

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XLII

1973 г.

Вып. 12

УДК 543.42; 547.40—2

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

A. H. 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 «M-чувствительным» колебаниям, т. е. колебаниям с участием элемента M, 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 IIIB группы	2157
V. Колебательные спектры и строение фенильных производных элементов IIIB группы	2158
VI. Колебательные спектры и строение фенильных производных элементов IVB группы	2162
VII. Колебательные спектры и строение фенильных производных элементов VIB группы	2166
VIII. Колебательные спектры и строение фенильных производных элементов VIIB группы	2169

I. ВВЕДЕНИЕ

Огромная распространенность ароматических соединений в природных и синтетических материалах общеизвестна. Специфические особенности ароматических молекул, связанные с делокализацией π -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 ряда¹⁻³. 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 $\text{Ag}-\text{M}$, 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 Герцбергом²

ТАБЛИЦА I

Обозначения, симметрия и области поглощения колебаний монозамещенного бензола (C_{2v})

2	4	5	формы колеб.	Симметрия колебания	Область поглощения, cm^{-1}	Обозначение по				Симметрия колебаний	Область поглощения, cm^{-1}
						2	4	5	формы колеб.		
1	2	z_1	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	a_1	3060	13'	19 ω	n	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	a_1	1450
2	1	r	$\nu_{\text{C}-\text{X}}$	a_1	650—800	14	18 α	b	$\beta_{\text{C}-\text{H}}$	a_1	1030
3	3	e	$\beta_{\text{C}-\text{H}}$	e_1	1270	14'	18 ω	u	$\beta_{\text{C}-\text{X}}$	e_1	200—500
4	11	f	$\gamma_{\text{C}-\text{H}}$	e_2	750	15	7 ω	z_5	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	e_1	3045
5	13	z_2	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	a_1	3060	15'	7 α	z_3	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	a_1	3045
6	12	p	α_{CCC}	a_1	1000	16	8 ω	l	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	e_1	1590
7	5	j	$\gamma_{\text{C}-\text{H}}$	e_2	982	16'	8 α	k	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	a_1	1605
8	4	v	$\delta_{\text{C}-\text{C}}$	e_2	697	17	9 ω	c	$\beta_{\text{C}-\text{H}}$	e_1	1155
9	14	o	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	e_1	1325	17'	9 α	a	$\beta_{\text{C}-\text{H}}$	a_1	1175
10	15	d	$\beta_{\text{C}-\text{H}}$	e_1	1070	18	6 ω	s	α_{CCC}	e_1	620
11	10a	g	$\gamma_{\text{C}-\text{H}}$	a_2	835	18'	6 α	t	α_{CCX}	a_1	250—625
11'	10 ω	i	$\gamma_{\text{C}-\text{H}}$	e_2	910	19	17 α	h	$\gamma_{\text{C}-\text{H}}$	a_2	960
12	20a	q	$\nu_{\text{C}-\text{X}}$	a_1	1050—1220	19'	17 ω	y	γ_{CCX}	e_2	430—500
12'	20 ω	z_4	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	e_1	3080	20	16 α	ω	γ_{CC}	a_2	405
13	19a	m	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	a_1	1500	20'	16 ω	x	γ_{CCX}	e_2	150—250

или Вильсоном⁴. Однако в большинстве работ по колебательным спектрам ароматических элементоорганических соединений приведены обозначения Виффена⁵. 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. I, 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 С—М, в ароматических производных, как правило, имеется несколько колебаний, в которых в различной степени участвует группа Ph—М.

Эти колебания, по предложению Виффена⁵, 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 Виффеном⁵, в случае поливалентных гетероатомов, где к одному гетероатому присоединено несколько заместителей, необходимо учитывать общую симметрию молекулы,ющую 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 ₂ M, PhMX, Ph ₂ MX, PhMX ₂ , Ph ₂ MX ₂	C _{2v}	A ₁ +B ₁ +B ₂	A ₁ (п)+B ₁ (д)+B ₂ (д)
Ph ₂ M, Ph ₂ MX	C ₂	A+B	A(п)+B(д)
Ph ₃ M, Ph ₃ MX, PhMX ₃	C _{3v}	A ₁ +E	A ₁ (п)+E(д)
Ph ₃ M	C ₃	A+E	A(п)+E(д)
Ph ₂ M	D _{2h}	B _{1u} +B _{2u} +B _{3u}	A _g (п)+B _{1g} (д)+B _{2g} (д)+ +B _{3g} (д)
Ph ₂ M	D ₂	B ₁ +B ₂ +B ₃	A(п)+B ₁ (д)+B ₂ (д)+B ₃ (д)
Ph ₃ M	D _{3h}	E'	A' ₁ (п)+E'(д)+E''(д)
Ph ₃ M	D ₃	A ₂ +E	A ₁ (п)+E(д)
Ph ₄ M	Td	F ₂	A ₁ (п)+E(п)+F ₂ (д)
Ph ₄ M	S ₄	A+E	A(п)+B(д)+E(д)

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^{6, 7}. Относительно природы и строения этих ассоциатов еди-

ногого мнения нет. Виттиг предлагает строение димера фениллития изображать как аутокомплекс $(Ph_2Li)^{-}Li^+$ ⁶, в других работах считают возможным существование циклического димера за счет «электронодефицитных» связей⁷. 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.

Ланфер⁸ 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, (см^{-1})⁷

Соединение	Среда	
	В вазелиновом масле	В дибутиловом 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	—
α -Нафтиллитий-7	335, 383, 407	352, 390
α -Нафтиллитий-6	350, 390, 410	360, 410

Однако в работах^{7, 9, 10} показано, что полоса около 1250 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 см^{-1} (например, в ИКС PhF полосы 1220 см^{-1} (*q*-колебание) и 806 см^{-1} (*r*-колебание)¹¹). 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 $K_{\text{Ph}-\text{Li}}$ 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 ¹², 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 $\nu_{\text{C-H}}$ области ($3030-3100\text{ см}^{-1}$) дополнительных полос, смещенных в длинноволновую сторону на $50-100\text{ см}^{-1}$. Сниженные по-

лосы ν_{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 PhLi¹³, и согласуются с данными по снижению частоты поглощения α -C—H-связей в ИКС алифатических литийорганических соединений^{14, 15}.

III. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ГРУППЫ

Наличие вакантных p -орбителей 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 ($\angle CBeC \sim 114^\circ$; $\angle CMgC \sim 105^\circ$)¹⁶.

Относительно строения соединений типа Ph_2M прямых данных нами не найдено, однако достаточно большой дипольный момент Ph_2Be в бензоле¹⁷ и рентгеноструктурные данные для кристаллического эфирного комплекса $PhMgBr$ позволяют ожидать и для ароматических производных бериллия и магния изогнутое строение с $\angle CMC$ меньше 180° , 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 М-чувствительных колебаний в спектрах Ph_2Be и Ph_2Mg^{18} (в см^{-1})

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

П р и м е ч а н и е. В табл. 4—15 приняты следующие обозначения интенсивностей полос: с. — сильная, сп. — средняя, сл. — слабая, п — поляризованные, д — деполяризованные.

Нами изучены ИКС Ph_2Be и Ph_2Mg в области 200—3500 см^{-1} ¹⁸ 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 М-чувствительных колебаний. В согласии с правилами отбора для предложенной симметрии молекул обе компоненты М-чувствительных колебаний достаточно интенсивны в ИКС, причем расщепление между компо-

ментами 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 PhMgX¹³.

Полоса около 365—383 cm^{-1} в ИКС эфирных растворов Ph₂Mg и PhMgBr, отнесенная Залингером¹⁹ к валентному колебанию PhMg, по-видимому, является сниженной благодаря образованию эфирата В-компонентой *t*-колебания.

IV. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ

1. Соединения типа Ph₂M

Ароматические производные цинка, кадмия и ртути мономерны^{20—22}. Имеются рентгеновские данные о линейности остова C—M—C в алифатических производных этих элементов²³, а также в Ph₂Hg^{24, 25}. На этом основании для молекул Ph₂Zn, Ph₂Cd и Ph₂Hg принимается плоская структура с симметрией D_{2h} , которая благодаря наличию центра симметрии, должна приводить к альтернативному запрету: колебания B_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^{21, 26, 27} к M-чувствительным колебаниям, по-видимому, следует рассматривать как B_u -компоненты этих колебаний, активные в ИКС. Опубликованные недавно СКР Ph₂Zn²⁸ и Ph₂Hg¹² хотя и очень неполны, но вместе с расчетом плоских колебаний для этих молекул¹² позволяют обнаружить некоторые симметричные компоненты M-чувствительных колебаний. В табл. 5 приведены экспериментальные и рассчитанные частоты M-чувствительных колебаний дифенильных соединений цинка, кадмия и ртути.

ТАБЛИЦА 5

Экспериментальные и расчетные частоты M-чувствительных колебаний в спектрах Ph₂M, где M=Zn, Cd, Hg (в $\text{с} \cdot \text{м}^{-1}$)

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

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

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

2. Соединения типа PhMX

Рентгеновские данные показывают линейность остова $\text{C}-\text{Hg}-\text{Cl}$ и PhHgCl ³⁰. 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 Ph_2M , в ИКС не активны лишь колебания класса A_2 .

ТАБЛИЦА 6

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

Обозн. нач. ко- леб. по ⁵	Симмет- рия ко- леб. (C_{2v})	PhZnI по ²¹		PhCdI по ²¹		PhHgCl ²⁸		PhHgBr по ²⁶		PhHgI по ²⁶	
		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
$v_{\text{M}-\text{X}}$	A_1	230	240	—	165	330	344	257	263	167	174

В обзоре ²⁷ описаны ИКС большого числа соединений общей формулы PhHgX , где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{S}, \text{OH}, \text{O}, \text{CO}, \text{NO}_3$ и т. п. Однако, достаточно полная интерпретация ИКС проведена только для простейших производных PhHgCl ^{21, 26, 27}, PhHgBr , PhHgI ^{26, 27}, PhZnI , PhCdI ²¹.

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

V. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ

1. Соединения типа Ph_3M

Экспериментально установлено, что Ph_3B , Ph_3Ga , Ph_3In и Ph_3Tl мономерны в растворах, и лишь Ph_3Al обнаруживает заметную ассоциацию^{20, 31}.

Рентгеновские³² и электронографические³³ данные указывают на плоское, тригональное строение центрального узла MC_3 в молекулах Ph_3B ,

Ph_3Ga и Ph_3In с симметрией D_{3h} и понижением симметрии до D_3 для целой молекулы из-за взаимного расположения фенильных групп. Ph_3Al в кристаллах содержит димеры молекул с симметричными мостиковыми фенильными группами³⁴. Эти димеры хотя бы частично сохраняются и в растворах³⁵. Поэтому для Ph_3Al , 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 деполяризованы. 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 Ph_3B был сообщен Шарпом и Шеппардом³⁶, а Ph_3Al — в работах Коста с сотр.^{37, 38}, однако без детального обсуждения наблюдавшихся частот и отнесения. В работах Шурвела измерены ИКС кристаллических образцов Ph_3B ^{39, 40} и Ph_3Al ⁴¹ и проведено отнесение наблюдавшихся полос в терминах монозамещенного бензола (локальная симметрия C_{2v}).

В работах Родионова и др.^{31, 42, 43} изучены ИКС трифенильных производных бора, алюминия, галлия и индия от 200 до 3200 cm^{-1} в различных агрегатных состояниях. Для интерпретации спектров были получены образцы, обогащенные изотопами ^{10}B , ^{11}B , 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 СКР⁴⁴ Ph_3B и проведен расчет плоских колебаний рассматриваемых в этом параграфе молекул классов E' , A_1' и A_2' ^{12, 44}, что позволило провести полную интерпретацию колебательного спектра и однозначно показать плоское строение центрального узла BC_3 .

В табл. 7 приведены экспериментальные и расчетные частоты М-чувствительных колебаний молекул Ph_3M , где $\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$.

ТАБЛИЦА 7

Экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах Ph_3M , где $\text{M}=^{10}\text{B}, ^{11}\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}^{12, 44}$ (в cm^{-1})

Обозн. колеб. по ⁵	Симметрия колебания (D_{3h})	Ph_3B			Ph_3Al			Ph_3Ga		Ph_3In	
		ИКС	СКР	Расчет (D_{3h})	ИКС	Расчет (D_{3h})	ИКС	Расчет (D_{3h})	ИКС	Расчет (D_{3h})	ИКС
<i>q</i>	E'	^{10}B 1248 ^{11}B 1235	1240 сп. (д)	1269 1250	1085 —	1075 —	1080	1069	1070	1065	
	A_1'		1145 с. (п)	1160	—	1105	—	1072	—	1070	
<i>r</i>	E'	^{10}B 895 ^{11}B 880	—	910 895	— 670	— 710	— 665	690	673	685	
	A_1'		690 с. (п)	700	—	703	—	700		702	
<i>t</i>	E'	^{10}B 650 ^{11}B 635	—	630 625	— 425	— 452	— 315	335	270	260	
	A_1'	—	255 сп. (п)	250	—	230	215	215	—	210	
<i>u</i>	E'	^{10}B 408 ^{11}B 400	—	425	332	310	—	250	248	240	
	A_2'	—	—	300	—	220	225	207	195	185	
<i>y</i>	E'', A''	—	—	—	460	—	440 445 453	446	—		

2. Соединения типа Ph_2MX

Непосредственных измерений структуры такого типа соединений в литературе не найдено. Известно, что Ph_2BCl и Ph_2BBr мономерны и им приписываются симметрии 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 $\text{M}-\text{X...M}$ ⁴⁵, что приводит к искажению плоскости центрального узла C_2MX . ИКС соединений типа Ph_2MX исследованы далеко недостаточно. Беллами с сотр. измерил ИКС ряда соединений, содержащих группу Ph_2B и отнес к $\nu_{\text{Ph}-\text{B}}$ сильное поглощение в области $1250-1280 \text{ см}^{-1}$ ^{46, 47}. Однако достаточно полные спектры и их интерпретация опубликованы в самое последнее время. Наам с сотр.⁴⁸ измерил ИКС серии соединений Ph_2BX , где $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I , и на основании сопоставления этих спектров между собой и с литературными данными⁴⁹ провел отнесение основных полос. В работе¹² измерены ИКС от 200 до 2000 см^{-1} ряда соединений Ph_2MX ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), 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 $\nu_{\text{B-X}}$ в спектре Ph_2BX , t и $\nu_{\text{Al-X}}$ в спектре Ph_2AlX ; t , u , $\nu_{\text{Ga-X}}$ в спектре Ph_2GaX . Дополнительные трудности при интерпретации соединений галлия и алюминия вносят их димеризация⁴⁵.

Дикон и Грин⁵⁰ изучили ИКС Ph_2TiBr в области $200-3650 \text{ см}^{-1}$, а Сривастава с сотр.⁵¹ расширил это исследование на ряд соединений Ph_2TiX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{CN}, \text{CNO}, \text{NCS}, \text{N}_3, \text{NO}_2$ и др.). Различие в отнесении этих двух групп авторов касается в основном двух ИК-полос. В работе⁵⁰ к q -колебанию относят слабую полосу около 1063 см^{-1} , а к u -колебанию около 230 см^{-1} , в то время как в⁵¹ к q -колебанию относят интенсивную полосу 1020 см^{-1} , а полосу 230 см^{-1} интерпретируют как вторую компоненту u -колебания.

Экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний соединений общей формулы Ph_2MX собраны в табл. 8.

3. Соединения типа PhMX_2

Электронографически показано плоское строение молекулы PhBCl_2 ⁵², что, по-видимому, справедливо и для Br- и I-производных. В таком случае они обладают симметрией C_{2v} , и в ИКС должны наблюдаться все колебания кроме A_2 .

Соединения PhAlX_2 и 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 спектрах⁴⁵.

Наиболее подробно изучены колебательные спектры производных бора. Так Бутчер с сотр.⁵³ измерили ИКС PhBCl_2 и PhBBr_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 BX_2 полосы в области $850-960 \text{ см}^{-1}$.

Гринвуд и Райт⁵⁴ дополнili эти исследования, изучив ИКС PhBF_2 . Они отметили заметное повышение валентных колебаний $\text{Ph}-\text{B}$ ($1292, 1300 \text{ см}^{-1}$), а колебания группы BF_2 нашли в области $1340-1380 \text{ см}^{-1}$. Факт повышения $\nu_{\text{Ph-B}}$ объяснен частичной двое связью связью

ТАБЛИЦА 8

Экспериментальные (ИКС) и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний соединений типа Ph_2MX , где $\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}; \text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (в см^{-1})

Обозна- чение колеба- ния по ⁵	Симмет- рия ко- леб. (C_{2v})	Ph_2BF	Ph_2BCl по ¹²		Ph_2BBr по ¹²		Ph_2BI	Ph_2AlCl по ¹²		Ph_2AlBr по ¹²		Ph_2GaCl по ¹²		Ph_2GaBr по ¹²		Ph_2TiCl	Ph_2TiBr
			ИКС ⁴⁸	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС ⁴⁸	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС ⁵²
<i>q</i>	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
	A_1	1338 ср.	1185 с.	1168	1167 с.	1165	1166 с.	1085 с.	1080	1085 с.	1075	1070 с.	1069	1070 с.	1069		
<i>r</i>	B_1		896 ср.	915	892 ср.	910	887 ср.	675 с.	715	675 с.	715	675 с.	700	670 с.	700		668
	A_1		663 ср.	685		675			700		700		690		690		
<i>t</i>	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
	A_1	582 сл.	580 ср.		580 ср.		571 ср.		260		230	255 сл.	250	245 сл.	220	240	
<i>u</i>	B_1		308 сл.	308		300			250		245	230 сл.	220	210 сл.	220		231
				300					230		210		205		195		
<i>y</i>	B_2		600					450 с.		455 с.		453 с.		445 с.		452	450
			545							445 с.		448 с.				438	
v_{MX}	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 π-электронов кольца и Р_π-несвязывающего электрона фтора через вакантную *p*-орбиту атома бора. Локарт^{55, 56} измерил ИКС и СКР в широкой области (20—1650 см⁻¹) PhB³⁵Cl₂, PhB³⁵Cl³⁷Cl, PhBBr₂ и PhBBrCl и провел полное отнесение наблюдаемых полос. Различие в отнесении полос в спектре PhBCl₂ и PhBBr₂⁵³ и⁵⁵ в основном касается положения полосы ν_s BX₂.

В работе⁴⁸ изучены ИКС (250—4000 см⁻¹) серии соединений PhBX₂, где X=F, Cl, Br и I, а в⁵⁷ дан ИКС Ph/TIX₂.

Родионов и сотр.⁵⁸ экспериментально (ИКС) и теоретически (расчет частот и форм нормальных колебаний) исследовали ряд соединений типа PhMX₂ (где M=B, Al, Ga; X=Cl, 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 M и X.

На основании расчета плоских и тетраэдрических конформаций производных галлия и алюминия и сопоставления ИКС этих соединений с имеющимися в литературе^{59—64} ИКС и СКР димеров (AlX₃)₂ и (GaX₃)₂^{59—64} авторами работы⁹⁸ обсуждены некоторые вопросы строения соединений и их димеров.

В табл. 9 приведены экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний ряда соединений типа PhMX₂.

VI. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Исследованию колебательных спектров соединений типа Ph_{4-n}MX_n (где M=C, Si, Ge, Sn, Pb; X=Cl, Br, 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 Ph₄M

Рентгеноструктурные исследования показали, что в кристаллическом состоянии Ph₄C⁶⁵, Ph₄Si⁶⁶, Ph₄Ge⁶⁷ и Ph₄Sn⁶⁸ имеют тетраэдрическое строение центрального узла C₄M (симметрия T_d) со снижением общей симметрии молекул до S₄ при учете расположения Ph-групп.

В колебательных спектрах такое снижение симметрии от T_d к S₄ должно, в первую очередь, проявиться в снятии запрета на симметричные колебания класса A₁ в ИКС.

Однако большинство работ по колебательным спектрам соединений Ph₄M посвящено изучению отдельных областей спектра^{69—74}, а интерпретация наблюдаемых в ИКС и СКР полос проведена путем сравнения со спектрами алифатических соединений этих элементов⁷⁵ или галоидобензолов, т. е. в приближении монозамещенного бензола с локальной симметрией C_{2v} без учета колебаний центрального узла молекулы и взаимодействия различных фенильных групп⁷⁶.

В более поздних работах Смитса^{77, 78}, Поллера с сотр.^{79, 80} и других авторов^{81—83} колебательные спектры Ph₄M рассмотрены с точки зрения общей симметрии молекулы и возможности расщепления М-чувствительных колебаний. В работе⁸⁴ рассчитаны частоты и формы плоских колебаний для фрагмента Ph₂M с углом СМС, равным 109°, и M=C, Si, Ge, Sn, Pb, в основном подтвердившие отнесения М-чувствительных колебаний в^{78—83} и показавшие необходимость учета полной симметрии молекул.

В табл. 10 приведены экспериментальные частоты М-чувствительных колебаний для молекул Ph₄M и рассчитанные для фрагмента Ph₂M.

ТАБЛИЦА 9

Экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний соединений типа PhMX₂, где M = B, Al, Ga; X = F, Cl, Br, I (в см⁻¹)

Обозначение колебания по ⁵	Симметрия колебания C _{2v}	PhBF ₂		PhBCl ₂ по ⁵⁸		PhBBr ₂ по ⁵⁸		PhBI ₂		PhAlCl ₂ по ⁵⁸		PhAlBr ₂ по ⁵⁸		PhGaCl ₂ по ⁵⁸		PhGaBr ₂ по ⁵⁸	
		ИКС по ⁵⁴	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС по ⁴⁸	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет	ИКС	Расчет
q	A ₁	1292	1225	1210	1220	1205	1208	1095	1080	1090	1080	1090	1073	1085	1073	1073	1073
r	A ₁	—	895	880	880	865	—	675	700	670	700	674	690	670	690	670	690
t	A ₁	559	632	650)**	622	635	585	475	482 (460)*	405	432 (405)	390	397 (392)	315	320(312)	300	300
u	B ₁	—	330	320	255	270	—	255	260	210	185	228	270	240	210	—	—
y	B ₂	643	550	542	525	525	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
v _{M-X}	B ₁	1382	915	905	850	827	717	475	495 (465)	405	422 (395)	390	400 (380)	315	335 (315)	300	300
	A ₁	1344	632	650)**	622	635	691	475	482 (460)	405	432 (405)	390	397 (392)	315	320	300	218(287)
			380	355}	270	240	350	295 (360)	220	315	290 (300)	315	290 (300)	300	250	250	250

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

** Из расчета два колебания имеют вклад t_{A₁}+v_{M-X}^{A₁}.

ТАБЛИЦА 10

Экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах Ph_4M , где $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ (в см^{-1})

Обозначение колебания	Симметрия колебаний (S_4)	Ph_4C		Ph_4Si		Ph_4Ge		Ph_4Sn		Ph_4Pb	
		Эксперим. по ⁸⁷	Расчет* по ⁸⁴	Экспер. по ⁸⁸	Расчет* по ⁸⁴	Экспер. по ⁸¹	Расчет* по ⁸⁴	Экспер. по 78, 82	Расчет* по ⁸⁴	Экспер. по 82, 83	Расчет* по ⁸⁴
<i>q</i>	E	1260	1220	1108	1105	1033	1086	1075	1085	1060	1080
	A	1190	1205	1100	1085	1030	1070	1062	1069	1063	1065
<i>r</i>	E	—	860	710	716	675	690	682	688	668	683
	A	—	820	700	700	655	673	—	671	645	665
<i>t</i>	E	635	590	435	425	332	305	268	260	225	226
	A	240	253	235	228	222	217	214	210	200	193
<i>u</i>	E	332	350	261	228	232	319	225	275	181	240
	B	292	180	223	215	214	204	—	195	181	187
<i>y</i>	E	527	—	520	—	480	—	460	—	450	—
	B	492	—	510	—	465	—	448	—	440	—
<i>x</i>	E	200	—	185	—	187	—	193	—	147	—
	B	—	—	170	—	168	—	152	—	—	—

* Расчет проведен для модели Ph_2M с углом $\alpha = [109]^\circ$

2. Соединения типа Ph_3MX

Относительно строения соединений типа Ph_3MX прямых экспериментальных данных нами в литературе не найдено. Наиболее вероятно, что центральный узел имеет тетраэдрическое строение с симметрией молекулы C_{3v} или C_3 . В этом случае обе компоненты М-чувствительных колебаний (A и E) должны быть активны в ИКС и СКР. Различия в спектрах при переходе от симметрии C_{3v} к C_3 , по-видимому, не велики.

Ряд авторов исследовали колебательные спектры Ph_3MX , 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 Ph_4M , в большинстве работ рассмотрены лишь отдельные участки спектра, а отнесения проведены по аналогии с монозамещенными бензолами (C_{2v} -симметрия).

В работах^{69, 85-87} измерены ИКС ряда соединений, содержащих Ph_3C -группу, и к валентным колебаниям $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$ отнесены две полосы 1185 и 1280 см^{-1} , причем отмечена малая зависимость этих колебаний от заместителя X. Бестон с сотр.⁸⁸ на основании изотопного сдвига $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ отнесли к валентному колебанию лишь одну полосу около 1192 см^{-1} (в ИКС Ph_3CH), 1202 см^{-1} (в ИКС Ph_3COH) и 1211 см^{-1} (в ИКС Ph_3CCl).

В спектрах Ph_3SiX (где X=H, F, Cl, OH) Кригман и Шовтка⁷¹ относят к $\nu_{\text{Ph-Si}}$ полосы 490—515 см^{-1} (ν_{as}), а Смис 420—445 см^{-1} (t_E) и 330 см^{-1} (t_A).⁷²

Позже этот же автор⁷⁷ подробно изучил ИКС и СКР Ph_3SiX и Si-чувствительные колебания, приведенные в табл. 11, взятые из этой работы. ИКС соединений типа PhGeX в области 200—2500 см^{-1} сообщены Кросом⁸⁹ и Макхейем⁹⁰, а Дуриг с сотр.⁹¹ расширили ИК-область до 33 см^{-1} и изучили СКР, на основании чего провели отнесение Ge-чувствительных полос (A и E — компонент).

Колебательные спектры Ph_3SnX изучены рядом авторов^{70, 73-75, 79-83, 85-92}. Кригманн измерил ИКС и СКР Ph_3SnX (где X=OH, Cl, Br,

ТАБЛИЦА II

Экспериментальные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах Ph_3MCl , Ph_2MCl_2 , где $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ (в см^{-1})

Обозначение колебания по ⁵	Симметрия колебания C_{3v}	Ph_3MCl					Симметрия колебания (C_{2v})	Ph_2MCl_2			
		С по ⁸⁸	Si по ⁷⁷	Ge по ⁹¹	Sn по ⁷⁹	Pb по ⁸³		Si по ⁷⁷	Ge по ⁹⁰	Sn по ⁸⁰	Pb по ⁸³
<i>q</i>	E	1210	1117	1094	—	1058	B_1	1120	1095	—	1052
	A_1	1102					A_1	1102	1088	—	
<i>r</i>	E	845	716	678	—	687	B_1	717	680	—	652
	A_1	818	700	665	—	—	A_1	697	671	—	
<i>t</i>	E	635	434	329	270	235, 225	B_1	444	332	275	236
	A_1	(263)	306	273	240	200	A_1	318	270	230	195
<i>u</i>	E	311	250	250	217	175	B_1	283	—	—	167
	A_1		240	232	210		A_1	245	270	—	—
<i>y</i>	E	503	504	469	450	448	B_2	480	453	—	—
	A_1			460	442	441			420	444	445
$v_{\text{M}-\text{X}}$	A_1	746	552	875	335	290	B_1	576	398	365	—
		735					A_1	548		356	

I)^{75, 93, 94}. Хараш⁹⁵ обсудил спектры ряда ароматических оловоорганических соединений и расширил измерения до 200 см^{-1} .

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

Кларк с сотр.⁸³ изучили ИКС и СКР Ph_3PbX (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 Ph_2MX_2

Относительно строения такого типа соединений экспериментальных данных почти нет.

Кайдель⁸⁵ предлагает для Ph_2SiCl_2 симметрию C_2 . В этом случае М-чувствительные колебания должны расщепляться на А и В компоненты, активные в ИКС и СКР. Для Ph_2PbCl_2 описана более сложная кристаллическая структура, состоящая из плоских ячеек Cl_2PbCl_2 , содержащих эквивалентные Pb—Cl-связи с фенильными группами, нормальными к оси цикла, и со связями, приблизительно перпендикулярными к плоскости цикла⁸⁷.

Экспериментально изучены^{78, 97} колебательные спектры Ph_2CH_2 , Ph_2SiX_2 , где $\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ ^{71, 72, 77, 78, 90}; Ph_2GeX_2 , где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ⁹⁰; Ph_2SnX_2 , где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ^{73, 80, 90}; Ph_2PbX_2 , где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ⁸⁴.

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

4. Соединения типа PhMX_3

Электронографически показано, что молекулы PhMX_3 имеют тетраэдрический остов CMX_3 , и им приписываются симметрия C_{3v} ²³. Расчет форм нормальных колебаний для молекул типа 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 узла⁵⁸. Однако, при анализе колебательных спектров PhMX_3 , большинство авторов рассматривают отдельно колебания групп $\text{Ph}-\text{M}$ (симметрия C_{2v}) и MX_3 (симметрия C_{3v}), наблюдая нерасщепленные колебания q , r , t , u , x — монозамещенного бензола и симметричные и вырожденные колебания групп MX_3 .

Колебательные спектры PhCH_3 , его дейтерированных аналогов и PhCCl_3 детально изучены рядом авторов^{98–100}, и на основании анализа экспериментальных ИКС и СКР и расчетных данных проведена их полная интерпретация.

В работе⁷¹ изучены ИКС и СКР PhSiX_3 , где $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{H}$. Смис расширил исследование ИКС этих соединений сначала до 250 см^{-1} ^{72, 77}, а позже до 50 см^{-1} ⁷³.

ТАБЛИЦА 12

Экспериментальные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах PhMCl_3 , где $\text{M}=\text{C}$, Si , Ge , Sn , Pb (в см^{-1})

Обозначение колебания по ⁶	PhCCl_3 ⁹⁸		PhSiCl_3		PhGeCl_3		PhSnCl_3		PhPbCl_3
	ИКС	СКР	ИКС по ⁷⁸	СКР по ¹⁰¹	ИКС по ⁷⁸	СКР по ¹⁰¹	ИКС по ⁷⁸	СКР по ¹⁰¹	ИКС по ⁸³
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
$v_{\text{M}-\text{ХЕ}}$	790	788	584		429		377		—
$v_{\text{M}-\text{ХА}}$				518		407		363	—

Дуриг с сотр.¹⁰¹ дополнил эти исследования спектрами КР PhSiCl_3 . Эти же авторы^{78, 101}, а также Якоубкова¹⁰² подробно изучили колебательные спектры PhGeCl_3 , а в работе¹⁰³ получены и детально проанализированы ИКС и СКР PhGeCl_3 . ИКС PhSnCl_3 исследованы до 400 см^{-1} в работах^{70, 73}, а затем расширены до 50 см^{-1} ⁷⁸ и дополнены СКР¹⁰¹.

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 Ph_3N ¹⁰⁴, до 103° у Ph_3P ¹⁰⁵ и 96° у Ph_3As ¹⁰⁶, что связывают с различной степенью сопряжения. Общая симметрия молекул такого типа зависит от строения присоединенных радикалов.

1. Соединения типа Ph_3M

Как указано выше, молекулы такого типа пирамидальны и при одинаковых фенильных радикалах должны иметь для центрального узла MC_3 симметрию C_{3v} . Однако, как показано в^{104, 105}, 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 Ph_3N изучены очень неполно. Как правило, в спектрах ароматических третичных аминов дано положение лишь отдельных полос.

Так, Беллами¹⁰⁷, Ритчел¹⁰⁸ и Катрицкий¹⁰⁹ на основании анализа ИКС большого числа третичных ароматических аминов отнесли к валентным колебаниям $\nu_{\text{Ph}-\text{N}}$ интенсивные полосы в области 1210—1340 cm^{-1} , причем отмечено, что положение полос зависит от электроноакцепторных свойств заместителей в кольце.

Колуп в ИКС Ph_3N относит к $\nu_{\text{Ph}-\text{N}}$ полосу средней интенсивности около 1275 cm^{-1} ¹¹⁰.

Поскольку для молекулы Ph_3N 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_A -компоненты нигде не наблюдалась, хотя при симметрии C_{3v} или 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 Ph_3N позволили к q_E и q_A колебаниям отнести соответственно интенсивную в ИКС и деполяризованную в СКР полосу около 1280 cm^{-1} и слабую в ИКС и интенсивную и сильно поляризованную в СКР линию около 1175 cm^{-1} ¹¹¹. Эти данные указывают на малое отклонение центральных связей Ph—N от плоскости и о возможности рассмотрения для молекулы Ph_3N симметрии D_3 .

ТАБЛИЦА 13

Экспериментальные и расчетные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах Ph_3M , где $\text{M} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ (в cm^{-1})

Обозначение колебаний по ⁶	Симметрия колебания (C_3)	Ph_3N по 44			Ph_3P по 111			Ph_3As по 111			Ph_3Sb по 111			Ph_3Bi по 111		
		Эксперим.		Расчет (D_{3h})	Эксперим.		ИКС	СКР	ИКС	СКР	ИКС	СКР	ИКС	СКР		
		ИКС	СКР		ИКС	СКР										
<i>q</i>	E	1280	1280	1265	1090		1075				1065			1064		
	A	ср. (д)	ср. (д)	1175	1104	1098 с.	1082	1086	1086	1086	1068	1068	1055	1060	ср. (д)	
<i>r</i>	E	890		890	690 с.	703 ср.	668 ср.			655	655		645	645	650 с.	
	A	717 с. (п)		720	684 ср.			670 с. (п)		657 с. (п)		657 с. (п)			650 с.	
<i>t</i>	E	620		630	420 ср.	412 ср.	310 ср.	317 ср.	276 ср.	276	276	225 с.	223 ср.			
	A	290 ср. (п)		253	255 ср.	253 с.	242 ср.	241 с. (п)	224 ср.	224	224	216 ср. (п)	216 ср.	210 с.		
<i>u</i>	E	435 ср.	417 ср. (д)	465	270 ср.	274 ср.	233 ср.	197 с.	255 с.	255	259 ср.	235 ср.	236			
	A	325 ср.	335 ср. (д)	365	214 ср.	215 ср.	192 ср.		199 ср.		199		200			
<i>y</i>	E, A	515			513 с.		473 ср.		462 ср.	462	460 ср.	450 с.				
		503			500 с.	502 ср.	468 с.		450 с.	450	435 ср.	435 ср.				
<i>x</i>	E, A	242	250		196	202	192 ср.	197 с.	179	178	166	166				
					186	191	184 ср.	197 с.	160	168	146	146				

В последние годы появился ряд работ, посвященных колебательным спектрам трифенильных соединений фосфора^{76, 95, 105, 111–123}, мышьяка^{76, 95, 111, 117, 119, 123–127}, сурьмы^{76, 95, 111, 123, 128} и висмута^{76, 95, 111}. 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.^{118, 125, 126} обсуждены возможные расщепления М-чувствительных колебаний.

В табл. 13 приведены М-чувствительные полосы.

Следует отметить, что в отличие от Ph_3N , в спектре которого А-компоненты М-чувствительных колебаний неактивны в ИКС (приближенная симметрия D_3), в ИКС соединений Ph_2M , где $\text{M}=\text{P}$, As и Sb , как правило, наблюдаются обе компоненты. Особенно отчетливо это прослеживается на компонентах t -колебаний.

2. Соединения типа Ph_2MX

Электронографически показано, что алифатические производные элементов ВБ группы типа $(\text{CH}_3)_2\text{MX}$ обладают симметрией C_s ²³. 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.

Беллами¹⁰⁷ и Катрицкий¹⁰⁹ к валентным колебаниям $\text{Ph}-\text{N}$ в ИКС Ph_2NH и Ph_2NCH_3 относят интенсивные полосы в области 1280–1350 cm^{-1} , повышающиеся до 1370 cm^{-1} в Ph_2ND в результате взаимодействия с деформационными колебаниями $\text{N}-\text{D}$ ¹²⁹.

Принимая во внимание малое отклонение от плоскости центрального узла C_3N в случае Ph_3N , нами проведен расчет частот и форм колебаний плоской модели Ph_2NCH_3 (симметрия C_{2v})¹³⁰.

На основании сопоставления ИКС Ph_3N , Ph_2NCH_3 и расчета колебаний этих молекул сделано отнесение основных полос.

В ряде работ изучены колебательные спектры Ph_2PH ^{115, 131}, Ph_2AsH ¹³¹, Ph_2PCl ^{122, 132}, Ph_2AsCl , Ph_2AsBr ¹²⁷, Ph_2AsCH_3 ^{125, 128}. Анализ ИКС и СКР для большинства этих соединений позволил выделить М-чувствительные колебания, приведенные в табл. 14.

3. Соединения типа PhMX_2

Электронографически показано, что PhNH_2 в парах обладает симметрией C_s , и на этом основании в колебательных спектрах N-чувствительные колебания активны в ИКС и СКР.

Беллами¹⁰⁷ и Катрицкий¹⁰⁹ в ИКС большой серии первичных ароматических аминов отнесли к $\nu_{\text{Ph}-\text{N}}$ полосу в области 1250–1340 cm^{-1} . Ритчел и Кюнкел¹³³ изучили ИКС 18 пара- и мета-замещенных диметиланилинов и отнесли к колебаниям $\text{Ph}-\text{N}$ полосу 1340 cm^{-1} , а к ν_{as} и ν_s CH_3-N полосы 1057 и 943 cm^{-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 cm^{-1} ¹³⁴.

В согласии с данными Эванса¹³⁵ эту полосу следует рассматривать как q -колебание. Остальные N-чувствительные колебания изучены значительно меньше. В ряде работ изучены ИКС и СКР PhPH_2 ^{121, 131}, PhAsH_2 ¹³¹, PhPCl_2 ^{122, 132}, PhAsCl_2 ^{127, 132}, PhAsBr_2 ¹²⁷, $\text{PhAs}(\text{CH}_3)_2$ ^{125, 126}.

ТАБЛИЦА 14

Экспериментальные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах молекул Ph_2MX и PhMX_2 (в см^{-1})

Обозначение колебания по ⁵	Симметрия колебаний C_s	Ph_2NCH_3	Ph_2PCl		Ph_2AsCl		$\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$	PhPCl_2		PhAsCl_2	
		ИКС по 1 ³⁰	ИКС по 1 ³²	СКР по 1 ³²	ИКС по 1 ²⁷	СКР по 1 ²⁷	ИКС по 1 ³⁰	ИКС по 1 ³²	СКР по 1 ³²	ИКС по 1 ³²	СКР по 1 ³²
<i>q</i>	A'' A'	1282 с. 1250 с.	1096 с.	1099 сл. (п)	1075	1082	1230 с.	1085 с.	1087 сл. (п)	1076	1077
<i>r</i>	A'' A'	865 с. 785 ср.	700 с.	693 сл. (п)	668	672	810 сл.	699 с.	698 сл. (п)	672	677
<i>t</i>	A'' A'	593 ср. 567 с.	404 с.	285 сл. (п)	312 301	320 302	525 сл.		290 ср. (п)	307	312
<i>u</i>	A'' A'				248 218		465 сл.				254 227
<i>y</i>	A''	510 ср.	462 ср.		473 460 465	479	515 ср.	460 с.	460 ср. (д)	460	465
$\nu_{\text{M}-\text{X}}$	A' (A', A'')	953 ср. (A', A'')	593 с. 462 ср.		372	372	1060 ср. 945 ср.	500 с. 460 с.	500 ср. (п) 460 ср. (д)	368	369 390
											393

В табл. 14 приводятся колебания, отнесенные к PhM и MX_2 -группам.

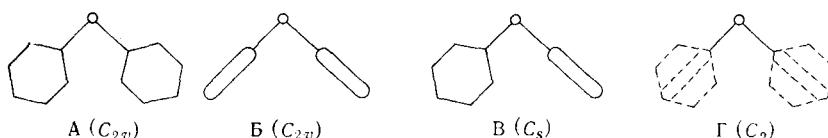
На основании анализа колебательных спектров сделан вывод, подтверждающий симметрию C_s для исследованных молекул^{121, 131, 132, 135}. Для молекулы PhNH_2 оценен барьер вращения вокруг связи $\text{C}-\text{N}$ (3,54 ккал/моль) и барьер инверсии у атома азота (4,5 ккал/моль)¹³⁵.

VIII. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ VI^B ГРУППЫ

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

Соединения типа Ph_2M

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

A (C_{2v})Б (C_{2v})В (C_s)Г (C_2)

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 112 и Грин 142 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 π -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 143 , а также анализа ИКС, СКР и ЯМР спектров 147 авторы пришли к выводу о достаточно легкой подвижности колец в этих молекулах и, таким образом, вероятности для Ph_2M конфигураций Б или Г с равнозначными кольцами. Проведенный нами расчет колебаний классов А₁ и В₁ для моделей А и Б молекул Ph_2O и $\text{Ph}_2\text{S}^{138}$ позволяет интерпретировать полосы, относимые в $^{142}, ^{143}$ 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 неравнозначен.

Колебательные спектры фенильных соединений селена и теллура практически не изучены.

Фритц и Келлер 141 измерили ИКС в области 250—3500 см^{-1} ряда фенильных производных O, S, Se и Te, однако спектры даны почти без интерпретации. К валентным колебаниям Ph—Te авторы относят полосы около 455—487 см^{-1} .

Маквини с сотр. 145 в ИКС и СКР Ph_2Te_2 к асимметричным и симметричным валентным колебаниям Ph—Te отнесли полосы 255 см^{-1} и 202 см^{-1} , соответственно. Проведенные нами расчеты частот и форм плоских нормальных колебаний молекул Ph_2Se и $\text{Ph}_2\text{Te}^{18}$ с использованием экспериментальных спектров 137 и структурных данных $^{139}, ^{140}$ 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 комплексообразования 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 $K_{\text{Ph}-\text{M}}$ в зависимости от положения элемента в Периодической системе (табл. 16).

Основное, наиболее существенное изменение $K_{\text{Ph}-\text{M}}$ 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 $K_{\text{Ph}-\text{M}}$ снижается при переходе от элементов II периода к III.

Анализ литературных данных по силовым постоянным $K_{\text{c}-\text{M}}$ для метильных производных тех же элементов показывает качественно близкую картину 127 . Это позволяет заключить, что главным фактором, влияющим на величину $K_{\text{c}-\text{M}}$, является, по-видимому, эффективность перекрывания

ТАБЛИЦА 15

Экспериментальные и рассчитанные частоты М-чувствительных колебаний в спектрах Ph_2M , где $\text{M} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ (в cm^{-1})

Условное обозначение колебания ⁵	Симметрия колебаний (C_2)	Ph_2O			Ph_2S			Ph_2Se		Ph_2Te	
		ИКС по ⁶	СКР по ⁶	Расчет 120° по ¹³⁸	ИКС по ⁷	СКР по ⁷	Расчет 110° по ¹³⁶	ИКС по ¹³⁷	Расчет 105° по ¹⁰⁷	ИКС по ¹³⁷	Расчет 100° по ¹³⁶
<i>q</i>	B	1236 с.	1240 сл.	1238	1083 с.	1093 с.	1075	1064	1070	1063	1069
	A	1198	1200 ср. (п)	1205	1085 с.	1095 с. (п)	1097	1085	1085		1082
<i>r</i>	B	866 с.	868 сл.	850	688 с.	696 с.	690	665 с.	672	662 с.	670
	A	798 с.	800 ср. (п)	785	700 сл.	696 с. (п)	700	687 с.	685		685
<i>t</i>	B	563 сл.	568 ср.	550	412 сл.	412 сл.	402	318 ср.	305	255 с.	255
	A	314 сл.	315 ср. (п)	290	270 сл.	270 сл. (п)	280		266	202 сл.	208
<i>u</i>	B	498 с.	508 сл.	535	412 сл.	412 сл. (д)	403		230	274 сл.	266
	A	412 сл.	418 сл. (п)	422	214	213 ср. (д)	220		220		218
<i>x</i>	B									188 с. 146 сл.	
<i>y</i>	B	498 с.	485 сл.		519 с.			479 с.	460 с.		
		480 с.			466 с.			456 с.	445 с.		
		478 с.									

ТАБЛИЦА 16

Силовые постоянные $K_{\text{Ph}-\text{M}}$ для Ph_2M (в ед. 10^6 cm^{-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	A1 3,7	Si 4,3	P 4,12	S 4,1	Cl 5,8
	Zn 3,7	Ga 3,82	Ge 3,8	As	Se 3,7	Br 4,8
	Cd 3,5	In 3,6	Sn 3,65	Sb	Te 3,55	I 3,9
	Hg 3,7	Tl	Pb 3,5	Bi		

Примечание. $K_{\text{Ph}-\text{M}}$ взяты для производных элементов I, III, V групп из^{12,44}, II и VI групп из¹⁸, IV группы (модель Ph_2M с углом СMC=109) из⁸⁴, VII группы из³ с переводным коэффициентом 1,56.

орбиталей, образующих σ-связь C—M, 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—M нехарактеристично по форме для связи C—M и проявляется в той или иной степени в нескольких сложных колебаниях всей молекулы (*q*, *r*, *t*-колебания по Виффену⁵). В случае, когда к поливалентному атому M 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 ν_{ph-m} в каждое из трех колебаний неравноценен и зависит главным образом от величины силовой постоянной K_{ph-m} . При большой жесткости связи С—М ($K_{ph-m} > 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$) наиболее чувствительными к растяжению этой связи и структурным изменениям молекулы являются q - и r -колебания. В этом случае t -колебание почти не включает ν_{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 ν_{ph-m} приходится на q - и r -колебания.

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

5. Внутри каждой группы Периодической системы силовая постоянная K_{ph-m} изменяется антибатно с изменением массы элемента, т. е. с ростом массы М, как правило, K_{ph-m} заметно снижается. Отсюда следует найденная Виффеном закономерность о преобладающем вкладе ν_{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_{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_{ph-Li} ($1,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$), в результате поляризации связи С—Li и «электронодефицитного» 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 ν_{ph-Li} для q - и r -колебаний и заметный изотопный сдвиг и существенный вклад ν_{ph-Li} для t -колебания.

6. Следует отметить, что внутри каждого периода K_{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

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

4. E. B. Wilson, Phys. Rev., **45**, 706 (1934).
5. D. H. Whiffen, J. Chem. Soc., **1956**, 1350.
6. G. Wittig, F. Meuer, 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. Laprige, 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 Международного 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. Тимофеев, 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. Hümpfner, 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. Salinger, H. Mosher, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1782 (1964).
20. W. Strohmeier, K. Hümpfner, 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. Meuer, 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, Roczn. Chem., **36**, 1341 (1962).
25. D. Grdenic, Quart. Rev., Chem. Soc., **19**, 303 (1965).
26. J. Mink, G. Vegg, Jr. 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. Dehnische, 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. R. G. Perkins, M. Twentyman, 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. Rothenzil, J. Organomet. Chem., **35**, 9 (1972).
49. H. T. Balchle, 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. Bajpai, 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. Sumson, 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. Schowtko, Ztschr. Phys. Chem., **209**, 261 (1958).
72. A. Smith, Spectrochim. Acta, **19**, 849 (1963).
73. V. Griffith's, G. Derwisch, J. Mol. Spectr., **5**, 148 (1960).
74. M. C. Henry, J. G. Nolte, 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. Mammì, V. Bussetti, A. Del Pra, Inorg. Chim. Acta, **1**, 419 (1967).
88. R. Weston, A. Tsukamoto, N. Lichten, Spectrochim. Acta, **22**, 433 (1966).
89. K. Cross, F. Glockling, J. Organomet. Chem., **3**, 146 (1965).
90. K. Mackay, D. 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. Pischtchan, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **308**, 212 (1961).
94. H. Kriegsmann, S. Pischtchan, 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. Coburg, J. Chem. Phys., **42**, 35 (1965).
99. М. А. Kovner, Г. В. Перегудов, Опт. и спектр., **5**, 134 (1958).
100. Г. В. Перегудов, М. А. Kovner, 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. Communis, **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. Chern. 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. Skrbiljak, 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. ¹⁸.
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. Fairheller, J. Mol. Spectroscopy, **13**, 72 (1964).
142. J. Green, Spectrochim. Acta, **24A**, 1627 (1968).
143. R. I. W. Fevre, J. Saxy, 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