менее локальны; по ²⁷⁹ здесь более высокая частота с преимущественным вкладом $\text{C}=\text{O}$ относится к «антифазному» колебанию двойных связей, поэтому интенсивность линии оказывается небольшой.

Данные о различных циклических диеновых системах можно найти в статьях ^{44, 234, 275, 276, 280, 281}, о диеновых соединениях с открытой цепью — в ^{205, 281, 282}.

XII. СОПРЯЖЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$

В соединениях типа $n\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$ изменение частоты ($\Delta\omega_Y$) квазилокального колебания в группе Y под влиянием X может служить непосредственным приближенным критерием изменения жесткости соответствую-

щей химической связи, которое в отдельных случаях может достигать 10%. Различия в ω_Y на 2—4 cm^{-1} уже заслуживают в этом смысле внимания. Влияние на частоты и на жесткость связей наиболее выражено при комбинации заместителей, один из которых в пределах первого типа (см. разд. V) относится к электронодонорным, а другой — к электроноакцепторным (в терминологии^{109, 110}: k -электроноакцепторная и k -электронодонорная группы), и наименее выражено в случае однотипных заместителей.

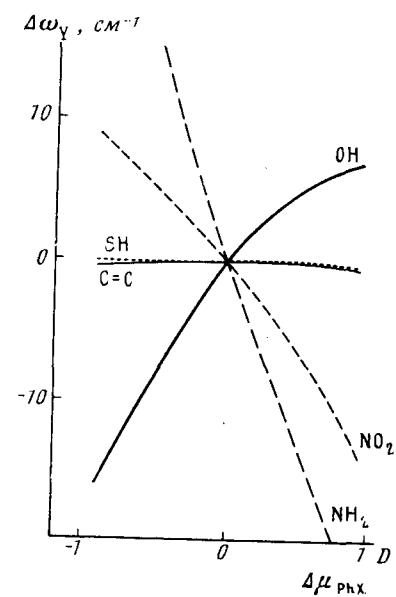
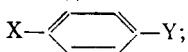


Рис. 9. Изменение ω_Y под влиянием группы X в соединениях

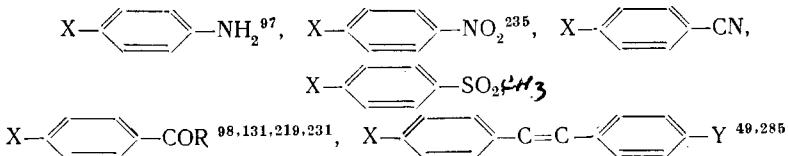


на кривых указаны группы Y.

разом, винильная группа или целая система заместителя X очень мало влияет на частоты линий двойных связей группы Y (в пределах нескольких cm^{-1}) и очень сильно — на их интенсивность, которая может изменяться под влиянием X в тысячи раз; последнее тесно связано с влиянием на ν_e .

О том, почему частота ν_e первой УФ-полосы поглощения особенно сильно понижена при комбинации разнородных групп X и Y, можно судить по энергии орбиталей фрагментов и МО системы X—Π—Y (см. схему на рис. 6 в²²⁴). Для I_Y понижение ν_e имеет первостепенное значение, но кроме этого существенна специфика ν_e' и f_e' (см. разд. II); некоторые оценки можно найти в²³⁵.

Сопоставление различных параметров молекул в рядах соединений



позволили отметить некоторые корреляции между отклонениями от аддитивности в дипольных моментах, значениями $\Delta\omega_Y$ и константами σ

отклонениями от аддитивности в дипольных моментах и о специфике констант σ Гамметта. Эти соотношения иллюстрирует рис. 9. Кривые дают представление о корреляции между $\Delta\omega_Y$ и донорно-акцепторными свойствами группы X, которые охарактеризованы отклонениями от аддитивности в дипольных моментах молекул PhX (положительное значение $\Delta\mu$ соответствует смещению электронной плотности от X к Ph). Для частот NO_2 и NH_2 дано среднее арифметическое $\Delta\omega^s$ и $\Delta\omega^{as}$. Здесь использованы данные измерения ω в CCl_4 ^{225, 231, 283, 284}. Влияние X на ω_Y часто усиливается при сольватации в более «активных» растворителях и менее выражено у изолированных молекул, в парах (см. данные для *p*-нитроанилина и других подобных соединений¹²⁴).

Что касается влияния заместителей на интенсивность, то для линий КР кратных связей имеют большое значение условия сопряжения, в частности — число сопряженных связей. Таким обра-

зом, система π -связей СС в качестве заместителя X очень мало влияет на частоты линий двойных связей групп-

ы Y (в пределах нескольких cm^{-1}) и очень сильно — на их интенсив-

ность, которая может изменяться под влиянием X в тысячи раз; послед-

нее тесно связано с влиянием на ν_e .

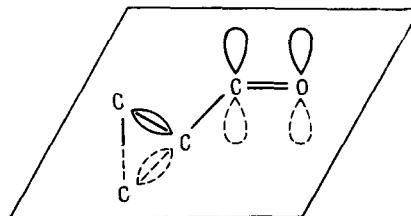
Гамметта для группы X⁹⁷. С другой стороны, отмечены приближенные корреляции между проявлениями взаимного влияния групп X и Y в различных оптических свойствах²³⁵; чем больше отклонения от аддитивности во влиянии X и Y на УФ-спектры, тем в большинстве случаев больше I_Y (по крайней мере для линий двойных и тройных связей), экзальтация молекулярной рефракции и дисперсия показателя преломления. Однако рассчитывать на установление простых соотношений между параметрами из двух указанных совокупностей, например между I_Y и σ_X , можно лишь в пределах весьма ограниченных рядов соединений; о некоторых попытках см. ^{66, 138}.

XIII. СОПРЯЖЕНИЕ С ТРЕХЧЛЕННЫМ ЦИКЛОМ

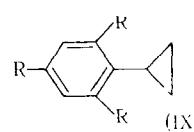
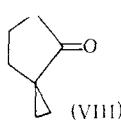
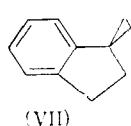
По некоторым химическим свойствам, например по способности к реакциям присоединения с раскрытием цикла, соединения с трехчленным кольцом имеют некоторое сходство с олефинами. Физические и химические свойства указывают на возможность взаимодействия трехчленного цикла с системами двойных связей; отмечено довольно значительное повышение интенсивности линий КР кратных связей и трехчленного цикла у циклопропилкетонов²⁰¹, винилциклопропана^{286, 287}, фенилциклопропана^{213, 243}, глицидатов¹²⁷. Интересно, что у *p*-дициклопропилбензола интенсивность линии бензольного кольца I_{1600} еще выше, чем у фенилциклопропана; здесь имеется подобие цепи сопряжения²⁴³.

По значению I_{1600} и по УФ-спектрам (см. табл. 4) фенилциклопропан и С-фенилэтиленимин (VI) занимают промежуточное положение между толуолом и стиролом. В²⁸⁶ признаки сопряжения связывают с особенностями гибридизации АО углерода трехчленного цикла и сближением их с типом sp^2 ; валентным электронам, образующим цикл, приписывают

Рис. 10. Расположение орбиталей в системе «трехчленный цикл — двойная связь» спироциклогептанаона



характер π -электронов. Наиболее благоприятно для сопряжения расположение трехчленного цикла и систем π -связей во взаимно-перпендикулярных плоскостях²⁸⁶, которое осуществляется, например, у спироциклогептанаона (VII)²⁸⁸ и у спироциклогептанаона (VIII)²⁸⁹, см. рис. 10. У мезитилциклогептана (IX) оптимальная для сопряжения конформация неосуществима и здесь I_{1600} оказывается лишь немногим больше, чем у мезитилена, что указывает на почти полное нарушение сопряжения²⁸⁷.



Если в молекуле изопропилбензола плоскость $C-C$ перпендикулярна к плоскости бензольного кольца, возможно некоторое перекрывание

верхней занятой σ -орбитали $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}$ с p -орбиталью атома C_{ap} . Однако большие различия в энергии орбиталей двух фрагментов исключают сколько-нибудь значительные возмущения и смешение волновых функций. Последние возможны при взаимодействии с циклопропильной группой, которая имеет меньшую энергию перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

У C -фенилэтиленимина электроотрицательный атом азота должен, по Бенту²⁹⁰, усиливать p -характер связей трехчленного цикла. Однако анализ данных по интенсивности линий КР не подтверждает этих заключений²¹⁸. У N -фенилэтиленимина, $\text{Ph}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}$, I_{1600} зависит главным образом от $n-\pi$ -сопряжения, которое определяет угол поворота трехчленного цикла: здесь, в отличие от фенилциклопропана, два атома C лежат по одну сторону от плоскости Ph . I_{1600} у этого соединения почти вдвое ниже, чем у PhNR_2 ; по²¹⁸ это объясняется более выраженным s -характером неподеленной пары электронов атома азота.

XIV. СИСТЕМЫ С МОСТИКОВЫМ АТОМОМ, П—М—Z. σ - π -СОПРЯЖЕНИЕ

Системы связей с мостиковым атомом представляют исключительный интерес. Они составляют некоторые фрагменты большинства органических молекул. Здесь наблюдается чрезвычайное многообразие условий взаимодействия. В некоторых системах типа $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Z}$ и подобных системах с другими мостиковыми группами M ($\text{P}-\text{M}-\text{Z}$) влияние Z оказывается не менее значительным, чем в системах $\text{P}-\text{Z}$ (см. табл. 4, 5)^{232, 244}. Однако закономерности влияния здесь совсем другие. Так, например, атом N аминогруппы особенно сильно влияет на спектры в системах $\text{P}-\text{Z}$, но почти не сказывается на спектрах $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Z}$, а атом Hg — наоборот. Наличие неподеленной пары электронов у Z и полярность заместителя не имеют существенного значения в системах с метиленовым мостиком, но обращает на себя внимание особенно большое влияние тяжелых атомов^{220, 232, 291}; в пределах одного периода Периодической системы элементов влияние Z на КР и УФ-спектры $\text{Ph}-\text{C}-\text{ZR}_n$, $\text{C}=\text{C}-\text{ZR}_n$ и подобных систем несколько возрастает при переходе справа налево²⁹¹; эта тенденция более заметно выражена у соединений с k -электроноакцепторной группой, например, у $\text{ROC}-\text{CH}_2-\text{ZR}_n$ (особенно в отношении частот), где, по-видимому, имеются элементы донорно-акцепторного взаимодействия и несколько большее понижение жесткости двойной связи²⁴⁵ (см. табл. 5, где приведены $\omega_{\text{C}=\text{C}}$ и I_{1600} аллильных и соответственно бензильных соединений).

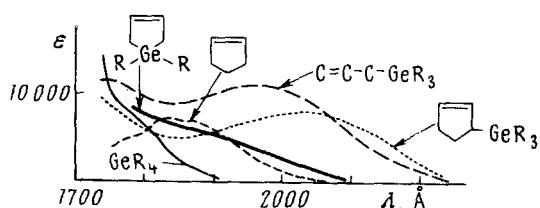


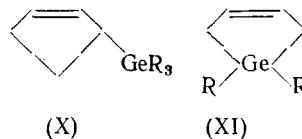
Рис. 11. УФ-спектры поглощения (растворы в гептане)

В²⁹¹ отмечено, что при переходе к более тяжелым атомам Z (в пределах одной подгруппы элементов) влияние заместителя на оптические свойства систем $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Z}$ возрастает и частоты ν_e полос $\pi-\pi^*$ в УФ-спектрах уменьшаются. При этом заведомо неплоские молекулы, в противоположность системам с $\pi-\pi$ -сопряжением, проявляют наибольшие отклонения от аддитивности. Так, по КР и УФ-спектрам^{245, 291, 292}

системы с мостиковым атомом не имеют существенного значения в системах с метиленовым мостиком, но обращает на себя внимание особенно большое влияние тяжелых атомов^{220, 232, 291}; в пределах одного периода Периодической системы элементов влияние Z на КР и УФ-спектры $\text{Ph}-\text{C}-\text{ZR}_n$, $\text{C}=\text{C}-\text{ZR}_n$ и подобных систем несколько возрастает при переходе справа налево²⁹¹; эта тенденция более заметно выражена у соединений с k -электроноакцепторной группой, например, у $\text{ROC}-\text{CH}_2-\text{ZR}_n$ (особенно в отношении частот), где, по-видимому, имеются элементы донорно-акцепторного взаимодействия и несколько большее понижение жесткости двойной связи²⁴⁵ (см. табл. 5, где приведены $\omega_{\text{C}=\text{C}}$ и I_{1600} аллильных и соответственно бензильных соединений).

В²⁹¹ отмечено, что при переходе к более тяжелым атомам Z (в пределах одной подгруппы элементов) влияние заместителя на оптические свойства систем $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Z}$ возрастает и частоты ν_e полос $\pi-\pi^*$ в УФ-спектрах уменьшаются. При этом заведомо неплоские молекулы, в

соединение (X) ($I_{C=C}^s = 160$ по ²⁹²) сильно отличается от циклопентена ($I_{C=C}^s = 28$), а молекула с почти плоским циклом (XI) ($I_{C=C}^s = 25$ по ²⁹²), напротив, подобна циклопентену (УФ-спектры см. на рис. 11).

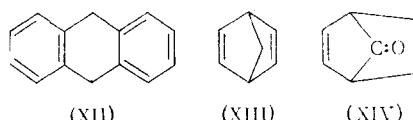


Спектры этих соединений отвергают ²⁹² предположения ^{293, 294} о решающей роли перекрывания *двух* *p*-орбиталей атомов С двойной связи с *d*-орбиталью атома кремния или с орбиталами Hg в системах $C=C-Z$.

Все перечисленные данные эксперимента, в том числе — об угловой зависимости, не противоречат представлениям о σ - π -сопряжении, которое можно приписать перекрыванию волновых функций π -орбиталей двойной связи и двухцентровой орбитали σ -связи $C-Z$ (или многоцентровой орбитали группы $C-X$). При расположении указанной σ -связи в плоскости системы π -связей (в узловой плоскости *p*-орбиталей) перекрывание будет равно нулю, а при расположении в перпендикулярной плоскости — максимальным. С другой стороны, близость энергии орбиталей сопряженных π - и σ -связей, когда последние включают тяжелый атом Z , благоприятствует смещению их волновых функций ²⁹¹. Ср. ^{250, 293, 295}, где для R_3Si-CH_2-COR решающее значение приписывается индуктивному эффекту ²⁵⁰, взаимодействию неподеленной пары электронов атома кислорода с вакантной *d*-орбиталью Si ²⁹⁵ или вкладу резонансной структуры типа $Si^+ C=C-O^-$ (см. ²⁵⁰), для бензилолова и других подобных соединений — индуктивному эффекту ²⁹⁶ или $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжению ^{293, 327}.

Отсутствие или незначительность признаков σ -сопряжения в обычных органических молекулах с открытой цепью, содержащих атомы С, Н, N, O, Cl, связано с большой энергией перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и соответственно малым вкладом σ -связи $C-Z$ в верхнюю занятую и нижнюю вакантную MO; при этом малая энергия сопряжения ($< kT$) не обеспечивает преимущественной взаимной ориентации связей, благоприятной для сопряжения.

Что касается систем типа $\Pi - CH_2 - \Pi'$, то здесь отклонения от аддитивности в КР (и также УФ) спектрах совсем незначительны (системы $Ph-C-Ph$, $Ph-C-C-Ph$ ²²⁰, $Ph-C-C=C^{161}$, $C=C-C-C=C$ ²⁸¹, $Ph-C-CN$ ²³², лимонен ¹⁵). Однако при некоторых фиксированных ориентациях фрагментов, например у триптицина (где плоскости трех бензольных колец расположены под углами $\theta = 120^\circ$), отмечена высокая интенсивность первой УФ-полосы поглощения ²⁹⁷. У дигидроантрацена (XII), норборнадиена (XIII), и других подобных соединений аномалии выражены слабо; по ²⁹⁸ здесь имеется слабая связь двух электронных осцилляторов.



Большинство авторов в подобных случаях приписывает главную роль перекрыванию *p*-орбиталей близко расположенных атомов из двух раз-

ных фрагментов. В зависимости от ориентации таких АО возможны самые различные условия возмущения электронных уровней. Так, например, в системе (XIV) p -орбиталь атома С карбонильной группы частично перекрываеться с π -орбиталью $C=C$ (но не с π^* , которая имеет узловую точку в середине двойной связи); АО неподеленной пары электронов кислорода, напротив, перекрываеться (хотя и очень незначительно) именно с π^* . В соответствии с этим энергия разных электронных переходов изменяется по-разному. В молекулах спиренов системы двойных связей расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, но несмотря на это, возможно некоторое их взаимодействие; у спиро-оннатраэна должны взаимодействовать верхние занятые и также верхние вакантные орбитали фрагментов²⁹⁹ (см. рис. 12).

В статье³⁰⁰ рассматривается система связей типа $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$. Если центральная связь $\text{C}-\text{C}$ имеет положение $g\sigma\text{g}$ по отношению к каждой из двойных связей, то допускается одновременное перекрывание ее σ -орбитали с π -орбиталями двух $\text{C}=\text{C}$, расщепление π -электронных уровней и возможность соответствующих « σ -связанных π -электронных переходов». При этом σ -связь $\text{C}-\text{C}$ почти не участвует в электронном переходе, но обеспечивает нелокальность его.

В молекулах типа $\text{X}-\text{CH}_2-\text{Y}$, в которых X является электронодонорной группой первого типа (см. разд. V), а Y — электроноакцепторной группой второго типа, возможно донорно-акцепторное взаимодействие с повышением кратности связи $\text{X}-\text{C}$ и понижением кратности связи $\text{C}-\text{Y}$; при благоприятных условиях возможно образование ионов $(\text{X}=\text{CH}_2)^+ + \text{Y}^-$ (пример: $\text{R}_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{Cl} \rightarrow (\text{R}_2\text{N}^+=\text{CH}_2) + \text{Cl}^-$, см.³⁰¹). При комбинации донорной группы второго типа и акцепторной — первого

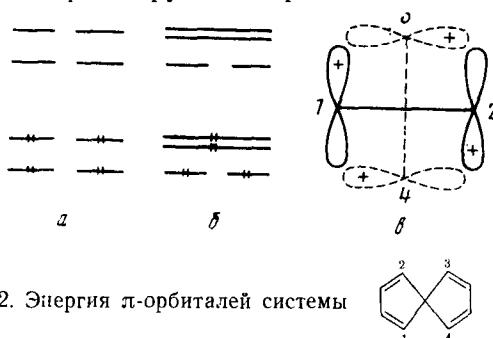


Рис. 12. Энергия π -орбиталей системы

два отдельных фрагментов, б — при наличии взаимодействия между ними; в — p -орбитали атомов углерода $1, 2, 3, 4$ (наблюдатель смотрит вдоль оси симметрии $4\bar{1}$); знаки соответствуют верхней занятой МО

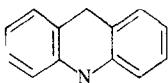
типа в предельном случае имеем $\text{X}^+ + (\text{CH}_2=\text{Y}^-)$; пример: $\text{K}^+ + (\text{CH}_2=\text{NO}_2^-)$.

Нитрильная группа обладает более слабо выраженными электроноакцепторными свойствами второго типа, чем Cl ; в соответствии с этим молекула $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ не образует ионов, подобных указанным выше для хлорида. Однако в спектрах КР все же отмечается довольно значительное понижение ω_{CN} и, по-видимому, и жесткости связи $\text{C}\equiv\text{N}$; основность аминогруппы понижена; поглощение света в области 1900—2000 Å, характерное для аминогруппы (переход $n\rightarrow\sigma^*$), значительно ослаблено. Все это указывает на участие неподеленной пары электронов азота

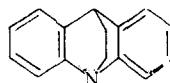
аминогруппы в сопряжении указанного выше типа²³². Рентгенографически в подобном случае установлено укорочение связи N—C и удлинение связи C—CN при отсутствии условий для перекрывания орбиталей тройной связи и неподеленной пары азота аминогруппы³⁰². Влияние аминогруппы на ω_{CN} у соединений *p*-R₂N—C₆H₄—CH₂—CN гораздо меньше, чем у R₂N—CH₂—CN, но все же поддается наблюдению³⁰³. В аналогичных карбонильных соединениях подобное влияние вообще отсутствует, что соответствует очень малой *и*-электроноакцепторной способности COR²³².

Сведения о соединениях с мостиками —O—, —S—, —NH— отрывочны и подчас противоречивы. Более изучены молекулы Ph—M—Ph, в частности —дифениламин, где несмотря на некоторую «конкуренцию» между двумя акцепторами электронов и некoplanарность, неаддитивность особенно ярко выражена — I_{1600} в 6 раз выше, чем у анилина (см.²²⁰, где приведены также УФ-спектры). Судя по УФ-спектрам, такие же отклонения от аддитивности имеются у акридана (XV). Спектры КР указывают на значительное взаимодействие двойных связей в молекуле N-вичилпирролидона. У ацетанилида наблюдаются весьма интенсивные линии C=O и бензольного кольца; в спектре Ph·NR·COR признаки *n*·*p*-сопряжения с карбонильной группой усилены, а с бензольным кольцом — ослаблены. Это привело к заключению об увеличении угла поворота группы NRCOR относительно Ph и усилении сопряжения в системе N—C=O¹²⁶.

Для взаимодействия в системах с азотным мостиком решающее значение имеет участие неподеленной электронной пары азота, которое связано с относительной ориентацией фрагментов (см. выше). Иммобилизация неподеленной пары в молекуле дибензохинукидина (XVI) обусловливает почти полное отсутствие спектроскопических признаков как взаимодействия бензольных колец, так и *n*-*p*-сопряжения³⁰⁴.



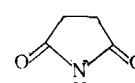
11



(xvi)



(XVII)



(XVIII)

Системы $\Pi-S-\Pi'$ имеют меньшие отклонения от аддитивности, чем аналогичные с азотным мостиком. Все же для $C=C-S-C=C$ было найдено по крайней мере вдвое большее значение $I_{C=C}$, чем можно было ожидать при полной аддитивности^{223, 280}. Судя по УФ-спектрам³⁰⁵, значительно больший эффект должен быть у тиопирана (XVII). Однако по³⁰⁶ карбонильная группа в системе $C=C-S-COR$ мало сказывается на $I_{C=C}$. В системах $\Pi-SO_2-\Pi'$ отклонений от аддитивности не наблюдалось^{223, 280}.

Еще меньшие аномалии наблюдались у соединений с кислородным мостиком^{15, 223, 226, 239, 307, 308}. Несколько повышенны $I_{C=C}$, $I_{C=O}$, I_{1600} у соединений с системами связей $C=C-O-COR$, $Ph-O-C=C$, $C=C-O-C=C$ и, в большей степени, у $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C : C$. При наличии стерических затруднений — у мезитилвинилового эфира — признаки взаимодействия практически сводятся к нулю^{223, 239}.

Интересной особенностью спектров систем $\Pi - M - \Pi'$ с мостиками — $O-$, — $S-$, — $N-$ является то, что частоты π -связей, при-мыкающих к мостиковому атому, здесь, как правило, выше, чем в соединениях $\Pi - M - R$ и $R - M - \Pi'$ на $5 - 10 \text{ см}^{-1}$; по-видимому, это отчасти связано с повышением жесткости связей и, может быть, с вкладом недиагональных элементов^{112, 115}. В молекулах сукцинимида (XVIII) и также

янтарного ангидрида недиагональный элемент, отвечающий взаимодействию двух групп $C=O$, имеет значительную величину; он связан с условиями взаимодействия в двух системах $n\text{-}\pi\text{-сопряжения}$ ¹¹².

Относительно влияния тяжелых атомов в системах $\Pi\text{---}O\text{---}Z$, $\Pi\text{---}S\text{---}Z$ и $\Pi\text{---}NH\text{---}Z$ известно очень немного. В подобных системах $n\text{-}\pi\text{-сопряжение}$ благоприятствует плоской конформации, при которой $\sigma\text{-}\pi\text{-сопряжение}$ должно исключаться. Для заведомо неплоских мезитильных соединений с большими углами θ данных нет. Отмечено²⁹¹, что влияние тяжелого атома на бензольный УФ-спектр в системах $Ph\text{---}O\text{---}Z$ слабее, чем в $Ph\text{---}CH_2\text{---}Z$. По УФ-спектрам $PhNH\cdot SiR_3$ мало отличается от $PhNHR$ ³⁰⁹. По^{187, 188, 253} атом ртути в системе $—Hg—CN$ мало сказывается на $\delta\alpha/\delta q$ связи $C\equiv N$, а в системах $—Hg—S—CN$ весьма значительно.

У соединений $Si(HC=CH_2)_4$ и $Si(C\equiv CH)_4$ и подобных соединений Sn отклонений от аддитивности не наблюдалось, но влияние тяжелых атомов через Si -мостик, по-видимому, даже больше, чем через метиленовый мостик. В то время как УФ-спектры PhR и $PhSiR_3$ почти не различаются, у соединения $Ph\cdot SiR_2\cdot SiR_3$, где связь $Si—Si$, вероятно, образует большой угол с плоскостью бензольного кольца, наблюдается большой батохромный сдвиг УФ-полосы⁹³, который возрастает при дальнейшем удлинении цепи атомов кремния³¹⁰; в связи с тем, что подобные цепи характеризуются явным сближением электронных уровней, создаются благоприятные условия для смещения волновых функций Ph и заместителя⁹³ (по³¹¹ — дативная $p\pi\text{-}d\pi$ -связь). Особенно ярко выражена неаддитивность в спектрах $Ph—(SiR_2)_n—Ph$ при больших n ³¹²; она не зависит от четности n и свидетельствует о прямом участии орбиталей мостиковых атомов в сопряжении. В³¹³ взаимодействие бензольных колец через группу $Sn—Sn$ приписывается участию d -орбиталей Sn , в²⁴² взаимодействие через атом бора — участию $2p$ -орбитали B .

Вопрос о природе взаимного влияния атомных групп в молекулах типа $\Pi—M—\Pi'$ и $\Pi—M—Z$ далек от полного разрешения; об этом свидетельствует большое разнообразие гипотез и заключений. Совокупность всех данных позволяет считать, что здесь возможны различные каналы взаимодействия, в том числе: 1) непосредственное перекрывание орбиталей сравнительно близко расположенных атомов из групп Π и Π' или орбиталей Π и Z ; 2) участие орбиталей мостиковых атомов в нелокальных орбиталях молекулы (например, в системах с $\sigma\text{-}\pi$ и $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi\text{-сопряжением}$); 3) неаддитивность взаимодействий, например $n\text{-}\pi\text{-сопряжения}$, в системах $\Pi—M$ и $M—\Pi'$, в частности — в отношении влияния на заселенность АО мостика.

Относительно сопряжения в системах ординарных связей имеется очень мало спектроскопических данных. Судя по УФ-спектрам, можно полагать, что интенсивность линий КР цепочек — $(SiR_2)_n$ — и тем более — цепочек — $(GeR_2)_n$ — и — $(SnR_2)_n$ —, должна значительно отклоняться от данных аддитивной схемы⁹³. В спектре $I—CH_2—CH_2—I$ наблюдалась значительно большая интенсивность линии $C—I$, чем у $I—(CH_2)_3—I$ ³¹⁴.

XV. РАЗЛИЧНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КР

В предыдущих разделах мы останавливались на применениях данных об интенсивности линий КР для изучения взаимного влияния атомных групп. В многочисленных других работах изучение интенсивности использовалось для выбора между возможными структурными формулами новых соединений (см. примеры в³¹⁵), для определения конформации,

изучения таутомерии, ассоциации, ионизации, симметрии молекул, для отнесения линий к определенным формам колебаний (см. примеры в¹⁵).

В работах Бобовича и сотр. было установлено строение некоторых продуктов, что химическими методами сделать не удавалось³¹⁶⁻³¹⁸. При изучении продуктов взаимодействия бромнитростирола с β -дикарбонильными соединениями данные об интенсивности линий бензольного кольца, двойных связей и нитрогруппы позволили сделать выбор между четырьмя вариантами строения, отвергнуть первоначальные предположения о структуре с участием сопряжения нитрогруппы и фенильной группы, установить наличие и характер енолизации³¹⁸. Было установлено положение двойной связи у фениламинотриазола и положение ацильной группы в продуктах ацилирования³¹⁷. Отнесение шести соединений C_6Cl_8 к определенным изомерам в условиях выбора между четырнадцатью структурными формулами сделано в³¹⁹, впрочем не всегда убедительно.

В²³⁷ установлено положение равновесия при солеобразовании в системах «ароматические амины + органические кислоты». В¹⁸⁸ изучены тиоцианатные комплексы; авторы приходят к заключению, что ртуть связана с лигандами за счет связей с атомами S с большой степенью ковалентности, цинк — за счет связей с азотом со слабо выраженной ковалентностью (малая величина α'), кадмий — за счет связей с атомами С. Исследование спектров нитратов привело к выводам о существовании в водных растворах контактных ионных пар $Zn^{2+} + NO_3^-$ с пониженной симметрией аниона и о ковалентной связи у нитрата индия³²⁰. По²⁵³ интенсивность линий цианатов указывает на некоторую двоесвязность Au—С. Исследована ассоциация ацетамида²²¹, бензола¹³⁰ и других соединений. По интенсивности линий бензольного кольца сделана оценка угла поворота фрагментов молекулы дифенила³²¹. В³²² определено соотношение *s*-*цис* и *s*-*транс*-изомеров в жидком пентеноне, в³²³ — разность энергий *s*-*цис*- и *s*-*транс*-изомеров акролеина; в³²⁴ интенсивность линий КР использована для интерпретации УФ-полос поглощения.

Приведенных примеров достаточно для того, чтобы отметить весьма разносторонние возможности метода; следует заметить, что эти возможности далеко не полностью раскрыты и дальнейшее изучение их, несомненно, значительно расширит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Бобович, Усп. физ. наук, **97**, 37 (1969).
2. R. Hendra, P. Stratton, Chem. Revs., **69**, 325 (1969).
3. J. Loader, Basic Lazer Raman Spectroscopy, Heyden and son Ltd, London, 1970.
4. J. Behringer, J. Brandmüller, Ztschr. angew. Physik, **14**, 674 (1962).
5. Я. С. Бобович, Я. А. Эйдус, Опт. и спектр., **16**, 424 (1964).
6. J. Brandmüller, H. Haecker, H. W. Schröötter, Chem. Ber., **99**, 765 (1966).
7. F. Gandini, H. Moser, F. Perzl, Ztschr. angew. Physik, **23**, 461 (1967).
8. B. Schrader, M. Stockburger, Naturwiss., **52**, 298 (1965).
9. R. F. Schaufele, J. Opt. Soc. Amer., **57**, 105 (1967).
10. G. N. Zerbi, R. Hendra, J. Molec. Spectroscopy, **27**, 17 (1968).
11. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, Опт. и спектр., **15**, 176 (1963).
12. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, Там же, **25**, 200 (1968).
13. S. K. Freeman, D. O. Landau, Anal. Chem., **41**, 398 (1969).
14. M. Delhaye, Applied Optics, **7**, 2195 (1968).
15. П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 576 (1948).
16. П. П. Шорыгин, Усп. химии, **19**, 419 (1950).
17. П. П. Шорыгин, ЖФХ, **15**, 1072 (1941).
18. Г. П. Буян, И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, Опт. и спектроск., **27**, 248 (1969).
19. П. П. Шорыгин, ЖФХ, **23**, 873 (1949).
20. P. Shorygin, Acta Physicochim. URSS, **16**, 12 (1942).
21. П. П. Шорыгин, Усп. химии, **13**, 90 (1944).
22. Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и Раман-эффект, Харьков, 1935.

23. П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, Физ. проблемы спектроскопии, материалы XIII совещ., Изд. АН СССР, М., 1962, т. 1, стр. 346.
24. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров КР углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956.
25. И. Брандмюллер, Х. Мозер, Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, «Мир», М., 1964.
26. J. Behring er, Theorie der Molekularen Lichtstreuung, München, 1967.
27. М. М. Сущинский, Спектры КР молекул и кристаллов, «Наука», М., 1959.
28. П. П. Шорыгин, ЖФХ, 21, 1125 (1947).
29. П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, ДАН 133, 337 (1960).
30. R. Shorygin, Pure Applied Chem., 4, 87 (1962).
31. D. G. Rea, J. Molec. Spectroscopy, 4, 499, 507 (1960).
32. R. Shorygin, L. Kruschinski, Ztschr. Physik, 150, 332 (1958).
33. П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, Сер. физ., 17, 581 (1953).
34. J. Behring er, J. Brandmüller, Ann. d. Physik, 4, 234 (1959).
35. П. П. Шорыгин, Л. З. Оситянская, ДАН, 98, 51 (1954).
36. H. Buiken, K. Klauss, H. Moser, Ber. Bunsenges. phys. Chemie, 71, 578 (1967).
37. J. Behring er, Ztsch. Elektrochemie, 62, 544 (1958).
38. G. Schreiber, Spectrochim. Acta, 22, 107 (1966).
39. J. Brandmüller, E. W. Schmidt и др., Там же, 17, 523 (1961).
40. И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, Оптр. и спектр., 19, 41 (1965).
41. М. М. Сущинский, В. А. Зубов, Там же, 13, 766 (1962).
42. М. Я. Центер, Я. С. Бобович, Там же, 16, 246, 417 (1964).
43. W. Hofmann, H. Moser, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie, 68, 129 (1964).
44. Е. Г. Трещова, Д. Экхардт, Ю. К. Юрьев, ЖФХ, 38, 295 (1964).
45. П. П. Шорыгин, Там же, 22, 1409 (1948).
46. П. П. Шорыгин, ДАН, 87, 201 (1952).
47. R. Chogniue, J. Chim. Physique, 50, D 31 (1953).
48. П. П. Шорыгин, ЖФХ, 25, 341 (1951).
49. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, ДАН, 121, 70 (1958).
50. Л. Н. Овандер, Оптр. и спектр., 10, 420 (1961).
51. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 497 (1963).
52. П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, ДАН, 154, 571 (1964); Оптр. и спектр., 17, 551 (1964).
53. В. А. Зубов, З. М. Мулдахметов, М. М. Сущинский, Оптр. и спектр., сб. II, 324 (1963).
54. Н. Н. Наскег, Диссертация, Мюнхенский ун-т, 1968.
55. A. Albrecht, J. Chem. Phys., 34, 1476 (1961).
56. M. C. Nutley, D. J. Jacobs, Chem. Phys. Letters, 3, 711 (1969).
57. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин, Оптр. и спектр., 19, 562 (1965).
58. R. Schorygin, L. Kruschinski, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie, 72, 495 (1968).
59. Л. Л. Крушинский, Кандид. диссерт., Ин-т Физики АН БССР, Минск, 1962; Оптр. и спектр., 14, 767 (1963).
60. И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов и др., Оптр. и спектр., 26, 203 (1969).
61. L. Bernhard, J. Chim. phys. biol., 63, 722 (1966).
62. Ф. А. Савин, Оптр. и спектр., 19, 555 (1965).
63. П. П. Шорыгин, Н. С. Андреев, Там же, 23, 687 (1967).
64. Н. С. Андреев, П. П. Шорыгин, Там же, 22, 714 (1967).
65. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин, Там же, 11, 24, 151 (1961).
66. Я. С. Бобович, Н. М. Беляевская, Там же, 22, 315 (1967); 19, 198 (1965) (1965).
67. H. W. Schröötter, Ztschr. Elektrochemie, 64, 853 (1960).
68. Л. М. Куцына, П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, сер. физ., 18, 682 (1954).
69. R. Shorygin, Proc. Intern. Conf. on Spectroscopy, Bombay, 1967, 201.
70. В. А. Морозов, П. П. Шорыгин, Оптр. и спектр., 19, 289 (1965); 20, 214 (1966).
71. А. Х. Халилов, П. П. Шорыгин, ЖФХ, 27, 330 (1953).
72. Я. С. Бобович, В. В. Перекалин, Ж. структ. химии, 1, 313 (1960).
73. M. Haggard, Диссертация, Париж, 1953.
74. W. Meier, F. Dögg, Applied Spectroscopy, 14, 1 (1960).
75. H. W. Schröötter, J. Brandmüller, Adv. in Molecular Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1962, стр. 1128.
76. Т. М. Иванова, Л. А. Яновская, П. П. Шорыгин, Оптр. и спектр., 18, 206 (1965).
77. J. Brandmüller, H. Nacker, Ztschr. Physik, 184, 14 (1965).
78. H. Nacker, Spectrochim. acta, 21, 1989 (1965).

79. W. Krässer, H. W. Nygård, *Naturwiss.*, **54**, 134 (1967).
80. R. J. Gillespie, M. J. Morton, *J. Molec. Spectroscopy*, **30**, 178 (1969).
81. J. Behringger, Сборник «Raman Spectroscopy», Plenum Press, N. Y., 1967.
82. B. Therry, M. Harrand, P. Grammaticakis. *J. Phys. Radium*, **24**, 297 (1963).
83. R. C. Leite, S. P. Porto, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 10 (1966).
84. J. F. Scott, R. C. Leite, T. C. Dameron, *Phys. Rev.*, **188**, 1285 (1969).
85. J. M. Worlock, S. P. Porto, *Phys. Rev. Letters*, **15**, 697 (1965).
86. W. Holzer, W. F. Migrny, H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **52**, 399 (1970); *Chem. Phys. Letters*, **4**, 641 (1970).
87. L. R. Nair, C. E. Hathaway, *Phys. Letters*, **A30**, 253 (1969).
88. П. П. Шорыгин, *ДАН*, **78**, 469 (1951).
89. Я. С. Бобович, М. Я. Центр, *Опт. и спектроск.*, **8**, 45 (1960).
90. R. D. Fischer, E. R. Lippincott, *Spectrochim. acta*, **6**, 255 (1954).
91. М. Дьюар, Сверхсопряжение, «Мир», М., 1965.
92. Н. Д. Соколов, *Усп. химии*, **36**, 2195 (1967).
93. П. П. Шорыгин, В. А. Петухов, О. М. Нефедов и др., *ТЭХ*, **2**, 190 (1966).
94. Л. А. Блюменфельд, В. И. Гольданский и др., *Ж. структ. химии*, **8**, 854 (1967).
95. П. П. Шорыгин, З. Ф. Ильинская, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **22**, 1058 (1958).
96. П. П. Шорыгин, З. С. Егорова, *ДАН*, **121**, 869 (1958).
97. П. П. Шорыгин, Проблемы физ. химии, **1**, 164 (1958); *ЖФХ*, **23**, 477 (1959).
98. G. Michel, M. Renon, *Spectrochim. acta*, **23A**, 1435 (1967).
99. Л. П. Красномолова, Ю. А. Кушников, *Изв. АН КазССР, сер. хим.*, **1967**, № 4, 31.
100. Л. В. Левченко, Ю. А. Кушников, Там же, **1964**, № 3, 52; № 4, 13.
101. П. П. Шорыгин, Е. М. Попов, *ЖФХ*, **38**, 1429 (1964).
102. В. С. Кукина, Л. М. Свердлов, *Опт. и спектр.*, **23**, 550 (1967).
103. Н. И. Прокофьева, Л. М. Свердлов, М. М. Сущинский, Там же, **15**, 464 (1963); **17**, 374 (1964).
104. В. И. Вахлюева, С. М. Кац, Л. М. Свердлов, Там же, **24**, 547, 643, 808 (1968).
105. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. М. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», М., 1970.
106. A. I. Vogel, W. T. Gresswell и др., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 514.
107. П. П. Шорыгин, З. С. Егорова, *ЖФХ*, **32**, 915 (1958).
108. А. В. Бобров, Х. Е. Стерин, Е. В. Соболев, *ДАН*, **144**, 81 (1962).
109. П. П. Шорыгин, Б. В. Лопатин и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 2010.
110. П. П. Шорыгин, Б. В. Лопатин, *ЖФХ*, **42**, 450 (1968).
111. П. П. Шорыгин, *Опт. и спектроскоп.*, **21**, 381 (1966).
112. П. П. Шорыгин, Е. М. Попов, *ДАН*, **146**, 1132 (1962).
113. Е. М. Попов, Г. А. Коган, *Опт. и спектроск.*, **17**, 670 (1964); *ТЭХ*, **1**, 295 (1965).
114. В. И. Вахлюева, Л. М. Свердлов, *Изв. вузов, физика*, 1968, № 7, 146.
115. Е. М. Попов, А. Х. Хоменко, П. П. Шорыгин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 51.
116. И. Н. Юхновский, *ТЭХ*, **3**, 410 (1967).
117. S. Szöke, *Acta Chim. A. S. Hung.*, **51**, 183 (1967).
118. П. П. Шорыгин, М. В. Волькенштейн, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **5**, 174 (1941).
119. H. J. Bernstein, G. Allen, *J. Opt. Soc. Am.*, **45**, 237 (1955).
120. А. И. Финкельштейн, П. П. Шорыгин, *ЖФХ*, **26**, 1272 (1952).
121. E. R. Lippincott, I. P. Sibiia, *J. Opt. Soc. Am.*, **49**, 83 (1959).
122. F. Vratnay, *Analyst. Chim. Acta*, **23**, 171 (1960).
123. Л. В. Лукьянова, Кандидат. диссерт., Физико-хим. ин-т им. Карпова, М., 1955.
124. П. П. Шорыгин, Б. В. Лопатин, *ЖФХ*, **39**, 2868 (1965).
125. П. П. Шорыгин, Там же, **22**, 897 (1948).
126. П. П. Шорыгин, Т. Н. Шкурина и др., *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 2208.
127. А. К. Шоканов, З. М. Мулдахметов, Сб. Строение молекул и квантовая химия, «Наукова Думка», Киев, 1970, стр. 103.
128. Т. П. Тулуб и др., *Опт. и спектр.*, сб. II, 306 (1963); сб. III, 324 (1967).
129. G. H. Fasey, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A268**, 79 (1962).
130. Ю. Г. Бородько, Я. К. Сыркин, *Опт. и спектр.*, **9**, 677 (1960).
131. G. Michel, R. Gueibé, *Bull. soc. chim. Belges*, **70**, 323 (1961).
132. M. Wahl, Диссертация, Мюнхенский ун-т, 1969.
133. G. Fini, P. Migone, R. Patella, *J. Mol. Spectr.*, **28**, 144 (1968).
134. А. Д. Дембецкий, Т. Н. Сумарокова, М. И. Усапович, *Опт. и спектроск.*, **15**, 48 (1963).
135. Z. Kecki, T. Gulic-Krzywicki, *Roczniki Chem.*, **38**, 277 (1964).
136. S. Kuroowski, Там же **39**, 1899 (1965).

137. Ю. А. Кушников, Л. В. Левченко, Изв. АН КазССР, сер. хим., **1958**, № 1, 121; **1962**, № 1, 54.
138. J. P. Jesson, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (London), **A268**, 68 (1962).
139. S. Minc, S. Kugowski, Ztschr. Elektrochemie, **61**, 833 (1957).
140. А. И. Соколовская, Труды ФИАН, **27**, 63 (1964).
141. W. R. Hess, H. Hacker, H. Schröter, J. Brandmüller, Ztschr. angew. Physik, **27**, 233 (1969).
142. J. Masso, Y. Harker, D. Edwards, J. Chem. Phys., **50**, 5420 (1969).
143. E. J. Rosenbaum, C. Cerato, J. Opt. Soc. Am., **42**, 670 (1952).
144. W. F. Murphy, W. Holzer, H. Bernstein, Applied. Spectr. Rev., **23**, 211 (1969).
145. D. M. Golden, B. Crawford, J. Chem. Phys., **36**, 1654 (1962).
146. H. W. Schröter, H. J. Bernstein, J. Mol. Spectr., **12**, 1 (1964); **22**, 122 (1967).
147. W. Holzer, Там же, **25**, 123 (1968); **27**, 522 (1968).
148. H. L. Welsh, M. F. Crawford и др., Canad. J. Phys., **30**, 577 (1952).
149. Г. А. Воробьева, И. И. Кондиленко, И. Ф. Классен, Укр. физ. ж., **13**, 193 (1968).
150. G. Eckhard, W. G. Wagner, J. Mol. Spectroscopy, **19**, 407 (1966).
151. В. С. Рязанов, М. М. Сущинский, ЖЭТФ, **54**, 1099 (1968).
152. И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, В. Л. Стрижевский, Опт. и спектр., **8**, 470 (1960).
153. П. П. Шорыгин, А. Х. Халилов, ЖФХ, **25**, 145 (1951).
154. H. W. Schröter, Ztschr. angew. Physik, **12**, 275 (1960).
155. G. Michel, G. Duyckaerts, Spectrochim. acta, **8**, 356 (1957); **10**, 257 (1958).
156. J. Brandmüller, H. Schröter, Ztschr. Physik, **149**, 131 (1957).
157. D. A. Long, D. C. Milner, A. G. Thomas, Proc. Roy. Soc. **A237**, 197 (1956).
158. З. Б. Алауне, Кандид. диссерт., Вильнюсский ун-т, Вильнюс, 1960.
159. Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова и др., Опт. и спектр., **13**, 783 (1962).
160. Куак Данг Чеу, Е. Г. Трещова и др., Вестник МГУ, химия, **1968**, № 2, 20.
161. П. А. Акишин, В. М. Татевский, Вестник МГУ, **1951**, № 2, 103; ДАН, **76**, 527 (1951).
162. T. Yoshino, H. J. Bernstein, J. Mol. Spectroscopy, **2**, 213 (1958).
163. Ю. А. Лазарев, П. А. Бажулин, Сб. физ. проблемы спектр., II, 22, Изд. АН СССР, М., 1963.
164. E. Stansbury, M. F. Crawford, H. L. Welsh, Canad. J. Phys., **34**, 954 (1956).
165. Ю. А. Лазарев, Опт. и спектроск., **17**, 364 (1964).
166. T. Yoshino, H. J. Bernstein, Spectrochim. acta, **14**, 127 (1959).
167. Н. И. Прокофьева, Л. М. Свердлов, Опт. и спектроск., **15**, 315 (1963); **16**, 370 (1964).
168. H. Schröter, H. J. Bernstein, J. Mol. Spectroscopy, **12**, 1 (1964); **22**, 122 (1967).
169. М. Г. Борисов, П. А. Бажулин, Опт. и спектр., сб. II, 308 (1963).
170. П. А. Бажулин, Ю. А. Лазарев, Н. В. Десятова, Там же, **13**, 75 (1962).
171. D. A. Long, E. L. Thomas, Trans. Faraday Soc., **59**, 1026 (1963).
172. D. N. Waters, L. A. Woodward, Proc. Roy. Soc. (London), **A246**, 119 (1958).
173. K. A. Taylor, L. A. Woodward, Там же, **A264**, 558 (1961).
174. W. Holzer, H. Moser, J. Mol. Spectroscopy, **13**, 430 (1964).
175. Z. Kecki, H. J. Bernstein, Там же, **15**, 378 (1965); **22**, 122 (1967).
176. Л. А. Лейтес, Кандидат. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1965.
177. F. Perzl, H. Moser, J. Mol. Spectroscopy, **26**, 237 (1968).
178. L. Woodward, D. Long, Trans. Faraday Soc., **45**, 1131 (1949).
179. T. V. Long, R. A. Plane, J. Chem. Phys., **43**, 457 (1965).
180. H. Stammreich, R. Fornaris, Там же, **25**, 1278, (1956).
181. A. Müller, B. Krebs, J. Mol. Spectroscopy, **24**, 180, 198 (1967).
182. Я. С. Бобович, Опт. и спектроск., **11**, 161 (1961).
183. С. В. Маркова, П. А. Бажулин, Сб. Физ. проблемы спектроскопии, **1**, 433, Изд. АН СССР, М., 1962.
184. H. L. Welsh, M. F. Crawford, G. D. Scott, J. Chem. Phys., **16**, 97 (1948).
185. G. W. Chantry, R. A. Plane, Там же, **32**, 319 (1960); **34**, 1268 (1961).
186. Ю. Н. Шейнкер, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 478 (1950).
187. G. W. Chantry, R. A. Plane, J. Chem. Phys., **35**, 1027 (1961).
188. K. A. Taylor, T. V. Long, R. A. Plane, Там же, **47**, 138 (1967).
189. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, гл. 24, ГТТИ, М., 1949.
190. E. R. Lippincott, G. Nagagajan, Bull. Soc. Chim. Belges, **74**, 551 (1965).
191. E. R. Lippincott, J. M. Stutman, J. Phys. Chem., **68**, 2926 (1964).
192. L. S. Mayants, B. S. Averbuch, J. Mol. Spectroscopy, **22**, 197 (1967).
193. Л. М. Свердлов, Опт. и спектр., **17**, 369 (1964).

194. D. A. Long, R. Gravenor, D. Milner, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 46 (1963).
195. D. G. Rea, *Analyt. Chem.*, **32**, 1638 (1960).
196. Ю. П. Егоров, В. А. Храновский и др., ТЭХ, **6**, 90, 743 (1970).
197. В. Т. Александри, Х. Е. Стерлинг и др. Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 1073 (1958).
198. Н. Мозер, У. Уебер, *Adv. in Mol. Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 1962, стр. 1116.
199. Е. Г. Трещова, В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, *Вестник МГУ, химия*, **1962**, № 5, 66.
200. Г. Michel, *Bull. soc. chim. Belges*, **68**, 643 (1959); **72**, 125 (1963).
201. Е. В. Соболев, В. Т. Александри и др., *Ж. структ. химии*, **2**, 147 (1961).
202. Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес, В. Ф. Миронов, Там же, **2**, 562 (1961).
203. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина и др., *ЖХХ*, **35**, 1768 (1965).
204. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина и др., *ДАН*, **158**, 1143 (1964).
205. В. М. Татевский, Е. Г. Трещова и др., *ЖФХ*, **23**, 657 (1949).
206. С. В. Маркова, П. А. Бажулин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1280.
207. Л. А. Лейтес, И. Д. Павлова, Ю. П. Егоров, ТЭХ, **1**, 311 (1965).
208. Е. Г. Трещова, В. М. Татевский и др., *Опт. и спектр.*, **10**, 63 (1961).
209. Г. В. Перегудов, С. В. Маркова и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 37.
210. М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 608 (1953).
211. Н. Kriegsmann, *Pure Applied Chem.*, **13**, 203 (1966).
212. Р. Reich, Н. Kriegsmann, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **334**, 283 (1965).
213. П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди и др., Сб. трудов межвуз. совещ. по химии нефти, МГУ, 1960, стр. 146.
214. П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди, *ДАН*, **102**, 747 (1955).
215. М. В. Волькенштейн, *ЖФХ*, **17**, 62 (1943).
216. В. М. Татевский, Там же, **20**, 129 (1946).
217. G. Allen, H. J. Bergnstein, *Canad. J. Chem.*, **32**, 1124 (1954).
218. В. Т. Александри, М. Ю. Лукина, С. В. Зотова и др., *ДАН*, **171**, 95 (1966).
219. В. Н. Васильева, В. П. Базов, М. А. Гейдерих, *ЖФХ*, **33**, 1516 (1959).
220. П. П. Шорыгин, З. Б. Алауне, Там же, **34**, 2299 (1960).
221. С. С. Уразовский, О. А. Гупдер, *ДАН*, **31**, 885 (1953).
222. Л. З. Оситянская, Кандидат. диссерт., Физ.-хим. ин-т им. Карпова, М., 1955.
223. С. М. Шостаковский, Я. М. Кимельфельд, А. В. Бобров, *Химия ацетилена*, «Наука», М., 1968, стр. 267.
224. Я. С. Бобович, *Опт. и спектр.*, **19**, 279 (1965); **20**, 252 (1966).
225. П. П. Шорыгин, М. Ф. Шостаковский и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1571.
226. Г. В. Ратовский, В. В. Дорохова и др., *ДАН*, **190**, 1124 (1970).
227. Я. С. Бобович, В. В. Переялкин, Там же, **127**, 1239 (1959).
228. З. Б. Алауне, З. А. Талайките, Тр. АН ЛитССР, **Б2**, 57 (1964).
229. М. Нагганд, Н. Мартин, *Bull. soc. chim. France*, **1956**, 1383.
230. П. А. Акишин, В. М. Татевский, *ДАН*, **89**, 287 (1953).
231. П. П. Шорыгин, М. А. Гейдерих, Т. Амбруш, *ЖФХ*, **34**, 335 (1960).
232. П. П. Шорыгин, В. П. Рошупкин, Л. Г. Столярова, Там же, **39**, 605 (1965).
233. J. C. Evans, H. J. Bergnstein, *Canad. J. Chem.*, **33**, 1746 (1955).
234. Я. М. Кимельфельд, В. Т. Александри и др., *Ж. структ. химии*, **7**, 42 (1966).
235. П. П. Шорыгин, В. П. Рошупкин и др., *ЖФХ*, **35**, 258 (1961).
236. В. С. Кукина, С. М. Кац, Л. М. Свердлов, *Опт. и спектр.*, **23**, 427, 550, 911 (1967); сб. III, 296 (1967).
237. П. П. Шорыгин, З. Б. Алауне, *ЖФХ*, **33**, 717 (1959).
238. Ю. П. Егоров, Р. А. Локтионова, ТЭХ, **1**, 160 (1965).
239. Ю. Л. Фролов, А. Х. Филлипова и др., *Ж. структ. химии*, **3**, 676 (1962).
240. Е. Г. Трещова, Ю. Н. Панченко и др., *Опт. и спектр.*, **8**, 371, (1960).
241. Ю. С. Шабаров, Т. П. Сурикова и др., *Вестник МГУ, химия*, **1967**, № 2, 79.
242. А. Н. Никитина, В. А. Петухов и др., *Опт. и спектр.*, **16**, 979 (1964).
243. Р. Я. Левина, П. А. Гембицкий, Е. Г. Трещова, *ЖХХ*, **33**, 365, 371 (1963).
244. П. П. Шорыгин, В. А. Петухов и др., *ЖФХ*, **42**, 1057 (1968).
245. П. П. Шорыгин, В. А. Петухов и др., Там же, **42**, 1584 (1968).
246. А. Е. Борисов, Н. В. Новиков и др., *Укр. физ. ж.*, **13**, 75 (1968).
247. Е. М. Попов, Г. А. Коган, *Опт. и спектр.*, **12**, 194 (1962); **11**, 730 (1961).
248. Е. М. Попов, И. П. Яковлев, *Ж. структ. химии*, **9**, 54 (1968).
249. Ю. П. Егоров, Г. Г. Кирей, *ЖХХ*, **34**, 3615 (1964).
250. G. Peddle, *J. Organomet. Chem.*, **14**, 115, 139 (1968).
251. H. D. Kaesz, F. G. Stone, *Spectrochim. acta*, **1959**, 360.
252. P. L. Goggins, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1423 (1966).

253. L. N. Jones, *Spectrochim. acta*, **19**, 1675 (1963).
254. Е. Н. Цветков, Д. А. Бочвар, М. И. Кабачник, ТЭХ, **3**, 3 (1967).
255. П. П. Шорыгин, Т. Н. Шкурина и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, №11.
256. Л. Г. Воронцова, Ж. структ. химии, **7**, 280 (1966).
257. R. R. Shogugip, Z. S. Egogowa, Proc. 4th. Intern. Meeting. Mol. Spectr., Bolgna, **2**, 551 (1962).
258. S. M. van der Krog, B. M. Wepster, Rec. trav. chim., **74**, 161 (1953).
259. H. Gracelius, M. Kehlen и др., *Tetrahedron*, **21**, 2257 (1965).
260. J. Degani, A. Mangini и др., *Spectrochim. acta*, **23A**, 1351 (1967).
261. П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди и др., Вестник МГУ, **1954**, № 3, 77; **1955**, № 12, 103.
262. В. А. Шляпочников, В. Г. Осипов, Опт. и спектроск., **20**, 917 (1966).
263. Е. М. Попов, Е. Д. Лубуж, Ж. прикл. спектр., **5**, 498 (1966).
264. Ю. Н. Панченко, Г. С. Коптев, Вестник МГУ, химия, **1968**, № 1, 44; **1969**, № 4, 39.
265. Н. В. Тарасова, Л. М. Свердлов, Опт. и спектр., **18**, 587 (1965).
266. K. W. Kohlrausch, *Phys. Ztschr.*, **37**, 58 (1936).
267. M. J. Dewar, G. J. Gleicher, J. Am. Chem. Soc., **87**, 692 (1965).
268. O. W. Adams, R. L. Miller, Там же, **88**, 404 (1966).
269. Е. М. Попов, Г. А. Коган, Т. М. Иванова, Ж. прикл. спектр., **1**, 123 (1964).
270. М. В. Волькенштейн, С. М. Языкова, ДАН, **104**, 835 (1955).
271. Ф. А. Савин, И. И. Собельман, Опт. и спектр., **7**, 733 (1959).
272. Ф. А. Савин, Там же, **15**, 42 (1963).
273. A. van Veen, R. E. Verkade, B. M. Wepster, Rec. trav. chim., **76**, 801 (1957).
274. B. M. Wepster, Steric effects in conjugated System, Butterworts Sc. Publ., London, 1959, стр. 82.
275. Е. В. Соболев, В. Т. Александри и др., Ж. структ. химии, **4**, 1189, 354, 527 (1963).
276. С. В. Маркова, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Опт. и спектр., **1**, 41 (1956).
277. H. Jungs, *Spectrochim. acta*, **24 A**, 1965 (1968).
278. K. Noack, R. N. Jones, *Canad. J. Chem.*, **39**, 2201 (1961).
279. Е. В. Соболев, В. Т. Александри, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1336.
280. В. Т. Александри, Я. М. Кимельфельд, Ж. прикл. спектр., **3**, 355 (1965).
281. Е. Г. Трещова, В. М. Татевский и др., Опт. и спектр., **5**, 553 (1958).
282. М. М. Сущинский, В. И. Тюлин, ДАН, **95**, 505 (1954).
283. А. Е. Луцкий, А. К. Кульчицкая и др., ЖОХ, **36**, 1577 (1966).
284. М. Р. Ягудаев, Е. М. Попов и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1189.
285. П. П. Шорыгин, Б. В. Лопатин, Там же, **1967**, №371.
286. В. Т. Александри, О. А. Щербакова, А. Ф. Платэ, ДАН, **152**, 602 (1963).
287. Р. Я. Левина, В. Н. Костин и др., ЖОХ, **32**, 1377 (1962); **31**, 829 (1961).
288. A. L. Goodisman, R. H. Eastman, J. Am. Chem. Soc., **86**, 908 (1964).
289. J. Pete, Bull. Soc. Chim. France, **1967**, 357.
290. Н. А. Bent, Chem. Rev., **61**, 275 (1961).
291. П. П. Шорыгин, В. А. Петухов, Л. Г. Столярова, ДАН, **154**, 441 (1964).
292. Л. А. Лейтес, Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, Там же, **158**, 400 (1964).
293. R. M. Roberts, F. Kaissi, J. Organomet. Chem., **12**, 79 (1968).
294. M. M. Kreevoy, R. J. Steinwand, T. S. Straub, J. Org. Chem. **31**, 4291 (1966).
295. W. Musker, J. Organomet. Chem., **6**, 627 (1966).
296. V. S. Griffits, G. A. Derwisch, J. Mol. Spectr., **7**, 233 (1961).
297. C. F. Wilcox, A. C. Craig, J. Org. Chem., **26**, 2491 (1961).
298. M. B. Robin, N. A. Kuebler, J. Chem. Phys., **44**, 2664 (1966).
299. H. E. Simmons, T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5208 (1967).
300. R. C. Cookson, Proc. Roy. Soc., **A297**, 27 (1967).
301. Р. Г. Костяновский, О. А. Паньшин, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 564.
302. Л. Г. Воронцова, В. И. Андрианов, Б. Л. Тарнопольский, Ж. структ. химии, **10**, 872 (1969).
303. I. N. Juchnovski, Доклады Болг. АН, **20**, 97 (1967).
304. S. M. van der Krog, B. M. Wepster, Rec. trav. chim., **74**, 161 (1955).
305. M. Prochazka, M. Palecek, Chem. Listy, **61**, 298 (1967).
306. Е. Н. Прилежаева, Н. П. Петухова и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1968**, № 2443.
307. Г. В. Ратовский, Ю. А. Фролов и др., Изв. вузов, физика, 1968, № 1, 112.
308. Ю. Л. Фролов, А. В. Калабина и др., Ж. структ. химии, **6**, 397 (1965).
309. C. G. Pitt, M. S. Fowler, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6792 (1967).
310. H. Gilman, W. H. Atwell и др., J. Organomet. Chem., **2**, 369 (1964).
311. H. Sakurai, M. Kumada, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1894 (1964).
312. H. Gilman, P. J. Morris, J. Organomet. Chem., **6**, 102 (1966).

313. D. N. Hague, R. H. Prince, Proc. Chem. Soc., **1962**, 300.
314. П. П. Шорыгин, В. П. Рощупкин, А. Х. Хоменко, ДАН, **159**, 391 (1964).
315. А. И. Финкельштейн, Ю. А. Арбузов, П. П. Шорыгин, ЖФХ, **24**, 802 (1950).
316. Я. С. Бобович, Э. С. Липина, В. В. Перекалин, Ж. структ. химии, **5**, 546 (1964).
317. Г. И. Чипен, Я. А. Эйдус, Я. С. Бобович. Там же, **6**, 53 (1965).
318. А. С. Соловова, В. В. Перекалин, Я. С. Бобович, ЖОХ, **31**, 1528 (1961).
319. E. Ziegler, Ztschr. analyt. Chemie, **213**, 9 (1965).
320. R. E. Hester, R. A. Plane, J. Chem. Phys., **45**, 4588 (1966).
321. А. В. Бобров, Х. Е. Стерин, Опт. и спектр., **15**, 130 (1963).
322. K. Noack, R. N. Jones, Canad. J. Chem., **39**, 2225 (1961).
323. С. Джессати, В. И. Тюлин и др., Вестник МГУ, химия, **1967**, № 2, 14.
324. Я. А. Эйдус, И. В. Зуйка, Изв. АН ЛатвССР, сер. физ., **1965**, № 2, 75.
325. J. Tang, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., **49**, 1144 (1968).
326. И. В. Шевченко, И. В. Ковалев, М. Г. Воронков, Ю. И. Худобин, Н. П. Харитонов, ЖФХ, **44**, 1898 (1970).
327. C. G. Pitt, J. organomet. Chem., **23**, C35 (1970).
328. Я. С. Бобович, А. В. Борткевич, Усп. физ. наук., **103**, 3 (1971).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва