

УДК 543.42; 547.40—2

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ПРОСТЕЙШИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ I—VI ГРУПП

*А. Н. Родионов*

В обзоре обобщены и систематизированы экспериментальные и расчетные данные по колебательным спектрам и структуре простейших ароматических элементоорганических соединений непереходных элементов I—VI групп Периодической системы. Особое внимание уделено «М-чувствительным» колебаниям, т. е. колебаниям с участием элемента М, их положению, активности, величине расщепления компонент в зависимости от строения молекулы. При интерпретации спектров производных поливалентных элементов показана малая пригодность приближения монозамещенного бензола.

Библиография — 145 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2152
II. Колебательные спектры и строение ароматических производных элементов I группы	2154
III. Колебательные спектры и строение фенильных производных элементов II группы	2156
IV. Колебательные спектры и строение фенильных производных элементов IIБ группы	2157
V. Колебательные спектры и строение фенильных производных элементов IIIБ группы	2158
VI. Колебательные спектры и строение фенильных производных элементов IVБ группы	2162
VII. Колебательные спектры и строение фенильных производных элементов VB группы	2166
VIII. Колебательные спектры и строение фенильных производных элементов VIБ группы	2169

### I. ВВЕДЕНИЕ

Огромная распространенность ароматических соединений в природных и синтетических материалах общеизвестна. Специфические особенности ароматических молекул, связанные с делокализацией  $\pi$ -электронов и передачей электронных эффектов с одной части молекулы на всю сопряженную систему, нашли широчайшее использование в науке и технике. Создание новых материалов с заранее выбранными свойствами требует глубокого изучения влияния различных факторов на строение и физико-химические характеристики ароматических молекул. Одним из наиболее широко применяющихся физических методов являются колебательные спектры, позволяющие во многих случаях определять строение соединения, тип и природу заместителя, прочность и строение комплексов и т. п.

Поэтому этот метод, особенно если учесть его доступность для широкого круга не только спектроскопистов, но и химиков-синтетиков, в последние 10—20 лет был широко использован в аналитических и структурных исследованиях большого числа различных ароматических соединений. В последние годы у нас и за рубежом появились монографии, полностью или частично посвященные колебательным спектрам производных

ароматического ряда <sup>1-3</sup>. Однако, как правило, в этих обобщениях обсуждены колебательные спектры чисто ароматических молекул различного строения. В тех же случаях, когда в ароматическую систему вводится заместитель, то обычно это или углеводородные группы (алифатические, ненасыщенные и т. п.), или атомы галогенов.

В настоящее время заметно возрос интерес к гетероароматическим молекулам, включающим гетероатомы различной природы. В последние годы появились исследования колебательных спектров такого типа соединений, однако до сих пор они носят разрозненный, а подчас и противоречивый характер.

В данном обзоре делается попытка собрать и систематизировать оригинальные работы по колебательным спектрам и строению простейших ароматических производных элементов I—VI групп Периодической системы и показать возможности использования спектров для идентификации отдельных связей Ag—M, их прочности и изучения строения молекул.

В литературе по колебательным спектрам простейших ароматических соединений — монозамещенных бензолов — в настоящее время отсутствует единая система обозначения колебаний. При обсуждении колебательных спектров ароматических соединений с углеводородными заместителями обычно употребляют обозначения, предложенные Герцбергом <sup>2</sup>

ТАБЛИЦА 1

Обозначения, симметрия и области поглощения колебаний монозамещенного бензола (C<sub>2v</sub>)

Обозначение по				Симметрия колебания	Область поглощения, см <sup>-1</sup>	Обозначение по				Симметрия колебаний	Область поглощения, см <sup>-1</sup>
2	4	5	формам колеб.			2	4	5	формам колеб.		
1	2	<i>z</i> <sub>1</sub>	ν <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	3060	13'	19 <i>a</i>	<i>n</i>	ν <sub>C—C</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1450
2	1	<i>r</i>	ν <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	650—800	14	18 <i>a</i>	<i>b</i>	β <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1030
3	3	<i>e</i>	β <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1270	14'	18 <i>a</i>	<i>u</i>	β <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	200—500
4	11	<i>f</i>	γ <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>	750	15	7 <i>a</i>	<i>z</i> <sub>5</sub>	ν <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	3045
5	13	<i>z</i> <sub>2</sub>	ν <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	3060	15'	7 <i>a</i>	<i>z</i> <sub>3</sub>	ν <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	3045
6	12	<i>p</i>	α <sub>CCC</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1000	16	8 <i>a</i>	<i>l</i>	ν <sub>C—C</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1590
7	5	<i>j</i>	γ <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>	982	16'	8 <i>a</i>	<i>k</i>	ν <sub>C—C</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1605
8	4	<i>v</i>	δ <sub>C—C</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>	697	17	9 <i>a</i>	<i>c</i>	β <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1155
9	14	<i>o</i>	ν <sub>C—C</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1325	17'	9 <i>a</i>	<i>a</i>	β <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1175
10	15	<i>d</i>	β <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1070	18	6 <i>a</i>	<i>s</i>	α <sub>CCC</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	620
11	10 <i>a</i>	<i>g</i>	γ <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>	835	18'	6 <i>a</i>	<i>t</i>	α <sub>CCX</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	250—625
11'	10 <i>a</i>	<i>i</i>	γ <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>	910	19	17 <i>a</i>	<i>h</i>	γ <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>	960
12	20 <i>a</i>	<i>q</i>	ν <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1050—1220	19'	17 <i>a</i>	<i>y</i>	γ <sub>CCX</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>	430—500
12'	20 <i>a</i>	<i>z</i> <sub>4</sub>	ν <sub>C—H</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	3080	20	16 <i>a</i>	ω	γ <sub>CC</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>	405
13	19 <i>a</i>	<i>m</i>	ν <sub>C—C</sub>	<i>a</i> <sub>1</sub>	1500	20'	16 <i>a</i>	<i>x</i>	γ <sub>CCX</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>	150—250

или Вильсоном <sup>4</sup>. Однако в большинстве работ по колебательным спектрам ароматических элементоорганических соединений приведены обозначения Виффена <sup>5</sup>. Поскольку в настоящем обзоре рассматриваются спектры соединений второго типа, то для упрощения сравнения с оригинальными работами нами в дальнейшем будут применяться обозначения колебаний монозамещенного бензола по Виффену.

Переход от одной системы обозначений колебаний монозамещенного бензола к другой дан в табл. 1, где дополнительно приведены симметрия колебаний и примерные области поглощения.

Анализ экспериментальных теоретических данных по колебательным спектрам большого числа фенильных производных различных элементов

показывает сложность форм большинства колебаний. Так, в отличие от алифатических элементоорганических соединений, где более или менее отчетливо можно выделить валентные и деформационные колебания связи  $C-M$ , в ароматических производных, как правило, имеется несколько колебаний, в которых в различной степени участвует группа  $Ph-M$ .

Эти колебания, по предложению Виффена<sup>5</sup>, обозначают «М-чувствительными». Именно эти колебания представляют наибольший интерес при изучении природы заместителя и строения молекул, а поэтому в дальнейшем будут обсуждены наиболее подробно. Колебания же фенильного кольца, не включающие движение гетероатома, будут рассматриваться лишь в тех случаях, когда они проливают свет на строение молекул или их комплексов.

Следует отметить, что в отличие от фенильных производных одновалентных элементов VII группы, спектры которых изучены Виффеном<sup>5</sup>, в случае поливалентных гетероатомов, где к одному гетероатому присоединено несколько заместителей, необходимо учитывать общую симметрию молекулы, могущую приводить к расщеплению полос за счет взаимодействия колебаний соседних групп через центральный атом.

ТАБЛИЦА 2

Тип соединения	Точечная группа симметрии	М-чувствительные колебания активные в	
		ИКС	СКР
$Ph_2M$ , $PhMX$ , $Ph_2MX$ , $PhMX_2$ , $Ph_2MX_2$	$C_{2v}$	$A_1+B_1+B_2$	$A_1(n)+B_1(d)+B_2(d)$
$Ph_2M$ , $Ph_2MX$	$C_2$	$A+B$	$A(n)+B(d)$
$Ph_3M$ , $Ph_3MX$ , $PhMX_3$	$C_{3v}$	$A_1+E$	$A_1(n)+E(d)$
$Ph_3M$	$C_3$	$A+E$	$A(n)+E(d)$
$Ph_2M$	$D_{2h}$	$B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$	$A_g(n)+B_{1g}(d)+B_{2g}(d)+B_{3g}(d)$
$Ph_2M$	$D_2$	$B_1+B_2+B_3$	$A(n)+B_1(d)+B_2(d)+B_3(d)$
$Ph_3M$	$D_{3h}$	$E'$	$A'_1(n)+E'(d)+E''(d)$
$Ph_3M$	$D_3$	$A_2+E$	$A_1(n)+E(d)$
$Ph_4M$	$Td$	$F_2$	$A_1(n)+E(n)+F_2(d)$
$Ph_4M$	$S_4$	$A+E$	$A(n)+B(d)+E(d)$

Обозначения: п—поляризована, д—деполяризована.

По-видимому, этот эффект наиболее заметно должен проявляться на колебаниях с участием гетероатома, т. е. на М-чувствительных колебаниях. При этом в зависимости от симметрии молекулы компоненты расщепления могут по-разному проявляться в инфракрасных спектрах (ИКС) и спектрах комбинационного рассеяния (СКР).

В табл. 2 даны правила отбора в ИКС и СКР для М-чувствительных колебаний при различной симметрии молекул.

## II. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ I ГРУППЫ

Строение ароматических производных элементов I группы почти совершенно не изучено. Для производных лития показано наличие прочной димеризации<sup>6,7</sup>. Относительно природы и строения этих ассоциатов еди-

ного мнения нет. Виттиг предлагает строение димера фениллития изображать как аутокомплекс  $(Ph_2Li)-Li^+$ <sup>6</sup>, в других работах считают возможным существование циклического димера за счет «электрондефицитных» связей<sup>7</sup>. Для соединений щелочных металлов хорошо известно увеличение полярности связей C—M в ряду  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb, Cs$  поэтому обычно, начиная с Na связь C—M принимают преимущественно ионной.

Ланфер<sup>8</sup> измерил ИКС фенильных производных лития, натрия и калия и нашел интенсивную полосу в области  $1160-1260\text{ см}^{-1}$ , которую на основании ее смещения при замене одного металла другим отнес к валентному колебанию связи C—M.

ТАБЛИЦА 3  
Полосы поглощения колебаний группы C—Li... в ИК-  
спектрах димерных арилов лития, ( $\text{см}^{-1}$ )<sup>7</sup>

Соединение	Среда	
	В вазелиновом масле	В дибутыловом эфире
Фениллитий-7	280, 320, 350, 427	352, 390, 440
Фениллитий-6	290, 326, 357, 430	Нет данных
o-Толиллитий-7	327, 390, 420	345, 383, 421, 432
o-Толиллитий-6	338, 400, 420	278, 354, 387, 440
p-Толиллитий-7	275, 310, 353	357, 395
p-Толиллитий-6	297, 318, 362	365, 416
Мезитиллитий-7	278, 314, 342	—
Мезитиллитий-6	290, 326, 357	—
$\alpha$ -Нафтиллитий-7	335, 383, 407	352, 390
$\alpha$ -Нафтиллитий-6	350, 390, 410	360, 410

Однако в работах<sup>7, 9, 10</sup> показано, что полоса около  $1250\text{ см}^{-1}$  в спектрах PhLi не претерпевает изотопного сдвига при замене  $^7Li$  на  $^6Li$  и поэтому не может относиться к валентному колебанию C—Li. Применение соединений с различным содержанием изотопов  $^7Li$  и  $^6Li$  позволило выделить в спектрах полосы, связанные с колебанием Ar—Li в димерах (табл. 3).

При сопоставлении ИКС PhLi и монозамещенных бензолов, имеющих близкий по массе заместитель, заметно отсутствие в спектрах первого полос, чувствительных к заместителю в области выше  $700\text{ см}^{-1}$  (например, в ИКС PhF полосы  $1220\text{ см}^{-1}$  ( $q$ -колебание) и  $806\text{ см}^{-1}$  ( $r$ -колебание)<sup>11</sup>). Этот эффект наблюдается в спектрах всех изученных ароматических производных лития и, по-видимому, может быть объяснен ослаблением связей C—Li за счет прочной ассоциации электронно-дефицитного типа. Расчет плоских колебаний для мономерной модели PhLi действительно показал, что, даже без учета изменения конфигурации молекулы при димеризации, при снижении силовой постоянной  $K_{Ph-Li}$  до  $1,5 \cdot 10^6\text{ см}^{-2}$  колебания в ожидаемых для  $q$ - и  $r$ -колебаний областях перестают смещаться при изотопном замещении  $^7Li$  на  $^6Li$ <sup>12</sup>, и в согласии с экспериментальными спектрами наблюдается изотопное смещение лишь в длинноволновой области спектра ( $374, 259\text{ см}^{-1}$  ( $^7Li$ );  $400, 270\text{ см}^{-1}$  ( $^6Li$ )). Кроме того, следует отметить в ИКС всех изученных арилов лития в области валентных колебаний C—H появление наряду с полосами в нормальной для  $\nu_{C-H}$  области ( $3030-3100\text{ см}^{-1}$ ) дополнительных полос, смещенных в длинноволновую сторону на  $50-100\text{ см}^{-1}$ . Сниженные по-

лосы  $\nu_{C-H}$  в ИКС арилов лития, по-видимому, связаны с ослаблением связей  $C-H$ , находящихся в орто-положении к группе  $C-Li$ , что хорошо коррелирует с эффектами, найденными в спектрах ПМР  $PhLi$ <sup>13</sup>, и согласуются с данными по снижению частоты поглощения  $\alpha-C-H$ -связей в ИКС алифатических литийорганических соединений<sup>14, 15</sup>.

### III. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ

Наличие вакантных  $p$ -орбиталей и относительно низкая электроотрицательность бериллия и магния приводят к тому, что органические производные этих элементов достаточно прочно ассоциированы. Для  $Me_2Be$  и  $Me_2Mg$  исследована структура ассоциатов, показывающая заметное искажение линейности остова молекулы ( $\angle CBeC \sim 114^\circ$ ;  $\angle CMgC \sim 105^\circ$ )<sup>16</sup>.

Относительно строения соединений типа  $Ph_2M$  прямых данных нами не найдено, однако достаточно большой дипольный момент  $Ph_2Be$  в бензоле<sup>17</sup> и рентгеноструктурные данные для кристаллического эфирного комплекса  $PhMgBrg$  позволяют ожидать и для ароматических производных бериллия и магния изогнутое строение с  $\angle CMC$  меньше  $180^\circ$ , но, по-видимому, несколько большим, чем для метильных производных. В таком случае возможны структуры с симметрией  $C_{2v}$  или  $C_2$ .

В случае  $C_{2v}$ -симметрии колебания класса  $A_2$  неактивны в ИКС. Снижение симметрии молекулы до  $C_2$  приводит к активности всех колебаний в ИКС и СКР.

ТАБЛИЦА 4

Экспериментальные и расчетные частоты  $M$ -чувствительных колебаний в спектрах  $Ph_2Be$  и  $Ph_2Mg$ <sup>18</sup> (в  $cm^{-1}$ )

Обозначение колебания по <sup>5</sup>	Симметрия ( $C_2$ )	$Ph_2Be$		$Ph_2Mg$	
		ИКС	Расчет $\alpha=120^\circ$	ИКС	Расчет $\alpha=120^\circ$
$q$	B	1250 ср.	1265	1045 ср. с.	1060
	A	1200 ср.	1198		1075
$r$	B	902 с.	900	670 ср.	675
	A	780 ср.	800		685
$t$	B	570 ср.	582	425 с.	415
	A	545 ср.	540	310 с.	358
		250 сл.	236	200 сл.	200
$u$	B	410 ср.	380	255 ср.	257
		225 ср.	202		185
$y$	B	475 ср.		425 с.	

Примечание. В табл. 4—15 приняты следующие обозначения интенсивностей полос: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, п — поляризованная, д — деполаризованная.

Нами изучены ИКС  $Ph_2Be$  и  $Ph_2Mg$  в области  $200-3500\text{ см}^{-1}$ <sup>18</sup> и на основании сопоставления экспериментальных данных с расчетом частот и форм колебаний для различных конформаций молекул  $Ph_2M$  проведено отнесение основных полос и подтверждена изогнутая структура исследованных молекул.

В табл. 4 приведены полосы, отнесенные в этой работе к компонентам  $M$ -чувствительных колебаний. В согласии с правилами отбора для предложенной симметрии молекул обе компоненты  $M$ -чувствительных колебаний достаточно интенсивны в ИКС, причем расщепление между компо-

нентами существенным образом зависит от величины угла  $C-M-C$ . Следует отметить, как и в случае  $PhLi$ , ассоциация ароматических производных бериллия и, особенно, магния приводит к снижению силовой постоянной  $K_{C-M}$  и появлению в ИКС в области валентных колебаний  $C-H$  полос, смещенных в длинноволновую сторону, что согласуется с данными ПМР для растворов  $PhMgX$ <sup>13</sup>.

Полоса около  $365-383\text{ см}^{-1}$  в ИКС эфирных растворов  $Ph_2Mg$  и  $PhMgBr$ , отнесенная Залингером<sup>19</sup> к валентному колебанию  $PhMg$ , по-видимому, является сниженной благодаря образованию эфирата В-компонентой  $t$ -колебания.

#### IV. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IIБ ГРУППЫ

##### 1. Соединения типа $Ph_2M$

Ароматические производные цинка, кадмия и ртути мономерны<sup>20-22</sup>. Имеются рентгеновские данные о линейности остова  $C-M-C$  в алифатических производных этих элементов<sup>23</sup>, а также в  $Ph_2Hg$ <sup>24, 25</sup>. На этом основании для молекул  $Ph_2Zn$ ,  $Ph_2Cd$  и  $Ph_2Hg$  принимается плоская структура с симметрией  $D_{2h}$ , которая благодаря наличию центра симметрии, должна приводить к альтернативному запрету: колебания  $V_u$  активны лишь в ИКС, а классов  $A_g$  и  $B_g$  только в СКР. К сожалению, достаточно полно исследованы для этих соединений лишь ИКС, и интерпретация спектров проводилась по аналогии с монозамещенными бензолами без учета общей симметрии молекул. Поэтому ИК-полосы, отнесенные в<sup>21, 26, 27</sup> к М-чувствительным колебаниям, по-видимому, следует рассматривать как  $V_u$ -компоненты этих колебаний, активные в ИКС. Опубликованные недавно СКР  $Ph_2Zn$ <sup>28</sup> и  $Ph_2Hg$ <sup>12</sup> хотя и очень неполны, но вместе с расчетом плоских колебаний для этих молекул<sup>12</sup> позволяют обнаружить некоторые симметричные компоненты М-чувствительных колебаний. В табл. 5 приведены экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний дифенильных соединений цинка, кадмия и ртути.

ТАБЛИЦА 5

Экспериментальные и расчетные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах  $Ph_2M$ , где  $M=Zn, Cd, Hg$  (в  $см^{-1}$ )

Колебание		$Ph_2Zn$			$Ph_2Cd$		$Ph_2Hg$		
Условное обозначение	Симметрия ( $D_{2h}$ )	Эксперимент			ИКС по <sup>21</sup>	Расчет по <sup>18</sup>	Эксперимент		Расчет по <sup>18</sup>
		ИКС по <sup>21</sup>	СКР по <sup>28</sup>	Расчет по <sup>18</sup>			ИКС по <sup>21</sup>	СКР по <sup>18</sup>	
$q$	$B_{3u}$	1076 с.	—	1070	1070 ср.	1065	1075 ср.	—	1070
	$A_g$	—	—	1085	—	1080	—	—	1080
$r$	$B_{3u}$	677 с.	—	679	672 с.	670	670 с.	—	672
	$A_g$	—	666 ср.	687	—	680	—	670 ср.	685
$t$	$B_{3u}$	305 с.	—	325	270 с.	280	252 с.	—	253
	$A_g$	—	210 с (п)	210	—	205	—	212 с (п)	210
$u$	$B_{2u}$	220 ср.	—	235	—	227	—	—	237
	$B_{1g}$	202 сл.	—	197	—	190	—	—	193
$y$	$B_{1u}; B_{2g}$	430 с.	—	—	445 ср.	—	452 с.	—	—
		445 с.	455 сл.	—	—	—	462 с.	—	—
$x$	$B_{1u}; B_{2g}$	170	170	—	—	—	—	—	—

Как видно из приведенных данных, наибольшее расщепление  $\nu_{3u}$  и  $A_g$  компонент и чувствительность к замене одного металла другим претерпевает  $t$ -колебание, расположенное для всех рассматриваемых соединений в области от 200 до 330  $\text{см}^{-1}$ . Отнесенные в <sup>29</sup> к валентным колебаниям  $\text{C—Hg—C}$  в ИКС  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$  и  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$  полосы 462 и 496  $\text{см}^{-1}$ , соответственно, по-видимому, относятся к неплоскому колебанию  $y$ .

В работах <sup>21, 26</sup> изучено влияние дейтерирования фенильных колец на положение  $M$ -чувствительных полос в ИКС  $(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{Zn}$  и  $(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{Hg}$ . Показано, что  $\nu_{3u}$ -компоненты  $t$ -колебания при дейтерировании почти не смещаются, в то время как  $r$ - и  $q$ -колебаний сдвигаются в длинноволновую сторону на 30—40  $\text{см}^{-1}$ , а по данным <sup>26</sup>  $q$ -колебание в  $(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{Hg}$  снижается примерно на 100  $\text{см}^{-1}$ .

## 2. Соединения типа $\text{PhMX}$

Рентгеновские данные показывают линейность остова  $\text{C—Hg—Cl}$  и  $\text{PhHgCl}$  <sup>30</sup>. Структура аналогичных соединений цинка и кадмия неизвестна. Если принять для всех рассматриваемых в этом параграфе соединений мономерное, линейное строение с симметрией  $C_{2v}$ , то в отличие от соединений типа  $\text{Ph}_2\text{M}$ , в ИКС не активны лишь колебания класса  $A_2$ .

ТАБЛИЦА 6

Экспериментальные и расчетные частоты  $M$ -чувствительных колебаний в спектрах  $\text{PhMX}$ , где  $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Обозначение колеб. по <sup>30</sup>	Симметрия колеб. ( $C_{2v}$ )	PhZnI по <sup>21</sup>		PhCdI по <sup>21</sup>		PhHgCl <sup>28</sup>		PhHgBr по <sup>28</sup>		PhHgI по <sup>28</sup>	
		ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет
$q$	$A_1$	1075	1063	1064	1040	1092	1142	1096	1141	1095	1137
$r$	$A_1$	672	660	672	660	674	666	674	664	671	661
$t$	$A_1$	280	310	250	250	220	241	216	204	242	247
$u$	$B_1$	185	210	—	225	184	223	198	228	213	223
$y$	$B_2$	445	470	443	465	453	468	454	468	451	468
$x$	$B_2$	165	190	—	162	180	163	175	163	160	163
$\nu_{M-X}$	$A_1$	230	240	—	165	330	344	257	263	167	174

В обзоре <sup>27</sup> описаны ИКС большого числа соединений общей формулы  $\text{PhHgX}$ , где  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{S}, \text{OH}, \text{O}, \text{CO}, \text{NO}_2$  и т. п. Однако, достаточно полная интерпретация ИКС проведена только для простейших производных  $\text{PhHgCl}$  <sup>21, 26, 27</sup>,  $\text{PhHgBr}$ ,  $\text{PhHgI}$  <sup>26, 27</sup>,  $\text{PhZnI}$ ,  $\text{PhCdI}$  <sup>21</sup>.

На основании анализа экспериментальных ИКС и расчета плоских колебаний выделены  $M$ -чувствительные колебания, приведенные в табл. 6.

## V. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПБ ГРУППЫ

### 1. Соединения типа $\text{Ph}_3\text{M}$

Экспериментально установлено, что  $\text{Ph}_3\text{B}$ ,  $\text{Ph}_3\text{Ga}$ ,  $\text{Ph}_3\text{In}$  и  $\text{Ph}_3\text{Tl}$  мономерны в растворах, и лишь  $\text{Ph}_3\text{Al}$  обнаруживает заметную ассоциацию <sup>20, 31</sup>.

Рентгеновские <sup>32</sup> и электронографические <sup>33</sup> данные указывают на плоское, тригональное строение центрального узла  $\text{MC}_3$  в молекулах  $\text{Ph}_3\text{B}$ ,

$\text{Ph}_3\text{Ga}$  и  $\text{Ph}_3\text{In}$  с симметрией  $D_{3h}$  и понижением симметрии до  $D_3$  для целой молекулы из-за взаимного расположения фенильных групп.  $\text{Ph}_3\text{Al}$  в кристаллах содержит димеры молекул с симметричными мостиковыми фенильными группами<sup>34</sup>. Эти димеры хотя бы частично сохраняются и в растворах<sup>35</sup>. Поэтому для  $\text{Ph}_3\text{Al}$ , по-видимому, можно ожидать искажения плоского скелета молекулы и, вероятно, перехода к симметрии  $C_{3v}$  или  $C_3$ . Как видно из табл. 2, правила отбора в колебательных спектрах молекул с симметрией  $D_{3h}$  и  $D_3$  указывают на запрет симметричных М-чувствительных колебаний ( $A_1'$  или  $A_1$ ) в ИКС и их активность и сильную поляризацию в СКР. Вырожденные колебания ( $E'$  или  $E$ ) активны в ИКС и СКР и деполаризованы. При искажении плоского скелета, т. е. при переходе к симметрии  $C_{3v}$  запрет на симметричные колебания снимается и колебания класса  $A_1$  должны проявляться в ИКС.

Впервые ИКС  $\text{Ph}_3\text{B}$  был сообщен Шарпом и Шеппардом<sup>36</sup>, а  $\text{Ph}_3\text{Al}$  — в работах Коста с сотр.<sup>37, 38</sup>, однако без детального обсуждения наблюдаемых частот и отнесения. В работах Шурвела измерены ИКС кристаллических образцов  $\text{Ph}_3\text{B}$ <sup>39, 40</sup> и  $\text{Ph}_3\text{Al}$ <sup>41</sup> и проведено отнесение наблюдаемых полос в терминах монозамещенного бензола (локальная симметрия  $C_{2v}$ ).

В работах Родионова и др.<sup>31, 42, 43</sup> изучены ИКС трифенильных производных бора, алюминия, галлия и индия от 200 до 3200  $\text{см}^{-1}$  в различных агрегатных состояниях. Для интерпретации спектров были получены образцы, обогащенные изотопами  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $\text{D}$  и проведен расчет нормальных колебаний для моделей  $\text{Ph}-\text{M}$  и  $\text{C}_6\text{D}_5-\text{M}$ .

Позже этими же авторами получен СКР<sup>44</sup>  $\text{Ph}_3\text{B}$  и проведен расчет плоских колебаний рассматриваемых в этом параграфе молекул классов  $E'$ ,  $A_1'$  и  $A_2'$ <sup>12, 44</sup>, что позволило провести полную интерпретацию колебательного спектра и однозначно показать плоское строение центрального узла  $\text{BC}_3$ .

В табл. 7 приведены экспериментальные и расчетные частоты М-чувствительных колебаний молекул  $\text{Ph}_3\text{M}$ , где  $\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ .

ТАБЛИЦА 7

Экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах  $\text{Ph}_3\text{M}$ , где  $\text{M} = ^{10}\text{B}, ^{11}\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}^{12, 44}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Обознач. колеб. по <sup>8</sup>	Симметрия колебания ( $D_{3h}$ )	$\text{Ph}_3\text{B}$			$\text{Ph}_3\text{Al}$		$\text{Ph}_3\text{Ga}$		$\text{Ph}_3\text{In}$	
		ИКС	СКР	Расчет ( $D_{3h}$ )	ИКС	Расчет ( $D_{3h}$ )	ИКС	Расчет ( $D_{3h}$ )	ИКС	Расчет ( $D_{3h}$ )
$q$	$E'$	$^{10}\text{B}$ 1248 $^{11}\text{B}$ 1235	1240 ср. (д)	1269 1250	1085	1075	1080	1069	1070	1065
	$A_1'$	—	1145 с. (п)	1160	—	1105	—	1072	—	1070
$r$	$E'$	$^{10}\text{B}$ 895 $^{11}\text{B}$ 880	—	910 895	—	—	—	690	673	685
	$A_1'$	—	690 с. (п)	700	670	710 703	665	700	—	702
$t$	$E'$	$^{10}\text{B}$ 650 $^{11}\text{B}$ 635	—	630 625	—	—	—	335	270	260
	$A_1'$	—	255 ср. (п)	250	—	230	215	215	—	210
$u$	$E'$	$^{10}\text{B}$ 408 $^{11}\text{B}$ 400	—	425	332	310	—	250	248	240
	$A_2'$	—	—	300	—	220	225	207	195	185
$y$	$E'', A_1''$	—	—	—	460	—	440 445 453	—	446	—

## 2. Соединения типа $\text{Ph}_2\text{MX}$

Непосредственных измерений структуры такого типа соединений нами в литературе не найдено. Известно, что  $\text{Ph}_2\text{BCl}$  и  $\text{Ph}_2\text{BBg}$  мономерны и им приписывают симметрию  $C_{2v}$  или  $C_2$  с плоским центральным узлом и кольцами в той или иной степени, вывернутыми из этой плоскости. В случае структуры  $C_2$  все колебания активны в ИКС. Аналогичные соединения Al и Ga димеризованы с мостиками  $\text{M}-\text{X} \dots \text{M}$ <sup>45</sup>, что приводит к искажению плоскости центрального узла  $\text{C}_2\text{MX}$ . ИКС соединений типа  $\text{Ph}_2\text{MX}$  исследованы далеко неполно. Беллами с сотр. измерил ИКС ряда соединений, содержащих группу  $\text{Ph}_2\text{V}$  и отнес к  $\nu_{\text{Ph}-\text{V}}$  сильное поглощение в области  $1250-1280 \text{ см}^{-1}$ <sup>46, 47</sup>. Однако достаточно полные спектры и их интерпретация опубликованы в самое последнее время. Наам с сотр.<sup>48</sup> измерил ИКС серии соединений  $\text{Ph}_2\text{BX}$ , где  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  и  $\text{I}$ , и на основании сопоставления этих спектров между собой и с литературными данными<sup>49</sup> провел отнесение основных полос. В работе<sup>12</sup> измерены ИКС от 200 до  $2000 \text{ см}^{-1}$  ряда соединений  $\text{Ph}_2\text{MX}$  ( $\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ), а их интерпретация проведена с помощью расчета частот и форм плоских колебаний модели с симметрией  $C_{2v}$ . Анализ экспериментальных и расчетных данных показал сильное взаимодействие колебаний групп  $\text{Ph}-\text{M}$  и  $\text{M}-\text{X}$  между собой. Особенно велико смешивание колебаний  $r$  и  $\nu_{\text{B}-\text{X}}$  в спектре  $\text{Ph}_2\text{BX}$ ,  $t$  и  $\nu_{\text{Al}-\text{X}}$  в спектре  $\text{Ph}_2\text{AlX}$ ;  $t$ ,  $u$ ,  $\nu_{\text{Ga}-\text{X}}$  в спектре  $\text{Ph}_2\text{GaX}$ . Дополнительные трудности при интерпретации соединений галлия и алюминия вносит их димеризация<sup>45</sup>.

Дикон и Грин<sup>50</sup> изучили ИКС  $\text{Ph}_2\text{TiBr}$  в области  $200-3650 \text{ см}^{-1}$ , а Сривастава с сотр.<sup>51</sup> расширил это исследование на ряд соединений  $\text{Ph}_2\text{TiX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{CN}, \text{CNO}, \text{NCS}, \text{N}_3, \text{NO}_2$  и др.). Различие в отнесении этих двух групп авторов касается в основном двух ИК-полос. В работе<sup>50</sup> к  $q$ -колебанию относят слабую полосу около  $1063 \text{ см}^{-1}$ , а к  $u$ -колебанию около  $230 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в<sup>51</sup> к  $q$ -колебанию относят интенсивную полосу  $1020 \text{ см}^{-1}$ , а полосу  $230 \text{ см}^{-1}$  интерпретируют как вторую компоненту  $u$ -колебания.

Экспериментальные и рассчитанные частоты  $\text{M}$ -чувствительных колебаний соединений общей формулы  $\text{Ph}_2\text{MX}$  собраны в табл. 8.

## 3. Соединения типа $\text{PhMX}_2$

Электронографически показано плоское строение молекулы  $\text{PhBCl}_2$ <sup>52</sup>, что, по-видимому, справедливо и для  $\text{Bg}$ - и  $\text{I}$ -производных. В таком случае они обладают симметрией  $C_{2v}$ , и в ИКС должны наблюдаться все колебания кроме  $A_2$ .

Соединения  $\text{PhAlX}_2$  и  $\text{PhGaX}_2$  ассоциированы в циклические димеры с мостиковыми связями  $\text{M}-\text{X}-\text{M}$ , что должно приводить к искажению геометрии отдельной молекулы и изменениям в колебательных спектрах<sup>45</sup>.

Наиболее подробно изучены колебательные спектры производных бора. Так Бутчер с сотр.<sup>53</sup> измерили ИКС  $\text{PhBCl}_2$  и  $\text{PhBBg}_2$  в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  и провели отнесение основных полос. К валентным колебаниям  $\text{Ph}-\text{B}$  отнесена интенсивная полоса  $1215-1236 \text{ см}^{-1}$ , а к симметричным и антисимметричным колебаниям группы  $\text{BX}_2$  полосы в области  $850-960 \text{ см}^{-1}$ .

Гринвуд и Райт<sup>54</sup> дополнили эти исследования, изучив ИКС  $\text{PhBF}_2$ . Они отметили заметное повышение валентных колебаний  $\text{Ph}-\text{B}$  ( $1292, 1300 \text{ см}^{-1}$ ), а колебания группы  $\text{BF}_2$  нашли в области  $1340-1380 \text{ см}^{-1}$ . Факт повышения  $\nu_{\text{Ph}-\text{B}}$  объяснен частичной двоевязанностью связи

ТАБЛИЦА 8

Экспериментальные (ИКС) и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний соединений типа  $\text{Ph}_2\text{MX}$ , где  $\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Обозначение колебания по <sup>5</sup>	Симметрия колеб. ( $C_{2v}$ )	$\text{Ph}_2\text{BF}$	$\text{Ph}_2\text{BCl}$ по <sup>12</sup>		$\text{Ph}_2\text{BBr}$ по <sup>12</sup>		$\text{Ph}_2\text{BI}$	$\text{Ph}_2\text{AlCl}$ по <sup>12</sup>		$\text{Ph}_2\text{AlBr}$ по <sup>12</sup>		$\text{Ph}_2\text{GaCl}$ по <sup>12</sup>		$\text{Ph}_2\text{GaBr}$ по <sup>12</sup>		$\text{Ph}_2\text{TlCl}$	$\text{Ph}_2\text{TlBr}$
		ИКС <sup>48</sup>	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС <sup>48</sup>	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС <sup>52</sup>	ИКС <sup>53</sup>
$q$	$\text{B}_1$	1375 ср.	1250 с.	1285	1260 с.	1280	1260 с.	1095 с.	1090	1095 с.	1085	1090 с.	1072	1090 с.	1072	1015	1063
	$\text{A}_1$	1338 ср.	1185 с.	1168	1167 с.	1165	1166 с.	1085 с.	1080	1085 с.	1075	1070 с.	1069	1070 с.	1069		
$r$	$\text{B}_1$		896 ср.	915	892 ср.	910	887 ср.	675 с.	715	675 с.	715	675 с.	700	670 с.	700		668
	$\text{A}_1$		663 ср.	685		675			700		700		690		690		
$t$	$\text{B}_1$	671 сл.	630 ср.	635	647 с.	630	633 ср.	490 с.	505	450 с.	500	335 ср.	360	320 ср.	355	255	253
	$\text{A}_1$	582 сл.	580 ср.		580 с.		571 ср.		260		230	255 сл.	250	245 сл.	220	240	
$u$	$\text{B}_1$		308 сл.	308		300			250		245	230 сл.	220	210 сл.	220		231
				300					230		210		205		195		
$y$	$\text{B}_2$		600					450 с.		455 с.		453 с.		445 с.		452	450
			545							445 с.		448 с.				438	
$\nu_{\text{MX}}$	$\text{A}_1$	1348	910 с.	905	837 с.		811 с.	490 с.	480	450 с.	460	335 ср.	340	295 ср.	310		

Ph—В благодаря делокализации  $\pi$ -электронов кольца и Р-несвязывающего электрона фтора через вакантную  $p$ -орбиту атома бора. Локарт<sup>55, 56</sup> измерил ИКС и СКР в широкой области (20—1650  $\text{см}^{-1}$ )  $\text{PhB}^{35}\text{Cl}_2$ ,  $\text{PhB}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ ,  $\text{PhBBr}_2$  и  $\text{PhBBrCl}$  и провел полное отнесение наблюдаемых полос. Различие в отнесении полос в спектре  $\text{PhBCl}_2$  и  $\text{PhBBr}_2$ <sup>53</sup> и<sup>56</sup> в основном касается положения полосы  $\nu_s \text{BX}_2$ .

В работе<sup>48</sup> изучены ИКС (250—4000  $\text{см}^{-1}$ ) серии соединений  $\text{PhBX}_2$ , где  $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и  $\text{I}$ , а в<sup>57</sup> дан ИКС  $\text{Ph/TiX}_2$ .

Родионов и сотр.<sup>58</sup> экспериментально (ИКС) и теоретически (расчет частот и форм нормальных колебаний) исследовали ряд соединений типа  $\text{PhMX}_2$  (где  $\text{M}=\text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ). Анализ полученных данных позволил авторам уточнить отнесение полос в спектрах производных бора и проследить ход частот и изменение форм М-чувствительных колебаний при замене М и X.

На основании расчета плоских и тетраэдрических конформаций производных галлия и алюминия и сопоставления ИКС этих соединений с имеющимися в литературе<sup>59–64</sup> ИКС и СКР димеров  $(\text{AlX}_3)_2$  и  $(\text{GaX}_3)_2$ <sup>59–64</sup> авторами работы<sup>58</sup> обсуждены некоторые вопросы строения соединений и их димеров.

В табл. 9 приведены экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний ряда соединений типа  $\text{PhMX}_2$ .

#### VI. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Исследованию колебательных спектров соединений типа  $\text{Ph}_{4-n}\text{MX}_n$  (где  $\text{M}=\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ;  $n=0, 1, 2, 3, 4$ ) посвящено большое число работ, однако и здесь существуют противоречия в интерпретации, а многие работы не включают длинноволновую часть спектра, приобретающую особое значение для тяжелых элементов.

##### 1. Соединения типа $\text{Ph}_4\text{M}$

Рентгеноструктурные исследования показали, что в кристаллическом состоянии  $\text{Ph}_4\text{C}$ <sup>65</sup>,  $\text{Ph}_4\text{Si}$ <sup>66</sup>,  $\text{Ph}_4\text{Ge}$ <sup>67</sup> и  $\text{Ph}_4\text{Sn}$ <sup>68</sup> имеют тетраэдрическое строение центрального узла  $\text{C}_4\text{M}$  (симметрия  $T_d$ ) со снижением общей симметрии молекул до  $S_4$  при учете расположения Ph-групп.

В колебательных спектрах такое снижение симметрии от  $T_d$  к  $S_4$  должно, в первую очередь, проявиться в снятии запрета на симметричные колебания класса  $A_1$  в ИКС.

Однако большинство работ по колебательным спектрам соединений  $\text{Ph}_4\text{M}$  посвящено изучению отдельных областей спектра<sup>69–74</sup>, а интерпретация наблюдаемых в ИКС и СКР полос проведена путем сравнения со спектрами алифатических соединений этих элементов<sup>75</sup> или галоидобензолов, т. е. в приближении монозамещенного бензола с локальной симметрией  $C_{2v}$  без учета колебаний центрального узла молекулы и взаимодействия различных фенильных групп<sup>76</sup>.

В более поздних работах Смитса<sup>77, 78</sup>, Поллера с сотр.<sup>79, 80</sup> и других авторов<sup>81–83</sup> колебательные спектры  $\text{Ph}_4\text{M}$  рассмотрены с точки зрения общей симметрии молекулы и возможности расщепления М-чувствительных колебаний. В работе<sup>84</sup> рассчитаны частоты и формы плоских колебаний для фрагмента  $\text{Ph}_2\text{M}$  с углом  $\text{CMC}$ , равным  $109^\circ$ , и  $\text{M}=\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ , в основном подтвердившие отнесения М-чувствительных колебаний в<sup>78–83</sup> и показавшие необходимость учета полной симметрии молекул.

В табл. 10 приведены экспериментальные частоты М-чувствительных колебаний для молекул  $\text{Ph}_4\text{M}$  и рассчитанные для фрагмента  $\text{Ph}_2\text{M}$ .

ТАБЛИЦА 9

Экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний соединений типа  $\text{PhMX}_2$ , где  $\text{M} = \text{B, Al, Ga}$ ;  $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Обозначение колебания по <sup>5</sup>	Симметрия колебания $C_{2v}$	PhBF <sub>2</sub>	PhBCl <sub>2</sub> по <sup>58</sup>		PhBBr <sub>2</sub> по <sup>58</sup>		PhBI <sub>2</sub>	PhAlCl <sub>2</sub> по <sup>58</sup>		PhAlBr <sub>2</sub> по <sup>58</sup>		PhGaCl <sub>2</sub> по <sup>58</sup>		PhGaBr <sub>2</sub> по <sup>58</sup>	
		ИКС по <sup>54</sup>	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС по <sup>48</sup>	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет
<i>q</i>	A <sub>1</sub>	1292	1225	1210	1220	1205	1208	1095	1080	1090	1080	1090	1073	1085	1073
<i>r</i>	A <sub>1</sub>	—	895	880	880	865	—	675	700	670	700	674	690	670	690
<i>t</i>	A <sub>1</sub>	559	632 380	650 355	622	635	585	475 350	482 (460)* 295 (360)	405	432 (405) 220	390	397 (392)	315 300	320(312)
<i>u</i>	B <sub>1</sub>	—	330	320	255	270	—	255	260	210	185	228	270	240	210
<i>y</i>	B <sub>2</sub>	643	550 475	542 490	525 450	525 472	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\nu_{\text{M-X}}$	B <sub>1</sub>	1382	915	905	850	827	717	475	495 (465)	405	422 (395)	390	400 (380)	315 300	335 (315)
	A <sub>1</sub>	1344	632 380	650 355	622 270	635 240	691	475 350	482 (460) 295 (360)	405	432 (405) 220	390 315	397 (392) 290 (300)	315 300 250	320 218(237)

\* В скобках даны частоты, рассчитанные для модели с тетраэдрическими углами CMX.

\*\* Из расчета два колебания имеют вклад  $t_{A_1} + \nu_{M-X}^{A_1}$ .

ТАБЛИЦА 10

Экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах  $\text{Ph}_2\text{M}$ , где  $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Обозначения колебания	Симметрия колебаний ( $S_4$ )	$\text{Ph}_2\text{C}$		$\text{Ph}_2\text{Si}$		$\text{Ph}_2\text{Ge}$		$\text{Ph}_2\text{Sn}$		$\text{Ph}_2\text{Pb}$	
		Эксперим. по <sup>87</sup>	Расчет* по <sup>81</sup>	Экспер. по <sup>78</sup>	Расчет* по <sup>84</sup>	Экспер. по <sup>81</sup>	Расчет* по <sup>81</sup>	Экспер. по 78,82	Расчет* по <sup>84</sup>	Экспер. по 82,83	Расчет* по <sup>84</sup>
$q$	E	1260	1220	1108	1105	1033	1086	1075	1085	1060	1080
	A	1190	1205	1100	1085	1030	1070	1062	1069	1063	1065
$r$	E	—	860	710	716	675	690	682	688	668	683
	A	—	820	700	700	655	673	—	671	645	665
$t$	E	635	590	435	425	332	305	268	260	225	226
	A	240	253	235	228	222	217	214	210	200	193
$u$	E	332	350	261	228	232	319	225	275	181	240
	B	292	180	223	215	214	204	—	195	—	187
$y$	E	527	—	520	—	480	—	460	—	450	—
	B	492	—	510	—	465	—	448	—	440	—
$x$	E	200	—	185	—	187	—	193	—	147	—
	B	—	—	170	—	168	—	152	—	—	—

\* Расчет проведен для модели  $\text{Ph}_2\text{M}$  с углом  $\alpha = [109]^\circ$

## 2. Соединения типа $\text{Ph}_3\text{MX}$

Относительно строения соединений типа  $\text{Ph}_3\text{MX}$  прямых экспериментальных данных нами в литературе не найдено. Наиболее вероятно, что центральный узел имеет тетраэдрическое строение с симметрией молекулы  $\text{C}_{3v}$  или  $\text{C}_3$ . В этом случае обе компоненты М-чувствительных колебаний (А и Е) должны быть активны в ИКС и СКР. Различия в спектрах при переходе от симметрии  $\text{C}_{3v}$  к  $\text{C}_3$ , по-видимому, не велики.

Ряд авторов исследовали колебательные спектры  $\text{Ph}_3\text{MX}$ , где  $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{D}, \text{Cl}, \text{Br}$  и т. п., однако, как и в случае молекул типа  $\text{Ph}_4\text{M}$ , в большинстве работ рассмотрены лишь отдельные участки спектра, а отнесения проведены по аналогии с монозамещенными бензолами ( $\text{C}_{2v}$ -симметрия).

В работах<sup>69, 85-87</sup> измерены ИКС ряда соединений, содержащих  $\text{Ph}_3\text{C}$ -группу, и к валентным колебаниям  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$  отнесены две полосы 1185 и 1280  $\text{см}^{-1}$ , причем отмечена малая зависимость этих колебаний от заместителя X. Вестон с сотр.<sup>88</sup> на основании изотопного сдвига  $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$  отнесли к валентному колебанию лишь одну полосу около 1192  $\text{см}^{-1}$  (в ИКС  $\text{Ph}_3\text{CH}$ ), 1202  $\text{см}^{-1}$  (в ИКС  $\text{Ph}_3\text{CON}$ ) и 1211  $\text{см}^{-1}$  (в ИКС  $\text{Ph}_3\text{CCl}$ ).

В спектрах  $\text{Ph}_3\text{SiX}$  (где  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ ) Кригсман и Шовтка<sup>71</sup> относят к  $\nu_{\text{Ph-Si}}$  полосы 490—515  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$ ), а Смис 420—445  $\text{см}^{-1}$  ( $t_{\text{E}}$ ) и 330  $\text{см}^{-1}$  ( $t_{\text{A}}$ )<sup>72</sup>.

Позже этот же автор<sup>77</sup> подробно изучил ИКС и СКР  $\text{Ph}_3\text{SiX}$  и Si-чувствительные колебания, приведенные в табл. 11. взяты из этой работы. ИКС соединений типа  $\text{PhGeX}$  в области 200—2500  $\text{см}^{-1}$  сообщены Кроссом<sup>89</sup> и Макхейем<sup>90</sup>, а Дуриг с сотр.<sup>91</sup> расширили ИК-область до 33  $\text{см}^{-1}$  и изучили СКР, на основании чего провели отнесение Ge-чувствительных полос (А и Е — компонент).

Колебательные спектры  $\text{Ph}_3\text{SnX}$  изучены рядом авторов<sup>70, 73-75, 79-83, 85-92</sup>. Кригсманн измерил ИКС и СКР  $\text{Ph}_3\text{SnX}$  (где  $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}$ ,

ТАБЛИЦА II

Экспериментальные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах  $\text{Ph}_3\text{MCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{MCl}_2$ , где  $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Обозначение колебания по <sup>9</sup>	Симметрия колебания $\text{C}_{3v}$	$\text{Ph}_3\text{MCl}$					Симметрия колебания ( $\text{C}_{2v}$ )	$\text{Ph}_2\text{MCl}_2$			
		C по <sup>88</sup>	Si по <sup>77</sup>	Ge по <sup>91</sup>	Sn по <sup>79</sup>	Pb по <sup>83</sup>		Si по <sup>77</sup>	Ge по <sup>90</sup>	Sn по <sup>89</sup>	Pb по <sup>83</sup>
$q$	E	1210	1117	1094	—	1058	$\text{B}_1$	1120	1095	—	1052
	$\text{A}_1$		1102				$\text{A}_1$	1102	1088	—	
$r$	E	845	716	678	—	687	$\text{B}_1$	717	680	—	652
	$\text{A}_1$	818	700	665	—	—	$\text{A}_1$	697	671	—	
$t$	E	635	434	329	270	235, 225	$\text{B}_1$	444	332	275	236
	$\text{A}_1$	(263)	306	273	240	200	$\text{A}_1$	318	270	230	195
$u$	E	311	250	250	217	175	$\text{B}_1$	283	—	—	167
	$\text{A}_1$		240	232	210		$\text{A}_1$	245	270	—	—
$y$	E	503	504	469	450	448	$\text{B}_2$	480	453	—	—
	$\text{A}_1$			460	442	441 438			420	444	445
$\nu_{\text{M-X}}$	$\text{A}_1$	746	552	375	335	290	$\text{B}_1$	576	358	365	—
		735					$\text{A}_1$	548		356	

I) <sup>75, 93, 94</sup>. Харащ <sup>95</sup> обсудил спектры ряда ароматических оловоорганических соединений и расширил измерения до  $200 \text{ см}^{-1}$ .

Поллер провел детальное изучение спектров  $\text{Ph}_{4-n}\text{SnX}_n$  (где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 1, 2, 3, 4$ ) <sup>79</sup>, и его отнесение подтверждено в работах других авторов <sup>80, 92, 96</sup>.

Кларк с сотр. <sup>83</sup> изучили ИКС и СКР  $\text{Ph}_3\text{PbX}$  (где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и провели отнесение наблюдаемых полос. На основании смещения некоторых Pb-чувствительных полос в разных агрегатных состояниях авторы отмечают мономерность этих соединений в бензольных растворах и ассоциацию в кристаллах.

### 3. Соединения типа $\text{Ph}_2\text{MX}_2$

Относительно строения такого типа соединений экспериментальных данных почти нет.

Кайдель <sup>85</sup> предлагает для  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  симметрию  $\text{C}_2$ . В этом случае М-чувствительные колебания должны расщепляться на А и В компоненты, активные в ИКС и СКР. Для  $\text{Ph}_2\text{PbCl}_2$  описана более сложная кристаллическая структура, состоящая из плоских ячеек  $\text{Cl}_2\text{PbCl}_2$ , содержащих эквивалентные Pb—Cl-связи с фенильными группами, нормальными к оси цикла, и со связями, приблизительно перпендикулярными к плоскости цикла <sup>87</sup>.

Экспериментально изучены <sup>78, 97</sup> колебательные спектры  $\text{Ph}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiX}_2$ , где  $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$  <sup>71, 72, 77, 78, 90</sup>;  $\text{Ph}_2\text{GeX}_2$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  <sup>80</sup>;  $\text{Ph}_2\text{SnX}_2$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  <sup>73, 80, 90</sup>;  $\text{Ph}_2\text{PbX}_2$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  <sup>84</sup>.

М-чувствительные колебания для этих соединений приведены в табл. 11.

### 4. Соединения типа $\text{PhMX}_3$

Электронографически показано, что молекулы  $\text{PhMX}_3$  имеют тетраэдрический остов  $\text{CMX}_3$ , и им приписывают симметрию  $\text{C}_{3v}$  <sup>23</sup>. Расчет форм нормальных колебаний для молекул типа  $\text{PhMX}_2$ , где М — элемент IIIБ группы, показал, что М-чувствительные колебания нехарактеристичны

по форме для отдельной группы, а включают в той или иной степени движение всех атомов центрального узла<sup>58</sup>. Однако, при анализе колебательных спектров  $\text{PhMX}_3$  большинство авторов рассматривают отдельно колебания групп  $\text{Ph}-\text{M}$  (симметрия  $C_{2v}$ ) и  $\text{MX}_3$  (симметрия  $C_{3v}$ ), наблюдая нерасщепленные колебания  $q, r, t, u, x$  — монозамещенного бензола и симметричные и вырожденные колебания групп  $\text{MX}_3$ .

Колебательные спектры  $\text{PhCH}_3$ , его дейтерированных аналогов и  $\text{PhCCl}_3$  детально изучены рядом авторов<sup>98-100</sup>, и на основании анализа экспериментальных ИКС и СКР и расчетных данных проведена их полная интерпретация.

В работе<sup>71</sup> изучены ИКС и СКР  $\text{PhSiX}_3$ , где  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{H}$ . Смиршил расширил исследование ИКС этих соединений сначала до  $250 \text{ см}^{-1}$ <sup>72, 77</sup>, а позже до  $50 \text{ см}^{-1}$ <sup>73</sup>.

ТАБЛИЦА 12

Экспериментальные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах  $\text{PhMCl}_3$ , где  $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Обозначение колебания по <sup>5</sup>	$\text{PhCCl}_3$ <sup>98</sup>		$\text{PhSiCl}_3$		$\text{PhGeCl}_3$		$\text{PhSnCl}_3$		$\text{PhPbCl}_3$
	ИКС	СКР	ИКС по <sup>78</sup>	СКР по <sup>101</sup>	ИКС по <sup>78</sup>	СКР по <sup>101</sup>	ИКС по <sup>78</sup>	СКР по <sup>101</sup>	ИКС по <sup>83</sup>
$q$	1188	1184	1118	1122	1088	1085	1067	1067	1052
$r$	627	630	714	719	674	677	662	660	652
$t$	308	307	346		290		250		240
$u$		246	284	248	255	214	218	184	170
$y$	507	506	460		454		439		445
$\nu_{\text{M}-\text{XE}}$	790	788	584		429		377		—
$\nu_{\text{M}-\text{XA}}$				518		407		363	—

Друг с сотр.<sup>101</sup> дополнил эти исследования спектрами КР  $\text{PhSiCl}_3$ . Эти же авторы<sup>78, 101</sup>, а также Якоубкова<sup>102</sup> подробно изучили колебательные спектры  $\text{PhGeCl}_3$ , а в работе<sup>103</sup> получены и детально проанализированы ИКС и СКР  $\text{PhGeCl}_3$ . ИКС  $\text{PhSnCl}_3$  исследованы до  $400 \text{ см}^{-1}$  в работах<sup>70, 73</sup>, а затем расширены до  $50 \text{ см}^{-1}$ <sup>78</sup> и дополнены СКР<sup>101</sup>.

В табл. 12 приведены полосы, отнесенные к М-чувствительным колебаниям.

## VII. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ VB ГРУППЫ

Для производных элементов VB группы в трехвалентном состоянии характерно пирамидальное строение. Величина угла между связями у вершины пирамиды зависит от природы радикала и элемента. В случае ароматических производных угол СМС снижается: от  $116^\circ + 2^\circ$  у  $\text{Ph}_3\text{N}$ <sup>104</sup>, до  $103^\circ$  у  $\text{Ph}_3\text{P}$ <sup>105</sup> и  $96^\circ$  у  $\text{Ph}_3\text{As}$ <sup>106</sup>; что связывают с различной степенью сопряжения. Общая симметрия молекул такого типа зависит от строения присоединенных радикалов.

### 1. Соединения типа $\text{Ph}_3\text{M}$

Как указано выше, молекулы такого типа пирамидальны и при одинаковых фенильных радикалах должны иметь для центрального узла  $\text{MC}_3$  симметрию  $C_{3v}$ . Однако, как показано в<sup>104, 105</sup>, общая симметрия таких молекул снижается до  $C_3$  из-за поворота плоскостей колец.

Такая симметрия молекул должна приводить к активности колебаний классов А и Е, к которым относятся все М-чувствительные колебания, как в ИКС, так и в СКР, причем в СКР колебания класса А поляризованы.

Несмотря на весьма широкое использование в химии красителей и фотохимических работах ароматических производных азота, колебательные спектры даже простейшего  $\text{Ph}_3\text{N}$  изучены очень неполно. Как правило, в спектрах ароматических третичных аминов дано положение лишь отдельных полос.

Так, Беллами<sup>107</sup>, Ритчел<sup>108</sup> и Катрицкий<sup>109</sup> на основании анализа ИКС большого числа третичных ароматических аминов отнесли к валентным колебаниям  $\nu_{\text{Ph-N}}$  интенсивные полосы в области  $1210\text{--}1340\text{ см}^{-1}$ , причем отмечено, что положение полос зависит от электроноакцепторных свойств заместителей в кольце.

Колтуп в ИКС  $\text{Ph}_3\text{N}$  относит к  $\nu_{\text{Ph-N}}$  полосу средней интенсивности около  $1275\text{ см}^{-1}$ <sup>110</sup>.

Поскольку для молекулы  $\text{Ph}_3\text{N}$  необходимо учитывать возможность расщепления М-чувствительных колебаний, то найденная этими авторами ИК-полоса, по-видимому, может быть отнесена к Е-компоненте  $q$ -колебания. Однако  $q_{\Delta}$ -компонента нигде не наблюдалась, хотя при симметрии  $\text{C}_{3v}$  или  $\text{C}_3$  она должна быть активна в ИКС.

Проведенные автором исследования ИКС и СКР с поляризацией, а также расчет колебаний А и Е классов для  $\text{Ph}_3\text{N}$  позволили к  $q_{\text{E}}$  и  $q_{\Delta}$  колебаниям отнести соответственно интенсивную в ИКС и деполаризованную в СКР полосу около  $1280\text{ см}^{-1}$  и слабую в ИКС и интенсивную и сильно поляризованную в СКР линию около  $1175\text{ см}^{-1}$ <sup>44</sup>. Эти данные указывают на малое отклонение центральных связей  $\text{Ph-N}$  от плоскости и о возможности рассмотрения для молекулы  $\text{Ph}_3\text{N}$  симметрии  $D_3$ .

ТАБЛИЦА 13

Экспериментальные и расчетные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах  $\text{Ph}_3\text{M}$ , где  $\text{M} = \text{N, P, As, Sb, Bi}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Обозначения колебаний по <sup>5</sup>	Симметрия колебания ( $\text{C}_3$ )	$\text{Ph}_3\text{N}$ по <sup>44</sup>			$\text{Ph}_3\text{P}$ по <sup>111</sup>			$\text{Ph}_3\text{As}$ по <sup>111</sup>		$\text{Ph}_3\text{Sb}$ по <sup>111</sup>		$\text{Ph}_3\text{Bi}$ по <sup>111</sup>	
		Эксперим.		Расчет ( $D_{3h}$ )	Эксперим.			ИКС	СКР	ИКС	СКР	ИКС	СКР
		ИКС	СКР		ИКС	СКР							
$q$	Е	1280	1280	1265	1090			1075		1065		1061	
	А		ср. (д) 1175 с. (п)	1175	ср. 1104 с. (п)	1098 с. (п)		ср. 1082 с. сл.	1086 ср. (п)	ср. 1068 ср. (п)		ср. 1055 ср.	1060 сл.
$r$	Е	890		890	690 с.	703 ср.	668 ср.			655 сл.		645 сл.	650 с.
	А		717 с. (п)	720		684 ср.		670 с. (п)		657 с. (п)			
$t$	Е	620		630	420 ср.	412 ср.	310 ср.	317 ср.	276 ср.	276 сл.	225 с.	223 ср.	
	А		290 ср. (п)	253	255 ср.	253 с. (п)	242 сл.	241 с. (п)		224 ср. (п)	216 ср.	210 с.	
$u$	Е	435 сл.	417 ср. (д)	465	270 сл.	274 сл.	233 сл.						
	А	325 сл.	335 ср. (д)	365	214 сл.	215 сл.	192 ср.	197 с.	255 с.	259 сл.	235 ср.	236 199	200
$y$	Е, А	515 503			513 с. 500 с. 490 с.	502 ср.		473 ср. 468 с.		462 ср. 450 с. 446 ср.	460 сл.	450 с. 435 ср.	
	Е, А	242	250		196 186	202 191	192 ср. 184 сл.	197 с.	179 160	178 168	166 146	166	

В последние годы появился ряд работ, посвященных колебательным спектрам трифенильных соединений фосфора <sup>76, 95, 105, 111–123</sup>, мышьяка <sup>76, 95, 111, 117, 119, 123–127</sup>, сурьмы <sup>76, 95, 111, 123, 128</sup> и висмута <sup>76, 95, 111</sup>. Однако несмотря на достаточно большое число работ и наличие данных не только ИКС, но и СКР с поляризацией, отнесение наблюдаемых полос к определенным колебаниям, как правило, проведено в приближении монозамещенного бензола.

Лишь в последних работах Грина с сотр. <sup>118, 125, 126</sup> обсуждены возможные расщепления М-чувствительных колебаний.

В табл. 13 приведены М-чувствительные полосы.

Следует отметить, что в отличие от  $\text{Ph}_3\text{N}$ , в спектре которого А-компоненты М-чувствительных колебаний неактивны в ИКС (приближенная симметрия  $D_3$ ), в ИКС соединений  $\text{Ph}_3\text{M}$ , где  $\text{M}=\text{P}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Sb}$ , как правило, наблюдаются обе компоненты. Особенно отчетливо это прослеживается на компонентах *t*-колебаний.

## 2. Соединения типа $\text{Ph}_2\text{MX}$

Электронографически показано, что алифатические производные элементов VB группы типа  $(\text{CH}_3)_2\text{MX}$  обладают симметрией  $C_s$ .<sup>28</sup> Относительно строения ароматических производных делаются аналогичные выводы на основании данных поляризации в СКР. В случае симметрии  $C_s$  все колебания должны наблюдаться в ИКС и СКР и, следовательно, в ИКС должны наблюдаться обе компоненты М-чувствительных колебаний.

Беллами<sup>107</sup> и Катрицкий<sup>109</sup> к валентным колебаниям  $\text{Ph}-\text{N}$  в ИКС  $\text{Ph}_2\text{NH}$  и  $\text{Ph}_2\text{NCH}_3$  относят интенсивные полосы в области 1280—1350  $\text{см}^{-1}$ , повышающиеся до 1370  $\text{см}^{-1}$  в  $\text{Ph}_2\text{ND}$  в результате взаимодействия с деформационными колебаниями  $\text{N}-\text{D}$ .<sup>129</sup>

Принимая во внимание малое отклонение от плоскости центрального узла  $\text{C}_3\text{N}$  в случае  $\text{Ph}_3\text{N}$ , нами проведен расчет частот и форм колебаний плоской модели  $\text{Ph}_2\text{NCH}_3$  (симметрия  $C_{2v}$ ).<sup>130</sup>

На основании сопоставления ИКС  $\text{Ph}_3\text{N}$ ,  $\text{Ph}_2\text{NCH}_3$  и расчета колебаний этих молекул сделано отнесение основных полос.

В ряде работ изучены колебательные спектры  $\text{Ph}_2\text{PH}$ <sup>115, 131</sup>,  $\text{Ph}_2\text{AsH}$ <sup>131</sup>,  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ <sup>122, 132</sup>,  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{AsBr}$ <sup>127</sup>,  $\text{Ph}_2\text{AsCH}_3$ <sup>125, 129</sup>. Анализ ИКС и СКР для большинства этих соединений позволил выделить М-чувствительные колебания, приведенные в табл. 14.

## 3. Соединения типа $\text{PhMX}_2$

Электронографически показано, что  $\text{PhNH}_2$  в парах обладает симметрией  $C_s$ , и на этом основании в колебательных спектрах N-чувствительные колебания активны в ИКС и СКР.

Беллами<sup>107</sup> и Катрицкий<sup>109</sup> в ИКС большой серии первичных ароматических аминов отнесли к  $\nu_{\text{Ph}-\text{N}}$  полосе в области 1250—1340  $\text{см}^{-1}$ . Ритчел и Кюнкел<sup>133</sup> изучили ИКС 18 пара- и мета-замещенных диметиланилинов и отнесли к колебаниям  $\text{Ph}-\text{N}$  полосу 1340  $\text{см}^{-1}$ , а к  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_s \text{CH}_3-\text{N}$  полосы 1057 и 943  $\text{см}^{-1}$ . На основании изотопного сдвига  $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$  Цубой отнес в ИКС  $\text{Ph}^{15}\text{NH}_2$  к валентному колебанию группы  $\text{Ph}-\text{N}$  полосу 1276  $\text{см}^{-1}$ .<sup>134</sup>

В согласии с данными Эванса<sup>135</sup> эту полосу следует рассматривать как *q*-колебание. Остальные N-чувствительные колебания изучены значительно меньше. В ряде работ изучены ИКС и СКР  $\text{PhPH}_2$ <sup>121, 131</sup>,  $\text{PhAsH}_2$ <sup>131</sup>,  $\text{PhPCl}_2$ <sup>122, 132</sup>,  $\text{PhAsCl}_2$ <sup>127, 132</sup>,  $\text{PhAsBr}_2$ <sup>127</sup>,  $\text{PhAs}(\text{CH}_3)_2$ <sup>125, 126</sup>.

ТАБЛИЦА 14

Экспериментальные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах молекул  $\text{Ph}_2\text{MX}$  и  $\text{PhMX}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Обозначение колебания по <sup>5</sup>	Симметрия колебаний $C_s$	$\text{Ph}_2\text{NCH}_3$	$\text{Ph}_2\text{PCl}$		$\text{Ph}_2\text{AsCl}$		$\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$	$\text{PhPCl}_2$		$\text{PhAsCl}_2$	
		ИКС по <sup>130</sup>	ИКС по <sup>132</sup>	СКР по <sup>132</sup>	ИКС по <sup>127</sup>	СКР по <sup>127</sup>	ИКС по <sup>130</sup>	ИКС по <sup>132</sup>	СКР по <sup>132</sup>	ИКС по <sup>132</sup>	СКР по <sup>132</sup>
$q$	$A''$ $A'$	1282 с. 1250 с.	1096 с.	1099 с.л. (п)	1075	1082	1230 с.	1085 с.	1087 с.л. (п)	1076	1077
$r$	$A''$ $A'$	865 с. 785 ср.	700 с.	693 с.л. (п)	668	672	810 с.л.	699 с.	698 с.л. (п)	672	677
$t$	$A''$ $A'$	593 ср. 567 с.	404 с.	285 с.л. (п)	312 301	320 302	525 с.л.		290 ср. (п)	307	312
$u$	$A''$ $A'$					248 218	465 с.л.				254 227
$y$	$A''$	510 ср.	462 ср.		473 460	479 465	515 ср.	460 с.	460 ср. (л)	460	465
$\nu_{\text{M-X}}$	$A'$ ( $A'$ , $A''$ )	953 ср.	593 с. 462 ср.		372	372	1060 ср. 945 ср.	500 с. 460 с.	500 ср. (п) 460 ср. (л)	368 390	369 393

В табл. 14 приводятся колебания, отнесенные к  $\text{PhM}$  и  $\text{MX}_2$ -группам.

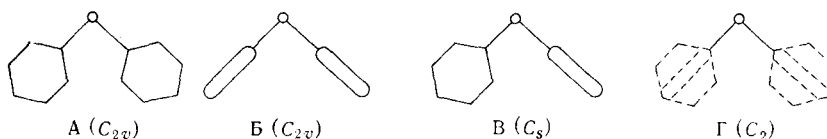
На основании анализа колебательных спектров сделан вывод, подтверждающий симметрию  $C_s$  для исследованных молекул<sup>121, 131, 132, 135</sup>. Для молекулы  $\text{PhNH}_2$  оценен барьер вращения вокруг связи  $\text{C-N}$  (3,54 ккал/моль) и барьер инверсии у атома азота (4,5 ккал/моль)<sup>135</sup>.

#### VIII. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ VIБ ГРУППЫ

Ароматические производные элементов VIБ группы в кристаллическом состоянии имеют изогнутое строение центрального узла  $\text{R-M-R}$  ( $\alpha < 180^\circ$ ), а плоскости фенильных колец повернуты относительно друг друга на угол  $\varphi$ . Величины этих углов зависят от центрального атома  $\text{M}$  и составляют для  $(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ :  $\alpha = 123^\circ \pm 2^\circ$ <sup>23</sup>;  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$ :  $\alpha = 109^\circ$ ;  $\varphi = 56^\circ$ <sup>138</sup>;  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}$ :  $\alpha = 106^\circ$ ;  $\varphi = 55^\circ$ <sup>139</sup>;  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}$ :  $\alpha = 101^\circ$ ;  $\varphi = 62^\circ$ <sup>140</sup>.

##### Соединения типа $\text{Ph}_2\text{M}$

При обсуждении колебательных спектров молекул такого типа рассматривают несколько конфигураций, отличающихся расположением фенильных колец друг относительно друга и относящихся к различным типам симметрии:



Как и в случае фенильных производных элементов других групп, некоторые авторы интерпретируют спектры рассматриваемых здесь соединений в приближении монозамещенного бензола без учета взаимодействия двух фенильных групп через атом  $M^{137}$ . Катон<sup>142</sup> и Грин<sup>142</sup> наиболее вероятной считают несимметричную конфигурацию В (симметрия  $C_s$ ) и интерпретируют колебательные спектры  $Ph_2O$  и  $Ph_2S$  с точки зрения наличия двух неэквивалентных, слабо между собой взаимодействующих колец: одно осуществляет перекрывание  $\pi$ -орбиталей кольца с атомами О или S, а другое кольцо нет. На этом основании каждому фенильному кольцу приписываются различные  $M$ -чувствительные колебания. Однако в других работах на основании сопоставления поляризуемости, дипольных моментов<sup>143</sup>, а также анализа ИКС, СКР и ЯМР спектров<sup>147</sup> авторы пришли к выводу о достаточно легкой подвижности колец в этих молекулах и, таким образом, вероятности для  $Ph_2M$  конфигураций В или Г с равноцепными кольцами. Проведенный нами расчет колебаний классов  $A_1$  и  $B_1$  для моделей А и Б молекул  $Ph_2O$  и  $Ph_2S^{136}$  позволяет интерпретировать полосы, относимые в<sup>142, 143</sup> к  $M$ -чувствительным колебаниям двух неэквивалентных колец как симметричные и антисимметричные компоненты этих колебаний. Хотя действительно показано, что для модели В вклад 1-го и 2-го колец в  $M$ -чувствительные колебания неравноценен.

Колебательные спектры фенильных соединений селена и теллура практически не изучены.

Фритц и Келлер<sup>144</sup> измерили ИКС в области  $250\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  ряда фенильных производных О, S, Se и Te, однако спектры даны почти без интерпретации. К валентным колебаниям  $Ph\text{--}Te$  авторы относят полосы около  $455\text{--}487\text{ см}^{-1}$ .

Маквини с сотр.<sup>145</sup> в ИКС и СКР  $Ph_2Te_2$  к асимметричным и симметричным валентным колебаниям  $Ph\text{--}Te$  отнесли полосы  $255\text{ см}^{-1}$  и  $202\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Проведенные нами расчеты частот и форм плоских нормальных колебаний молекул  $Ph_2Se$  и  $Ph_2Te^{18}$  с использованием экспериментальных спектров<sup>137</sup> и структурных данных<sup>139, 140</sup> позволяет отнести к Se- и Te-чувствительным колебаниям полосы, приведенные в табл. 15.

Анализ экспериментальных и расчетных данных по колебательным спектрам ароматических элементоорганических соединений позволяет сделать некоторые общие выводы.

1. Для получения из колебательных спектров достаточно полной информации о строении ароматических элементоорганических соединений, влиянии природы элемента, а также комплексобразования необходим учет общей симметрии молекул и возможности взаимодействия радикалов через атом элемента. Используемое в большинстве экспериментальных работ приближение монозамещенного бензола в случае поливалентных элементов недостаточно.

2. Расчет колебаний фенильных производных элементов I—VI групп позволил установить общую закономерность изменения силовых постоянных  $K_{Ph-M}$  в зависимости от положения элемента в Периодической системе (табл. 16).

Основное, наиболее существенное изменение  $K_{Ph-M}$  заключается в падении силовой постоянной внутри каждой группы при переходе от элемента II периода к элементам III, IV и т. д. периодов, причем наиболее резко  $K_{Ph-M}$  снижается при переходе от элементов II периода к III.

Анализ литературных данных по силовым постоянным  $K_{C-M}$  для метильных производных тех же элементов показывает качественно близкую картину<sup>137</sup>. Это позволяет заключить, что главным фактором, влияющим на величину  $K_{C-M}$ , является, по-видимому, эффективность перекрывания

ТАБЛИЦА 15

Экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах  $\text{Ph}_2\text{M}$ , где М = О, S, Se, Те (в  $\text{см}^{-1}$ )

Условное обозначение колебания по <sup>3</sup>	Симметрия колебаний ( $\text{C}_2$ )	$\text{Ph}_2\text{O}$			$\text{Ph}_2\text{S}$			$\text{Ph}_2\text{Se}$		$\text{Ph}_2\text{Te}$	
		ИКС по <sup>4</sup>	СКР по <sup>6</sup>	Расчет 120° по <sup>138</sup>	ИКС по <sup>7</sup>	СКР по <sup>7</sup>	Расчет 110° по <sup>136</sup>	ИКС по <sup>137</sup>	Расчет 105° по <sup>137</sup>	ИКС по <sup>137</sup>	Расчет 100° по <sup>136</sup>
<i>q</i>	В	1236 с.	1240 сл.	1238	1083 с.	1093 с.	1075	1064 ср.	1070	1063 сл.	1069
	А	1198 ср.	1200 ср. (п)	1205	1085 с.	1095 с. (п)	1097	1085 ср.	1085		1082
<i>r</i>	В	866 с.	868 сл.	850	688 с.	696 с.	690	665 с.	672	662 с.	670
	А	798 с.	800 ср. (п)	785	700 сл.	696 с. (п)	700	687 с.	685	685	685
<i>t</i>	В	563 сл.	568 ср.	550	412 сл.	412 сл.	402	318 ср.	305	255 с.	255
	А	314 сл.	315 ср. (п)	290	270 сл.	270 ср. (п)	280		266	202 сл.	208
<i>u</i>	В	498 с.	508 сл.	535	412 сл.	412 сл. (д)	403		230	274 сл.	266
	А	412 сл.	418 сл. (п)	422 290	214	213 ср. (д)	220		220		218
<i>x</i>	В									188 с. 146 сл.	
<i>y</i>	В	498 с. 480 с. 478 с.	485 сл.		519 с. 466 с.			479 с. 456 с.		460 с. 445 с.	

ТАБЛИЦА 16

Силовые постоянные  $K_{\text{Ph-M}}$  для  $\text{Ph}_2\text{M}$  (в ед.  $10^6 \text{ см}^{-1}$ )

Li 1,2	Be 6,7	B 6,5	C 6,5	N 7,5	O 7,5	F 9,0
	Mg 3,2	Al 3,7	Si 4,3	P 4,12	S 4,1	Cl 5,8
	Zn 3,7	Ga 3,82	Ge 3,8	As 3,7	Se 3,7	Br 4,8
	Cd 3,5	In 3,6	Sn 3,65	Sb 3,5	Te 3,55	I 3,9
	Hg 3,7	Tl 3,5	Pb 3,5	Bi 3,5		

Примечание.  $K_{\text{Ph-M}}$  взяты для производных элементов I, III, V групп из<sup>12,44</sup>, II и VI групп из<sup>18</sup>, IV группы (модель  $\text{Ph}_2\text{M}$  с углом  $\text{C-M-C}=109^\circ$ ) из<sup>44</sup>, VII группы из<sup>3</sup> с переводным коэффициентом 1,56.

орбиталей, образующих  $\sigma$ -связь С—М, существенно зависящую от соответствия размеров (главное квантовое число) и геометрии (гибридизация) орбиталей валентных электронов связывающихся атомов.

3. Для рассматриваемых в данном обзоре соединений валентное колебание Ph—М нехарактеристично по форме для связи С—М и проявляется в той или иной степени в нескольких сложных колебаниях всей молекулы (*q*, *r*, *t*-колебания по Виффену<sup>5</sup>). В случае, когда к поливалентному атому М присоединено несколько фенильных групп, каждое такое

колебание расщепляется на компоненты, число, активность и величина расщепления между которыми зависит от природы элемента и строения молекулы.

4. Как показывает анализ рассчитанных форм для  $q$ ,  $r$ ,  $t$ -колебаний, вклад  $\nu_{\text{Ph-M}}$  в каждое из трех колебаний неравноценен и зависит главным образом от величины силовой постоянной  $K_{\text{Ph-M}}$ . При большой жесткости связи С—М ( $K_{\text{Ph-M}} > 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ) наиболее чувствительными к растяжению этой связи и структурным изменениям молекулы являются  $q$ - и  $r$ -колебания. В этом случае  $t$ -колебание почти не включает  $\nu_{\text{Ph-M}}$  и поэтому несет малую информацию о центральном остове молекулы. Как мы видим из табл. 16, производные элементов II периода должны быть отнесены к этому типу молекул и для них основной вклад  $\nu_{\text{Ph-M}}$  приходится на  $q$ - и  $r$ -колебания.

При  $K_{\text{Ph-M}} < 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , что характерно для производных элементов III, IV, V и т. д. периодов, вклад  $\nu_{\text{Ph-M}}$  в  $q$ - и  $r$ -колебания существенно уменьшается и эти колебания, сместившись в длинноволновую сторону до  $1050\text{—}1070 \text{ см}^{-1}$  и  $670\text{—}700 \text{ см}^{-1}$  соответственно становятся мало чувствительными к природе элемента и жесткости связи С—М. Наоборот  $t$ -колебание в спектрах таких молекул несет основной вклад  $\nu_{\text{Ph-M}}$ , а при больших массах М (Hg, Tl, Pb, Te и др.) и малых значениях силовой постоянной  $K_{\text{Ph-M}}$  (порядка  $3,5\text{—}3,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ) становится почти чистым валентным колебанием  $\nu_{\text{Ph-M}}$ .

5. Внутри каждой группы Периодической системы силовая постоянная  $K_{\text{Ph-M}}$  изменяется антибатно с изменением массы элемента, т. е. с ростом массы М, как правило,  $K_{\text{Ph-M}}$  заметно снижается. Отсюда следует найденная Виффеном закономерность о преобладающем вкладе  $\nu_{\text{Ph-M}}$  в  $q$ -колебание для «легких» элементов и в  $t$ -колебание для «тяжелых» элементов. Однако расчет форм колебаний показывает, что если по каким-либо причинам  $K_{\text{Ph-M}}$  заметно снизится у производных «легкого» атома или повысится у производных «тяжелого» элемента, правило Виффена перестает соблюдаться. Так, в случае самого «легкого» из рассматриваемых в данном обзоре элементов — лития — резкое снижение  $K_{\text{Ph-Li}}$  ( $1,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ), в результате поляризации связи С—Li и «электроннодефицитного» связывания, приводит к тому, что экспериментальные и расчетные данные показывают отсутствие изотопного смещения при замене  $^7\text{Li}$  на  $^6\text{Li}$  и снижение вклада  $\nu_{\text{Ph-Li}}$  для  $q$ - и  $r$ -колебаний и заметный изотопный сдвиг и существенный вклад  $\nu_{\text{Ph-Li}}$  для  $t$ -колебания.

6. Следует отметить, что внутри каждого периода  $K_{\text{Ph-M}}$  несколько меняется в зависимости от электронной природы элементов, находящихся в различных группах Периодической системы, однако эти изменения сравнительно невелики и (за исключением Li во II периоде) не приводят к нарушению правила Виффена. Если еще учесть относительно малое изменение массы элементов внутри одного периода, то становится понятной возможность нахождения областей поглощения  $q$ ,  $r$ ,  $t$ -колебаний для производных какого-либо элемента по известным спектрам производных другого элемента того же периода. Однако такая интерпретация не учитывает структуры молекулы и поэтому, как правило, носит грубый, качественный характер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», М., 1970.
2. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, N. Y.—L., 1945.
3. G. Varsányi, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Akademiai Kiado, Budapest, 1969.

4. E. B. Wilson, *Phys. Rev.*, **45**, 706 (1934).
5. D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1350.
6. G. Wittig, F. Meyer, G. Lange, *Lieb. Ann.*, **571**, 167 (1951).
7. А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, Г. В. Царева, К. А. Кочешков, *ЖФХ*, **40**, 2265 (1966).
8. E. Lapher, *J. Org. Chem.*, **21**, 830 (1956).
9. R. West, W. Glaze, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3580 (1961).
10. Т. В. Талалаева, А. Н. Родионов, К. А. Кочешков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1990.
11. R. Randle, D. Whiffen, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 9 (1956).
12. А. Н. Родионов, Н. И. Ручьева, О. П. Петрий, Г. В. Зенина, И. М. Викторова, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, Тезисы V Междунар. конгресса по металлоорганической химии, М., 1971 г., стр. 443.
13. J. A. Ladd, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1157 (1966).
14. А. Н. Родионов, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин, Г. Н. Тимофеюк, К. А. Кочешков, *ДАН*, **151**, 1131 (1963); *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 604.
15. А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, *ДАН*, **143**, 137 (1962).
16. G. E. Coates, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, 1967.
17. W. Strohmeier, K. Humpfer, *Ztschr. Elektrochem.*, **60**, 1111 (1956).
18. А. Н. Родионов, К. Л. Рогожин, С. Г. Смирнов, Р. А. Карпова, И. Е. Палеева, Д. Н. Шигорин, *ЖФХ* (в печати).
19. R. Saling, H. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1782 (1964).
20. W. Strohmeier, K. Humpfer, K. Mittenberger, *Ztschr. Elektrochem.*, **63**, 567 (1959).
21. А. Н. Родионов, И. Е. Палеева, К. Л. Рогожин, Д. Н. Шигорин, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, *Ж. прикл. спектр.*, **10**, 797 (1969).
22. G. Wittig, F. Meyer, G. Lange, *Lieb. Ann.*, **571**, 190 (1951).
23. L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, London, 1958, стр. 52.
24. B. Ziolkowska, *Poczn. Chem.*, **36**, 1341 (1962).
25. D. Grdenic, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, **19**, 303 (1965).
26. J. Mink, G. Vegh, Jn. A. Pentin, *J. Organomet. Chem.*, **35**, 225 (1972).
27. I. Green, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 863 (1968).
28. G. Kubas, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1949 (1970).
29. D. Seybold, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.*, **11**, 1 (1968).
30. В. И. Пахомов, *Ж. структ. химии*, **5**, 917 (1964).
31. А. Н. Родионов, Н. И. Ручьева, И. М. Викторова, Д. Н. Шигорин, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 1047.
32. J. Malone, W. McDonald, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 591.
33. H. Lewis, L. C. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2085 (1937).
34. J. Malone, W. McDonald, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1967**, 444.
35. T. Mole, *Austral. J. Chem.*, **16**, 794 (1963).
36. D. W. A. Sharp, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 674.
37. G. Costa, R. Valcinari, *Univ. Studi Trieste, Fac. Sci. Inst. Chim.*, **1957**, No. 20, 15.
38. G. Costa, A. Puxeddu, Там же, **1958**, No. 27, 13.
39. J. Faniran, H. Shurvell, *Canad. J. Chem.*, **46**, 2089 (1968).
40. H. Shurvell, J. Faniran, Там же, **46**, 2081 (1968).
41. H. Shurvell, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2925 (1967).
42. Н. И. Ручьева, А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Н. И. Шевердина, *ЖФХ*, **43**, 22 (1969).
43. Н. И. Ручьева, А. Н. Родионов, И. М. Викторова, Г. В. Зенина, Д. Н. Шигорин, Н. И. Шевердина, *Ж. прикл. спектр.*, **13**, 322 (1970).
44. А. Н. Родионов, Н. И. Ручьева, К. Л. Рогожин, Д. Н. Шигорин, *Ж. прикл. спектр.* (в печати).
45. P. G. Perkins, M. Twentymann, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1038.
46. L. Bellamy, W. Gerrard, M. Lappert, Там же, **1958**, 2412.
47. J. Blau, W. Gerrard, Там же, **1960**, 380.
48. F. C. Nahm, E. Rothergy, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.*, **35**, 9 (1972).
49. H. T. Baichle, H. I. Becher, *Spectrochim. Acta*, **21**, 579 (1965).
50. G. B. Deacon, J. H. S. Green, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 885 (1968).
51. T. N. Srivastava, S. K. Tandon, K. K. Bajrai, Там же, **28A**, 455 (1972).
52. L. E. Sutton, *Tables of interatomic Distances and Configur.*, London, 1958, стр. 194.
53. F. Butcher, W. Gerrard, *Spectrochim. Acta*, **19**, 905 (1963).
54. N. Greenwood, J. Wright, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 448.
55. J. C. Lockhart, Там же, **(A) 1966**, 1552.
56. J. C. Lockhart, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1205 (1968).
57. A. G. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 41 (1970).

58. А. Н. Родионов, Н. И. Ручьева, Г. В. Зенина, И. М. Викторова, В. А. Грибова, Н. И. Шевердина, Д. Н. Шигорин, К. А. Кочешков, *Ж. прикл. спектр.*, **16**, 740 (1972).
59. A. Banister, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 995.
60. E. Kinsella, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 2139 (1968).
61. E. Kinsella, *J. Chem. Soc.*, (A) **1968**, 969.
62. I. R. Beattie, Там же, (A) **1967**, 702.
63. I. R. Beattie, Там же, (A) **1968**, 813.
64. I. R. Beattie, Там же, (A), **1969**, 2655.
65. H. T. Sumsion, D. McLachlan, *Acta Cryst.*, **3**, 217 (1950).
66. C. Glidewell, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.*, (A) **1971**, 3127.
67. P. C. Chieh, Там же, (A) **1971**, 3243.
68. P. C. Chieh, J. Trotter, Там же, (A) **1970**, 911.
69. S. Pinchas, D. Samuel, Там же, **1954**, 863.
70. R. Poller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 593 (1962).
71. H. Kriegsmann, K. Schowtka, *Ztschr. Phys. Chem.*, **209**, 261 (1958).
72. A. Smith, *Spectrochim. Acta*, **19**, 849 (1963).
73. V. Griffiths, G. Derwish, *J. Mol. Spectr.*, **5**, 148 (1960).
74. M. C. Henry, J. G. Noltes, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 555 (1960).
75. H. Kriegsmann, H. Geissler, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **323**, 170 (1963).
76. D. Brown, Ali Mohamed, D. Sharp, *Spectrochim. Acta*, **21**, 659 (1965).
77. A. Smith, Там же, **23A**, 1075 (1967).
78. A. Smith, Там же, **24A**, 695 (1968).
79. A. Poller, Там же, **22**, 935 (1966).
80. J. May, W. R. McWhinnie, R. Poller, Там же, **27A**, 969 (1971).
81. J. Durig, C. W. Sink, J. Turner, Там же, **26A**, 557 (1970).
82. T. Tanaka, *Organomet. Chem. Rev.*, **5**, 1 (1970).
83. R. Clark, A. G. Davies, R. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **8**, 457 (1969).
84. А. Н. Родионов, О. П. Сюткина, С. Г. Смирнов, Е. М. Панов, К. А. Кочешков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, (в печати).
85. E. Keidel, S. Bauer, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1218 (1956).
86. G. Karagounic, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 994 (1951).
87. M. Mammi, V. Busetti, A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 419 (1967).
88. R. Weston, A. Tsukamoto, N. Lichtin, *Spectrochim. Acta*, **22**, 433 (1966).
89. K. Cross, F. Glockling, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 146 (1965).
90. K. Mackay, W. Sowerby, W. Young, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 611 (1968).
91. J. Durig, G. W. Sink, J. Turner, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 629 (1969).
92. T. N. Srivastava, S. K. Tandon, *Spectrochim. Acta*, **27A**, 593 (1971).
93. H. Kriegsmann, S. Pischtschan, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **308**, 212 (1961).
94. H. Kriegsmann, S. Pischtschan, Там же, **315**, 283 (1962).
95. L. Harrah, M. Ryan, C. Tamborski, *Spectrochim. Acta*, **18**, 21 (1962).
96. T. S. Srivastava, *J. Organomet. Chem.*, **16**, P53 (1969).
97. W. R. McWhinnie, R. C. Poller, *Spectrochim. Acta*, **22**, 501 (1966).
98. C. Stephenson, C. Coburn, *J. Chem. Phys.*, **42**, 35 (1965).
99. М. А. Ковнер, Г. В. Перегудов, *Опт. и спектр.*, **5**, 134 (1958).
100. Г. В. Перегудов, М. А. Ковнер, *Сб. Молек. спектроскопия*, (1963), т. 2, стр. 155.
101. J. Durig, C. W. Sink, S. F. Bush, *J. Chem. Phys.*, **45**, 66 (1966).
102. M. Iakoubkova, I. Hetflejs, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 2476 (1969).
103. J. Durig, C. W. Sink, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 575 (1968).
104. I. Sasaki, K. Kimura, M. Kubo, *J. Chem. Phys.*, **31**, 477 (1959).
105. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3799.
106. W. R. Gullen, R. M. Hochstrasser, *J. Mol. Spectr.*, **5**, 118 (1960).
107. Л. Беллами, *ИКС сложных молекул*, ИЛ, М., 1963, стр. 369.
108. F. Ritschl, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 655 (1967).
109. A. R. Katritzky, R. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3674.
110. N. Colthup, *J. Opt. Soc. Amer.*, **40**, 397 (1950).
111. F. W. Parrett, *Spectrochim. Acta*, **26A**, 1271 (1970).
112. G. Deacon, J. Green, D. Harrison, Там же, **24A**, 1921 (1968).
113. F. Nerdel, K. Wiechel, *Ann. Chem.*, **665**, 1 (1963).
114. K. A. Jensen, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1875 (1963).
115. E. Steger, K. Stopperka, *Chem. Ber.*, **94**, 3023 (1961).
116. J. Goubeau, G. Wenzel, *Ztschr. physik. Chem.*, **N. F.**, **45**, 31 (1965).
117. G. Deacon, R. Jones, *Austral. J. Chem.*, **16**, 499 (1963).
118. G. Deacon, J. Green, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 845 (1968).
119. R. A. Zingaro, R. E. McGlothlin, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1 (1963).
120. G. Witschard, C. Griffin, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1905 (1963).
121. R. Amster, N. Colthup, Там же, **19**, 1849 (1963).

122. R. Rivest, *Canad. J. Chem.*, **45**, 3137 (1967).
123. G. Deacon, J. Green, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 355 (1969).
124. A. H. Norbury, Там же, **26A**, 1635 (1970).
125. W. Cullen, G. Deacon, J. Green, *Canad. J. Chem.*, **44**, 717 (1966).
126. J. Green, W. Kunaston, G. Rodley, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 853 (1968).
127. D. Revitt, D. Sowerby, Там же, **26A**, 1581 (1970).
128. G. Doak, G. Long, L. Freedman, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 82 (1965).
129. D. Hadzi, M. Skrbliak, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 843.
130. Н. И. Ручьева, Канд. диссерт., НИФХИ им. Карпова, М., 1973.
131. H. Schindlbauer, H. Stenzenberger, *Spectrochim. Acta*, **26A**, 1713 (1970).
132. H. Schindlbauer, H. Stenzenberger, Там же, **26A**, 1707 (1970).
133. F. Ritschl, H. Kunkel, *Ztschr. Phys. Chem., N. F.*, **47**, 129 (1965).
134. M. Tsuboi, *Spectrochim. Acta*, **16**, 505 (1960).
135. J. C. Evans, Там же, **16**, 428 (1960).
136. Д. Н. Шигорин, см. <sup>18</sup>.
137. H. Fritz, H. Keller, *Chem. Ber.*, **94**, 1524 (1961).
138. W. Blackmore, S. Abrahams, *Acta Cryst.*, **8**, 329 (1955).
139. W. Blackmore, S. Abrahams, Там же, **8**, 323 (1955).
140. W. Blackmore, S. Abrahams, Там же, **8**, 317 (1955).
141. J. Katon, W. R. Fearheller, *J. Mol. Spectroscopy*, **13**, 72 (1964).
142. J. Green, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1627 (1968).
143. R. I. W. Fevre, J. Saxby, *J. Chem. Soc., (B)* **1966**, 1064.
144. C. Garrigon-Lagrange, M. Horak, R. K. Khanna, E. R. Lippincott, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **35**, 3230 (1970).
145. W. Mc Whinnie, *Organomet. Chem.*, **35**, 149 (1972).

Физико-химический ин-т  
им. Л. Я. Карпова, Москва

---