

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1973 г.

ТОМ XLII

МОСКОВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.4;541.571.9;543.42

КОЛЕБАНИЯ ГРУППЫ $C \equiv C - H$, ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНАХ

E. A. Гастилович и Д. Н. Шагорин

Рассмотрен вопрос о характеристичности колебаний ацетиленовой группы, приведены данные о формах колебаний, потенциальных полях и электрооптических параметрах. Большое внимание уделено спектроскопической модели водородной связи. Рассмотрены различные способы изучения внутримолекулярных взаимодействий в производных ацетиlena (содержащих атомы галоида, Si, Sn, N и групп с π -электронами) по колебательным (инфракрасным) спектрам.

Библиография — 94 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1353
II. Колебания ацетиленовой группы	1354
1. Форма и частота колебания	1354
2. Электрооптические характеристики, полученные из инфракрасных спектров	1357
III. Водородная связь	1361
1. Влияние структуры молекулы на сдвиг частот колебаний при образовании водородной связи	1362
2. π -комплексы	1364
3. Боковая полоса	1365
4. Спектроскопическая трехатомная модель водородной связи	1366
5. Ограничность трехатомной модели	1368
6. Энергия водородной связи	1370
IV. Изучение внутримолекулярного электронного взаимодействия по колебательным (инфракрасным) спектрам	1371
1. Взаимодействие с галоидом и π - π -сопряжение	1371
2. Взаимодействие с участием групп, содержащих атомы Si, Sn, N, O, S	1373

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ацетилен и его производные широко применяются для получения самых разнообразных соединений, используемых в промышленности. Физические и химические свойства соединений ацетиленового ряда в значительной степени определяются (вследствие особенности электронного строения группы $C \equiv C - H$) внутри- и межмолекулярными электронными взаимодействиями. Изменения электронной структуры мо-

лекул ярко проявляются в колебательных спектрах. В конце 50-х и в 60-х годах особенно повысился интерес спектроскопистов к исследованию ацетиленовых соединений. Простое строение ацетиленовой группы $\text{—C}\equiv\text{C—H}$ (линейное) дало удобную модель для изучения издавна волновавшего вопроса о природе водородной связи и ее проявлениях. В это же время с целью создания новых полимеров синтезировались новые и новые производные ацетилена, содержащие различные гетероатомы, в частности, элементы IV и других групп. Появилась необходимость в изучении внутримолекулярных взаимодействий в этих соединениях. Однако применение метода колебательных спектров для изучения электронных взаимодействий в молекулах невозможно без знания спектроскопических характеристик рассматриваемых колебаний. В настоящее время в литературе отсутствует сколь-нибудь полный обзор, посвященный таким связанным воедино вопросам, как характеристика колебаний ацетиленовой группы и проявление внутри- и межмолекулярных взаимодействий в колебательных спектрах производных ацетилена. Поэтому мы надеемся, что настоящий обзор будет интересен специалистам, работающим в области химии и спектроскопии ацетилена и его производных.

II. КОЛЕБАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППЫ

Основные данные о частотах колебаний ацетиленовой группы $\text{C}\equiv\text{C—H}$ приведены, например, в монографии Беллами¹, где имеются сведения о влиянии различных заместителей в молекуле на частоты колебаний этой группы.

Производным ацетилена, содержащим элементы IV группы, посвящен обзор Луневой², где, однако, теме спектроскопического изучения этих соединений уделено мало места. Отметим, что изучение внутримолекулярных взаимодействий методами инфракрасного поглощения (ИК) и комбинационного рассеяния (КР) должно основываться на знаниях характеристики колебаний для определенной группы атомов по частоте, форме и интенсивности. Игнорирование таких характеристик колебаний делает беспочвенными выводы о взаимном влиянии отдельных групп атомов в молекуле, основанные только на экспериментальных данных о частоте колебаний и интенсивности соответствующих полос и линий в ИК и КР спектрах.

1. Форма и частота колебания

Частоты валентных колебаний группы $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\equiv\text{C—H}$ ацетиленовых соединений — $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ и $\nu_{\equiv\text{C—H}}$ — находятся в области спектра свободной от колебаний большинства других групп многоатомных молекул — 2250—1950 cm^{-1} и 3300 cm^{-1} соответственно.

В простейшем представителе этого класса соединений, ацетилене ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) резкое изменение частоты колебания группы $\text{C}\equiv\text{C}$ при замещении водородов на дейтерий связано с механикой колебаний³. Вопрос о характеристичности колебаний ацетиленовой группы по частоте и форме в производных ацетилена различного строения рассмотрен в работах Гастилович, Шигорина и др.^{4–8}, Попова и др.^{9–11}, Дункана¹², Церби и Гуссони¹³.

Расчет колебаний в производных ацетилена, таких как метилацетилен, трет-бутилацетилен, trimетилсилилацетилен, галоидопроизводные ацетилена — привел к выводу, что колебание $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ не характеристично по форме только для группы $\text{C}\equiv\text{C}$ ^{4, 12}. Рассмотрев валентные колебания $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ и $\nu_{\equiv\text{C—H}}$ в алкил-, кремний-, олово- и винилмонозамещенных ацетиленах, авторы^{4–8} пришли к заключению, что форма этих колебаний не меняется и характерна для всей группы $\text{X—C}\equiv\text{C—H}$ для колебаний $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$, и для группы $\text{C}\equiv\text{C—H}$ — для колебаний $\nu_{\equiv\text{C—H}}$. Данные о форме валент-

ных колебаний группы $X-C\equiv C-H$ в молекулах весьма различного строения — алкил-, винил-, фенилпроизводных и содержащих атомы IV группы в α -положении — приведены в табл. 1*. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что колебания $v_{\equiv CH}$ и $v_{C\equiv C}$ локализованы на группе $X-C\equiv C-H$ и сохраняют форму неизменной. Исключение представляет колебание $v_{C\equiv C}$ в метилацетилене по данным Лубуж и Попова, по расчету которых в этом колебании принимают участие связи $C-H$ метильной группы⁹. С этим выводом не согласуется расчет Дункана этой же молекулы, по которому колебание $v_{C\equiv C}$ локализовано на группе $C-C\equiv C-H$ ¹².

ТАБЛИЦА 1

Формы валентных колебаний группы $X-C\equiv C-H$ некоторых монопроизводных ацетиlena

Соединение	Частота колебания $v, \text{ см}^{-1}$ (эксп.)	Форма колебаний						Ссылки на литературу
		q	Q	Q_1	Q_2	β	пояснение	
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	$v_{\equiv CH}$ 3334	1,00	-0,13	0,03				9
	$v_{C\equiv C}$ 2142	0,11	0,34	-0,17	-0,35	-0,12	$Q_2(C-H)$	
	$v_{\equiv C-Q}$ 931	0,03	0,06	0,29	0,01	-0,04	$\beta(\angle HCC\equiv)$	
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	$v_{\equiv CH}$ 3334	1,03	-0,13	0,03	0	0	$Q_2(C-H)$	12
	$v_{C\equiv C}$ 2142	0,14	0,38	-0,25	-0,02	-0,02	$\beta(\angle HCC\equiv)$	
	$v_{\equiv C-C}$ 931	0,01	0,06	0,28	0,02	-0,10		
$R_3X-C\equiv CH$, $X=C, Si$ $R_3=(CH_3)_3$; $X=Sn$ $R_3=(C_2H_5)_3$	$v_{\equiv CH}$ { C 3312 Si 3292 Sn 3287	0,99 0,99 0,99	-0,13 -0,13 -0,13	0,03 0,03 0,03	— — —	— — —		5,14
	$v_{C\equiv C}$ { C 2103 Si 2035 Sn 2005	0,13 0,12 0,12	0,38 0,38 0,39	-0,25 -0,22 -0,21	— — —	— — —	$Q_2(C-X)$	
	$v_{\equiv C-X}$ { C 693 Si 556 Sn 425	0,02 0,02 0,02	0,13 0,19 0,20	0,11 0,09 0,02	0,03 -0,02 -0,01	— — —	$\beta(\angle XCC\equiv)$	
	$v_{\equiv CH}$ 3326	1,00	-0,13	0,03			$Q_2(C=O)$	11
	$v_{C\equiv C}$ 2106	0,12	0,38	-0,29	0,05	-0,10	$\beta(\angle OCH)$	
	$v_{\equiv C-C}$ 944	0,01	0,06	0,27	0,03	-0,23	$\beta(\angle OCC\equiv)$	
$R'YCH=$ $=CH-C\equiv$ $\equiv C-H$ $Y=N, S, O$	$v_{\equiv CH}$ 3310	0,99	-0,12	0,03	—	—	$Q_2(C=C)$	15
	$v_{C\equiv C}$ 3345	—	—	—	—	—	$\beta(\angle HCC\equiv)$	
	$v_{\equiv C-C}$ 2075	0,13	+0,38	-0,27	0,05	0,08	$\beta(\angle HCC\equiv)$	
	$v_{\equiv CH}$ 2100	—	—	—	—	—		
 -C≡CH	$v_{\equiv CH}$ 3315	0,99	-0,13	0,03	—	—	$Q_2(C\equiv C)_{\text{аром}}$	16
	$v_{C\equiv C}$ 2119	0,13	0,37	-0,27	0,03	-0,07	$\beta(1,3-\text{C-C})$	
	$v_{C\equiv C}$ 1192	0,01	0,05	0,22	-0,03	0,22	нила	

* Форма колебаний пересчитана в единую систему единиц (см. в тексте), обозначения координат на рисунке.

Знание формы колебания необходимо при решении вопроса о характеристичности колебаний по интенсивности. С другой стороны, знание форм колебаний $v_{\equiv \text{CH}}$ и $v_{\equiv \text{C}}$ позволяет вычислить зависимость частоты этих колебаний от изменения динамических (силовых) коэффициентов в группе $\text{X}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Так, на основании известного выражения производной от квадрата частоты колебания по динамическому коэффициенту (K) через формы колебания¹⁷ получаем следующие соотношения:

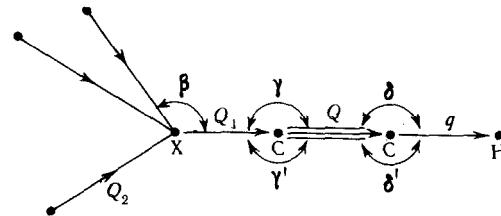
для группы $\equiv \text{C}-\text{H}$ ($v_{\equiv \text{CH}} = 3310 \text{ cm}^{-1}$)

$$\begin{array}{l|l|l} \Delta K_q = +1,0 & \Delta H_q^Q = +1,0 & \Delta H_{Q_1}^Q = +1,0 \\ \Delta v_{\equiv \text{CH}} = +136 \text{ cm}^{-1} & \Delta v_{\equiv \text{CH}} = -32 \text{ cm}^{-1} & \Delta v_{\equiv \text{CH}} = +2 \text{ cm}^{-1}, \end{array} \quad (1)$$

для группы $\text{C}\equiv\text{C}$ ($v_{\equiv \text{C}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$)

$$\begin{array}{l|l|l} \Delta K_Q = +1,0 & \Delta K_{Q_1} = +1,0 & \Delta H_{Q_1}^Q = +1,0 \\ \Delta v_{\equiv \text{C}} = +34 \text{ cm}^{-1} & \Delta v_{\equiv \text{C}} = +14 \text{ cm}^{-1} & \Delta v_{\equiv \text{C}} = -43 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta K_q = +1,0 & \Delta H_q^Q = +1,0 & \\ \Delta v_{\equiv \text{C}} = +3 \text{ cm}^{-1} & \Delta v_{\equiv \text{C}} = +22 \text{ cm}^{-1} & \end{array} \quad (2)$$

Здесь даны общепринятые обозначения динамических коэффициентов¹⁷ (в единицах 10^6 cm^{-2}). Обозначения естественных координат приведены на рисунке. Соотношения дают наглядное представление о характеристич-



Обозначения естественных координат

ности колебаний $v_{\equiv \text{CH}}$ и $v_{\equiv \text{C}}$ по частоте. С другой стороны, они дают возможность объяснить различие в динамических коэффициентах, рассчитанных разными авторами из экспериментальных частот колебаний одинаковых молекул.

Некоторые динамические коэффициенты группы $\text{X}-\text{C}\equiv\text{CH}$ молекул различного строения, рассчитанные разными авторами, помещены в табл. 2. В рассматриваемых работах динамические коэффициенты выражены в различных единицах. В табл. 2 и везде в тексте все коэффициенты даны в ед. 10^6 cm^{-2} , за единичную длину принят 1 \AA , за единичную массу — масса одной атомной единицы ($1/16$ массы кислорода).

Частота колебаний $v_{\equiv \text{C}-\text{H}}$ определяется только двумя коэффициентами: K_q и в малой степени H_q^Q . Как следует из табл. 2 (см.^{12, 9, 5, 14}), большое различие величин K_q в разных работах объясняется тем, что одни авторы вводят спектроскопическую массу водорода (1,088 ат. ед.), в этом случае $K_q \approx 10,88-10,55 \text{ cm}^{-2}$, другие — принимают массу атома водорода равной 1,008 ат. ед. ($K_q \approx 10,1-9,83$), (пересчетный множитель для K_q в этом случае равен $\approx 1,07$). Величина коэффициента H_q^Q играет относительно малую роль и, по-видимому, не может быть надежно определена из частот колебаний в колебательных спектрах. Так и в работе Дунканна¹² и в работах Попова, Грибова¹⁹, Лубуж, Попова⁹ для почти одинакового набора разных молекул (в табл. 2 приведены не все данные) величина H_q^Q значительно отличается.

Колебание $\nu_{C\equiv C}$ характеристично по форме и частоте для группы $X—C\equiv C—H$. Как видно из табл. 2, рассчитанные разными авторами, величины коэффициентов K_Q , K_{Q_1} , H_Q^Q , $H_{Q_1}^Q$, определяющих частоту этого колебания, для одинаковых или подобных соединений весьма различны (см. в табл. 2 ссылки ^{10, 6, 16, 13, 12}). Во-первых, это отличие связано с тем, что частоты колебаний $\nu_{C\equiv C}$ рассчитаны авторами с разной точностью ($\nu_{C\equiv C}^{\text{эксп.}} — \nu_{C\equiv C}^{\text{расп.}}$). Далее, так как частота колебаний почти в одинаковой степени зависит от четырех динамических коэффициентов, то единственность набора последних определяется точностью расчета также и других колебаний ($\nu_{C—X}$, ν_B). В противном случае набор коэффициентов K_Q , K_{Q_1} , H_Q^Q , $H_{Q_1}^Q$ — произволен (см. в табл. 2 ^{10, 6, 16}). Вариации их величин в каждом наборе подчиняются соотношениям (2). Исключение составляют наборы в ⁹ для метилацетиlena и в ¹³ для соединений $H_2XC—C\equiv CH$. Это связано, по-видимому, с другой, чем в остальных расчетах, формой колебания $\nu_{C\equiv C}$. Для ⁹ этот факт отмечен нами выше. В ¹³ в отличие от остальных работ, использовалось потенциальное поле смешанного типа: валентно-силовое для группы $C\equiv C—H$ и поле Юри-Брэдли для группы H_2XC — что, по-видимому, сказалось на форме колебания (данные о форме не приводятся).

Полоса поглощения деформационного колебания группы $\equiv C—H$ — находится в области $610—680 \text{ см}^{-1}$ ¹. Колебания валентные и деформационные в ацетиленовой группе полностью разделяются¹⁹. По данным Дункана¹², Лубуж, Попова⁹, Эпштейн, Попова¹¹ и др. амплитуды изменения углов δ и γ (см. рисунок) при колебании $\delta_{\equiv CH}$ отличаются на порядок. Из величин форм этого колебания можно получить, аналогичные 1 и 2, соотношения между изменением динамических коэффициентов в группе $—C\equiv C—H$ и изменением частоты колебаний $\delta_{\equiv CH}$.

$$\begin{aligned} \Delta K_\delta &= \pm 0,1 (\times 10^6 \text{ см}^{-2}) & \Delta K_\gamma &= \pm 0,1 & \Delta l_\gamma^\delta &= \pm 0,1 \\ \Delta \delta_{\equiv CH} &= \pm 90 \text{ см}^{-1} & \Delta \delta_{\equiv CH} &= \pm 1 & \Delta \delta_{\equiv CH} &= -18 \end{aligned} \quad (3)$$

Колебание $\delta_{\equiv CH}$ в ацетилене дважды вырожденное. В монозамещенных ацетиленах это вырождение снимается, и в спектре наблюдаются две полосы $\delta_{\equiv CH}^{(1)}$ и $\delta_{\equiv CH}^{(2)}$. Различные возможные механизмы внутримолекулярного взаимодействия, приводящего к расщеплению полосы $\delta_{\equiv CH}$, рассмотрены Найкивистом и Поттсом²³. Величина расщепления может достигать значительных величин. Так, в винилпроизводных ацетиленена с гетероатомом $Y = S, O, N$ в цепи сопряжения $—RYCH=CH—C\equiv CH$ — величина $\delta_{\equiv CH}^{(1)} — \delta_{\equiv CH}^{(2)}$ равна соответственно 48, 50 и 107 см^{-1} ¹⁵, что соответствует изменению $K_\delta^\perp — K_\delta^\parallel$ на $\sim 0,05 — 0,12 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$. Это значительная величина, если учесть, что сам динамический коэффициент K_δ — мал ($K_\delta = 0,375 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, $\delta_{\equiv CH} = 633 \text{ см}^{-1}$ ⁹).

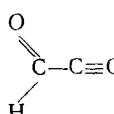
2. Электрооптические характеристики, полученные из ИК-спектров

Рассмотрение вопроса о характеристичности колебаний ацетиленовой группы по интенсивности основывается на валентно-оптической теории интенсивности²⁴. В результате ее разработки Грибовым была предложена расчетная схема, вводящая характеристику связей и углов молекулы — электрооптические параметры (ЭП) μ_i , $\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$, $\frac{\partial \mu_i}{\partial \alpha_j}$ (μ_i — дипольный

момент i связи, q и α — естественные координаты связи и угла)²⁵. Применяя далее разумные приближения (нулевое, когда отличны от нуля только диагональные элементы, и более высокие), можно на основании величин ЭП (а не интенсивности полос поглощения ИК) в близких по строению молекулах судить о взаимном влиянии отдельных групп атомов

ТАБЛИЦА 2

Динамические коэффициенты K (в ед. 10^6 см^{-2}) и расчетные и экспериментальные частоты ν (см^{-1}) валентных колебаний группы $\text{X}-\text{C}\equiv\text{CH}$ некоторых производных ацетилена

Соединение	K_q	K_Q	K_{Q_1}	H_q^Q	$H_{Q_1}^Q$	$\nu_{\text{расч.}}^{\equiv\text{CH}}$	$\nu_{\text{эксп.}}^{\equiv\text{CH}}$	$\nu_{\text{расч.}}^{\equiv\text{C}}$	$\nu_{\text{эксп.}}^{\equiv\text{C}}$	$\nu_{\text{расч.}}^{\equiv\text{C-X}}$	$\nu_{\text{эксп.}}^{\equiv\text{C-X}}$	Ссылки на литературу
$\text{H}_2\text{FC}-\text{C}\equiv\text{CH}$	10,1	23,91	12,1	0	0	3335	3338	2149	2150	939	940	13
	10,1	23,91	12,2	0	0	3335	3335	2137	2147	962	960	
	10,1	33,91	12,3	0	0	3335	3335	2137	2138	962	961	
	10,1	23,91	12,55	0	0	3335	3335	2142	3130	952	959	
$\text{ClC}\equiv\text{CH}$ (D)	10,15	26,8	9,15	0	0	3372 (2627)	3340 (2612)	2122 (1987)	2110 (1980)	759 (742)	756 (742)	18
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ (D)	10,1	26,9	9,00	0	0,31	3346 (2607)	3334 (2617)	2151 (2005)	2141 (2008)	929 (916)	931 (—)	12
	—	26,6	8,95	—	1,03	—	—	2240	2240	725	725	
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{CH}$ $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{CH}$	10,1	26,7	—	0,05	—	—	—	2114	2110	756	755	19
	10,15	26,3	9,05	0	0,51	3351	3340	—	—	—	—	
$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (D)	10,70	26,8	—	0,22	—	3278 (3317)	3287 (3335)	(1856)	(1851)	(2573)	(2585)	19
	DC≡DC					2437	2428					
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	10,88	26,6	8,7	0,22	0,11	3339	3334	2146	2142	914	934	9
	F-C≡CH	10,88	28,3	13,7	0,22	1,09	3358	3355	2230	2245	1059	1055
	Cl-C≡CH	10,88	26,1	9,35	0,22	0,54	3336	3340	2111	2110	742	756
	Br-C≡CH	10,80	25,5	7,8	0,22	0,32	3328	3325	2077	2085	616	618
	IC≡CH	10,70	25,3	7,6	0,22	0,21	3324	3320	2073	2075	590	~600
	10,77	24,6	10,9	0,22	0,22	3324	3326	2110	2106	938	944	11

$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{CH}$	40,88	26,3	43,6	0,24	0,762	3338	3361	2182	2182 2174 2161	930 ^s	943—895 ^s	20
$(\text{CH}_3)_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (D)	9,90	26,00	8,8	0,05	0,50	3303 (2577) 3289 (2552)	3309 (2593) 3292 (2572)	2122 (1971) 2042 (4913)	2120 (1971) 2035 (1909)	1060	930	
$(\text{CH}_3)_3\text{S}\text{C}\equiv\text{CH}$ (D)	9,83	25,2	5,90	0	0,25				554	556	4, 5	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (D)	10,50	25,0	4,1	0	0,23	3286 (2566)	3287 (2560)	2009 1882	2005 1879	425	425	14
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	10,52	25,2	4,1	0	0,23	3290	3293	2017	2017	416 ^s 439as	420 434	
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$	10,55	25,43	4,1	0	0,23	3295	3296	2026	2034	396 ^s 444as	— 443	21
$\text{H}_3\text{C}=\text{HC}-\text{C}\equiv\text{CH}$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$	10,88 10,88	24,2 24,2	12,0 12,0	0,22 0,22	0,54 0,54	3334 —	3335 —	2095 2227 2098	2099 2235 2100	920 927 931	929 920 952	10
$\text{RHC}=\text{HC}-\text{C}\equiv\text{CH}$	9,95	26,0	8,8	0,05	0,50	3340	3344	2143	2100	965	930—960	6
	10,6	26,0	8,3	0	0	3305 (2628)	3315 (2608)	2124 (2002)	2119 (1989)	1215 (1210)	1492 (1489)	16
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	10,70	24,1	12,8	0,22	0,54 —1,63*	3333 —	3329 —	2044 2166	2020 2163	930	941	22
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$												

 $* H_Q^{Q'}$.

в молекуле. Такое рассмотрение аналогично рассмотрению динамических коэффициентов, вместо частот колебаний, в случае изучения влияний внутримолекулярных взаимодействий на частоты колебаний.

В настоящее время из экспериментально измеренных интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах рассчитаны ЭП ацетилена^{19, 26}, трет.-бутилацетилен⁵, винилацетилен¹ и диацетилен²⁷, trimetilsililaцетилен⁵ и оловопроизводных ацетилен¹ с несколькими ацетиленовыми группами^{14, 21} величины их приведены в табл. 3. В работе²⁷ определены

ТАБЛИЦА 3

Электрооптические параметры (ЭП) $\frac{\partial \mu_i}{\partial q_i}$ [D/A] и $\mu [D]$ групп $\text{CH}_3\equiv\text{CH}$ и экспериментальная абсолютная интенсивность B (в ед. $10^4 \text{ см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$) полос поглощения групп $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ в ИК-спектрах

Химическая формула	Электрооптические параметры					Интенсивность		Ссылки на литературу
	$ \mu_q $	$\frac{\partial \mu_q}{\partial q}$	$\frac{\partial \mu_Q}{\partial Q}$	$\frac{\partial \mu_{Q_1}}{\partial Q_1}$	$\frac{\partial \mu_{Q_2}}{\partial Q_2}$	$B_{\text{v}\equiv\text{CH}}$	$B_{\text{vC}\equiv\text{C}}$	
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	0,94	0,826 ^a						26
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,4	0,90						19
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	0,90	1,0	0,10	-0,35	1,0	0,41	0,004	27
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	0,80	0,90	-0,10 ^b			0,61	0,013	27
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,24	1,22	-0,75 ^b	0,90	-	0,73	0,063	5
$\text{CH}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,12	0,97	-1,02	-4,6	2,0	0,46	0,25	5
$\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,30	0,85	-1,85	-5,2	2,4	0,45	0,10	14
$\text{C}_2\text{H}_5)_{4-n}\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_n$	0,85	-1,85				0,89($n=2$)	0,31($n=2$)	21
				+1,2 ^c	2,5	1,20($n=3$)	0,63($n=3$)	

П р и м е ч а н и е: Приводимые в таблице цифры соответствуют в цитируемых работах следующим комбинациям ЭП
а $\frac{\partial \mu_q}{\partial q} - \frac{\partial \mu_q}{\partial q'}$; б $\frac{\partial \mu_Q}{\partial Q} - \frac{\partial \mu_Q}{\partial Q'}$; в для всех $\text{R}_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{CH}$ $\frac{\partial \mu_q}{\partial Q} + \frac{\partial \mu_Q}{\partial Q} + \frac{\partial \mu_{Q_1}}{\partial Q_1}$; г $\frac{\partial \mu_{Q_1}}{\partial Q_1}$.

(штрих обозначает эквивалентную, но «чужую» координату.

также дипольные моменты связей $\text{C}\equiv\text{C}$ ($|\mu_Q|=1,0 \text{ D}$) для диацетилен и винилацетилен и связи $\text{C}=\text{C}$ ($|\mu_{Q_2}|=0,70 \text{ D}$) для последнего.

Как показало рассмотрение в^{5, 7, 14} колебание $\text{v}_{\equiv\text{CH}}$ в молекулах различного строения является характеристичным по интенсивности. Иначе говоря, интенсивность соответствующей полосы поглощения в ИК-спектре определяется главным образом ЭП этой связи $\left(\frac{\partial \mu_q}{\partial q}\right)$. Наоборот, интенсивность полосы поглощения колебания $\text{v}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ характеризуется набором ЭП всей группы $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, и $\frac{\partial \mu_Q}{\partial Q}$ играет не определяющую роль.

Так, в соединениях с гетероатомом ($\text{X}=\text{Si}$ и Sn) и направление дипольного момента перехода $\partial \vec{M}/\partial Q_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (\vec{M} — дипольный момент всей молекулы, $Q_{\text{C}\equiv\text{C}}$ — нормальная координата колебания $\text{v}_{\text{C}\equiv\text{C}}$), и величина интенсивности полосы $\text{v}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ — определяются параметрами связи $\text{X}-\text{C}\equiv$, а не $\text{C}\equiv\text{C}$. Подобное явление отмечалось для другого класса соединений, этиленового ряда, для которого показано, что интенсивность полосы поглощения группы $\text{C}=\text{C}$ ($\text{v}_{\text{C}=\text{C}}$) не определяется параметрами этой связи²⁸. Малая роль электрооптических параметров углеродных цепочек в

величине интенсивности полос поглощения скелетных колебаний молекулы, отмечалась ранее Грибовым и Поповым²⁹. Так, теоретический расчет интенсивности полос поглощения в ИК-спектре диметилацетиlena с использованием ЭП только связей С—Н молекулы этапа³⁰, показал хорошее согласие рассчетных и экспериментальных величин для всех колебаний. Таким образом, оказалось, что в молекуле диметилацетиlena электрооптическими параметрами группы С—С≡С—С можно пренебречь. Однако в молекулах винилацетиlena и диацетиlena²⁷, также как и в других монозамещенных ацетиленов (см. табл. 3), ЭП кратных связей довольно велики.

Изучая интенсивность полос поглощения $\nu_{C=C}$ в молекулах сложного строения $RYCH=CH-C\equiv CH$ и $RYCH=CH-C\equiv C-Si(CH_3)_3$, где R=Alk; Y=атомы, S, O, N,— Гастилович, Шигорин и др. пришли к заключению, что интенсивность $\nu_{C=C}$ зависит от ЭП группы Y—C= ^{7, 15}. Авторы сделали вывод, что в молекулах с сопряженными связями и с гетероатомом, колебание $\nu_{C=C}$, сохраняя характеристичность по частоте и форме для группы С—С≡С—Н, теряет свою характеристичность по интенсивности для группы С—С≡С—Н. Интенсивность $\nu_{C=C}$ определяется ЭП всей группы YCH=CH—C≡CH, что в рамках валентно-оптической теории интенсивности соответствует привлечению высоких порядков приближения, это практически, невозможно.

Результаты изучения межмолекулярного взаимодействия — водородной связи в производных ацетиlena — такие, как электронодонорные и электроакцепторные свойства группы — С≡С—Н, изменения интенсивности полос поглощения в электронодонорных растворителях — также могут быть очень полезны для решения вопроса о внутримолекулярных взаимодействиях. Поэтому, рассмотрев вопрос о характеристичности колебаний, мы переходим к проблеме водородной связи в производных ацетиlena.

III. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Еще в 1939 г. аномально большая растворимость ацетиlena в электронодонорных растворителях (ЭДР) и экспериментально полученные теплоты растворения в этих растворителях привели Коопли и Холли к заключению, что в таких растворах между молекулами ацетиlena и растворителем существует специфическое межмолекулярное взаимодействие³¹. В 1941 г. Стенфорд и Горди обнаружили в ИК-спектрах растворов фенилацетиlena в ЭДР сдвиг полосы поглощения валентного колебания группы ≡С—Н в длинноволновую сторону. Сдвиг имел величину такого же порядка, какой наблюдался в группе OD в дейтерированных спиртах. Авторы заключили, что в растворах фенилацетиlena в ЭДР образуется водородная связь³². В 1958 г. Шигорин с сотр. на основании изучения спектров паров и жидкостей сделали предположение об образовании специфической, водородной связи между молекулами производных ацетиlena с участием π-электронов группы С≡С (донорной группы)

и орбиталей атома водорода (акцепторной группы ≡С—Н):



π-комплексов^{33, 34}. Строение π-комплекса в дальнейшем было уточнено другими авторами.

В настоящее время доказано существование и π-комплексов, и водородной связи с растворителем ацетиленовых углеводородов. В 1963 г. в виде обзора опубликованы работы Хунга³⁵ по исследованию водородных связей в ацетиленовых соединениях. В работе содержится подробная

библиография (153 ссылки). Водородной связи в ацетиленовых углеводородах посвящен параграф в известной монографии Беллами (1968) ¹.

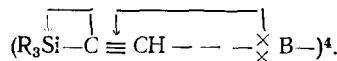
Однако за последнее время появились новые данные о водородной связи в ацетиленовых соединениях, не цитируемые в названных выше работах. Это, например, данные Иогансона с сотр.³⁶⁻⁴⁰ о природе и спектральных проявлениях водородной связи; данные о водородной связи ацетиленовых соединений, содержащих атомы IV группы и др. При рассмотрении работ по исследованию водородной связи ¹ недостаточное внимание уделялось работам, печатающимся на русском языке. Мы хотели бы восполнить этот пробел.

1. Влияние структуры молекулы на сдвиг частот колебаний при образовании водородной связи

Первые доказательства методом ИК-спектроскопии существования специфического взаимодействия в ацетиленовых углеводородах содержатся в работах Шуваловой ⁴¹, Мураши, Рутани, Хатада ⁴², Гастилович, Шигорина и др. ⁴³, Хунга и Лакомб ⁴⁴, Иогансона и Куркчи ^{36, 37}. В этих работах в ИК-спектрах наблюдался сдвиг равновесия между свободными и ассоциированными молекулами ацетиленовых углеводородов в зависимости от температуры и концентрации раствора.

Большое количество работ по ацетиленовым соединениям посвящено изучению зависимости величины сдвига полосы ($\Delta\nu_{\text{CH}}$) при образовании водородной связи от структуры молекулы $R-\text{C}\equiv\text{CH}$ и от растворителя (см. ссылки к главе 8, 52 ¹ и ³⁵, а также ^{4, 45-49}).

В табл. 4 собраны некоторые данные об изменении частоты колебания группы $=\text{CH}$ ацетиленов $R-\text{C}\equiv\text{CH}$ различного строения в растворах в электронодонорных растворителях. Экспериментальные исследования показали, что увеличение сопряжения в молекуле $R-\text{C}\equiv\text{CH}$, увеличивает величину сдвига $\Delta\nu_{\text{CH}}$. Это явление Шигорин ⁵² объясняет тем, что явление переноса заряда при образовании водородной связи не локализовано на группе $A-\text{H}-\text{---} \times \text{B}-$, а вызывает дополнительные изменения электронной плотности во всей остальной части молекулы акцептора электронов. Электроны молекулы-донора $\times \text{B}-R$ занимают вакантные p -орбитали атома водорода и таким образом способны участвовать в сопряжении. Так, увеличение сдвига $\Delta\nu_{\text{CH}}$ в кремнийсодержащих, как и в арилзамещенных производных ацетилена, по сравнению с алкильными и оловосодержащими объясняется такого типа сопряжением



В работах Иогансена ^{39, 53} последовательно развиваются представления об аддитивном влиянии кислотности и основности компонент $A-\text{H}$ и $\times \text{B}-R$ при образовании водородной связи. Несколько иной подход к рассмотрению электронодонорных свойств растворителя предложен в ⁵⁴. Предполагается, что участие в сопряжении неподеленной пары электронов молекулы-донора в «своей» молекуле уменьшает электронодонорную способность последней. Так, например, в азотосодержащих ЭДР сдвиг

$\Delta\nu_{\text{CH}}$ растет в ряду $R_2\text{N}-\text{---} \text{C}_6\text{H}_4-\text{---} \text{N}, (C_6\text{H}_5)_3\text{N}$, а в кислородсодержащих — от ацетона к диоксану ⁵⁰.

Частота колебания группы $\text{C}\equiv\text{C}$ мало меняется при образовании водородной связи ^{35, 55}. Исключение составляют молекулы, где группа $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ участвует в сопряжении. Например, в спектре фенилацетилен-

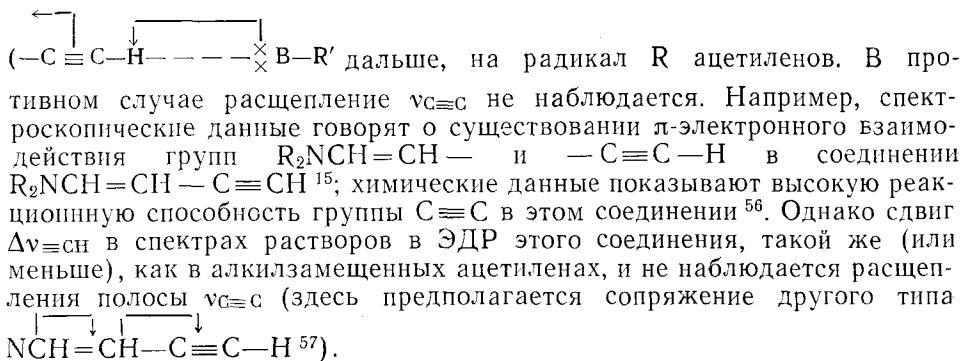
ТАБЛИЦА 4

Частота колебаний группы $\equiv\text{C}-\text{H}$ ($\nu_{\equiv\text{CH}}$, см^{-1}) соединений типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ в ИК-спектрах растворов

Растворитель или агрегатное состояние	$\Pi_0^{35-38, 43, 50}$				$\Pi_0^{50, 48}$	Π_0^{50}	Π_0^{50}	Π_0^{45}	Π_0^{43}	Π_0^{50}	Π_0^4	Π_0^{48}	$\Pi_0^4, 48$
	$\text{R}=\text{H}$	CH_3	C_2H_5	C_5H_{10}	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$			$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-$ $\text{CH}=\text{CH}-$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ $\text{CH}=\text{CH}-$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{}$ $\text{Si}=\text{}$ *	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$
$\nu_{\equiv\text{CH}}$ и $\Delta\nu_{\equiv\text{CH}}=\nu_{\equiv\text{CH}}-\nu_{\equiv\text{CH}}$ (в CCl_4)— $\nu_{\equiv\text{CH}}$ (электронодонорный растворитель)													
CCl_4	3263	3314	3343	3313	3312	3312	3312	3311	3310	3315	3285	3293	3276
Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	3218 45	3273 41	3270 43	3273 40	3273 39	3260 52	3250 62	3239 72	3263 47	3280 35	3235 50	—	3232 44
Пиридин 	—	3228 85	3225 88	3234 79	3233 79	3215 97	—	—	3195 115	3250 65	3185 100	3186 107	3202 74
Триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	—	—	—	3206 107	3204 107	3175 137	—	—	3190 125	—	3156 137	3182 94	
Жидкость	$\text{T}_{\text{b}}, ^{\text{51}}$ 3276 3258	3295	3295	3292	3290	3290	3293	—	3290	3300	3279	3282	3258
		18	18	21	22	32	19		20	15	6	9	18

* Соединение $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$.

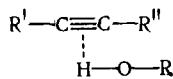
на и триметилсилацетиlena в ЭДР наблюдаются две полосы $\nu_{C\equiv C}$ ($\Delta\nu_{C\equiv C} \sim 7-12 \text{ см}^{-1}$), соотношение интенсивности которых меняется при изменении концентрации⁵⁵. Эти полосы соответствуют молекулам «свободным» и ассоциированным в комплексе $R-C\equiv C-H-\overset{x}{--}B-R'$. Появление в спектре раствора двух полос $\nu_{C\equiv C}$ позволяет рассчитывать степень ассоциации в H-комплексе по величине интенсивности полосы поглощения колебания $\nu_{C\equiv C}$ «свободной», аналогично тому, как это делается по полосе поглощения $\nu_{\equiv CH}$ ⁴⁸. Указанное явление расщепления полосы $\nu_{C\equiv C}$ наблюдается, однако, не при любом сопряжении, а в том случае, когда сопряжение способствует переносу заряда с группы



2. π -Комплексы

Предположение о существовании π -комплексов между ацетиленовыми соединениями подтверждено экспериментально в работах Мураши, Рутани, Хатада⁴², Шуваловой⁵⁸ и др. (см. ссылки в¹ и³⁵). При образовании π -комплексов частота колебания $\nu_{\equiv CH}$ изменяется очень мало, примерно на 20 см^{-1} (табл. 4), частота колебаний группы $C\equiv C$ ^{35, 55} еще меньше ($1-2 \text{ см}^{-1}$). Однако, как и в случае водородной связи типа $R-C\equiv CH-\overset{x}{--}B-R'$, в растворе наблюдаются две полосы $\nu_{\equiv CH}$, соответствующие свободным и ассоциированным молекулам. В работе⁵⁹ было показано, что π -комплекс имеет Т-образную форму, и связанным молекулам соответствует не одна, а две частоты $\nu_{\equiv CH}$.

Электронодонорные свойства группы $C\equiv C$ в различных ацетиленовых соединениях изучали Вест и Крейханцель⁶⁰ и Хунг³⁵ по изменению частоты колебания группы О—Н фенола и парадихлорфенола соответственно. Аналогично электронодонорные свойства групп $C\equiv C$ некоторых, содержащих кремний, и оловопроизводных ацетиленов⁸ измерены по изменению частоты колебаний группы OH этилового спирта в комплексе



В табл. 5 приведены некоторые данные по электронодонорным свойствам групп $C\equiv C$ различных ацетиленовых соединений. По температурной зависимости степени ассоциации Хунгом³⁵ определена энергия образования π -комплекса с парадихлорфенолом. Для различных ацетиленов она колеблется в интервале 2—3 ккал/моль. В работе Хунга показано, что электронодонорные свойства π -электронов увеличиваются в ряду соединений: алкены, ароматические углеводороды, алкины. По данным Веста и Крейханцеля⁶⁰, электронодонорные свойства группы $C\equiv C$ увеличиваются в дизамещенных по сравнению с монозамещенными ацетиленами,

ТАБЛИЦА 5

Электронодонорные свойства группы $C \equiv C$. Изменение частоты колебания групп $O - H (\Delta\nu, \text{см}^{-1})$ соединений типа $R-OH$, образующих π -комплекс с производными ацетиlena в растворе CCl_4

ROH	Соединения	$\Delta\nu_{OH}$	ROH	Соединения	$\Delta\nu_{OH}$
$C_6H_5OH^{60}$	$C_4H_9C \equiv CH$ $C_3H_7C \equiv CC_3H_7$	90 137	$C_2H_5OH^8$	$(CH_3)_3C-C \equiv C-CH_3$ $(CH_3)_3SiC \equiv CH$	71 39
		41,80*		$(CH_3)_3Si-C \equiv C-Si(CH_3)_3$	64
		44,108*		$(C_2H_5)_3Sn-C \equiv C-Sn(C_2H_5)_3$	107

* $\Delta\nu_{OH} \approx 40 \text{ см}^{-1}$ соответствует π -комплексу с фенильным кольцом.

а в монозамещенных — уменьшаются при сопряжении тройной связи с кольцом. В дизамещенных, содержащих олово и кремний производных ацетиlena ($RXC \equiv CXR'$), электронодонорные свойства уменьшаются в ряду с $X=Sn, C, Si$ (см. табл. 5).

3. Боковая полоса

У всех ацетиленовых соединений с длинноволновой стороны полосы поглощения группы $\equiv CH$ наблюдается слабая полоса ν_X , которая не исчезает при разбавлении раствора. Природа ее изучалась в многочисленных работах (см. ссылки к главе 3¹ и ³⁵). В монографии Беллами появление полосы ν_X объясняется резонансом Ферми. Крейханцель и Вест⁶¹, и Хуонг³⁵ интерпретируют эту полосу, как соответствующую горячему переходу: $\nu_X = \nu_{\equiv CH} + \delta_{\equiv CH} - \delta_{\equiv CH}$ — в алкил-производных ацетиlena. Полоса ν_X имеет малую интенсивность (отношение оптических плотностей $\frac{D_X}{D_{\equiv CH}} \sim 0,10$), сдвинута относительно $\nu_{\equiv CH}$ в длинноволновую сто-

руну на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, сохраняется в дейтерированных соединениях. При разных температурах соотношение интенсивности полос $\nu_{\equiv CH}$ и ν_X меняется в соответствии с расчетом степени заселенности «горячего» уровня колебания $\delta_{\equiv CH}$. В фенилацетилене эта дополнительная полоса с

длинноволновой стороны (ν_C) очень интенсивна $\left(\frac{D_C}{D_{\equiv CH}} \sim 0,70 \right)$. Хуонг³⁵

интерпретирует ее появление резонансом Ферми колебаний $\nu_{\equiv CH}$ и ν_C , аналогично интерпретации полосы ν_X Эвансом и Найквистом в алкилзамещенных⁶². Последние полагают, что $\nu_X = \nu_{C=C} + 2 \delta_{\equiv CH}$ или $\nu_{C=C} + \delta_{\equiv CD}$ в дейтерированных производных ацетиlena. В недавней работе Багданисса, Буланина, Фадеева⁵¹ изучались ИК-спектры ацетиlena в матрицах при низких температурах. Полоса с максимумом 3312 см^{-1} (аргоновая матрица) интерпретирована как соответствующая переходу $\nu_{C=C} + \delta_{\equiv CH}$ (ИК) + $\delta_{\equiv CH}$ (КР) = $(1973,5 + 737 + 612) \text{ см}^{-1}$, усиленному резонансу Ферми с колебанием $\nu_{\equiv CH}$ (ИК) = 3289 см^{-1} . Более длинноволновая полоса с максимумом 3276 см^{-1} отнесена к колебанию $\nu_{\equiv CH}$ (ИК) моле-

ТАБЛИЦА 6

Положение полос поглощения групп $\equiv\text{CH}$ ($\nu_{\equiv\text{CH}}$) и побочных полос ν_X (cm^{-1}), их относительная интенсивность (в максимуме поглощения) $D_X/D_{\equiv\text{CH}}$ в инфракрасных спектрах растворов в CCl_4 соединений типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (D)³⁵

	R						$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}^{**}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	
	C_4H_9-	$\text{C}_6\text{H}_{15}-$	C_7H_{15}	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$ (D)*							
$\nu_{\equiv\text{CH}}$	3315	3314	3313	2598	3313	2594	3312	3292	3290	2567	3288
ν_X	3296	3294	3294	2584	3302	2584	3293	3274	3270	2553	3270
$\nu_X - \nu_{\equiv\text{CH}}$	-19	-20	-19	-14	-11	-10	-19	-18	-20	-14	-18
$D_X/D_{\equiv\text{CH}}$	0,12	0,10	0,11	0,18	0,81	—	0,15	0,10	0,09 0,09	0,19	0,12

* Соединение $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}$

** Раствор в гексане

кулы ${}^{12}\text{C}{}^{13}\text{CH}_2$. Однако, как замечают авторы, в этой области возможно также поглощение полимеров ацетилена.

Слабые побочные полосы ν_X наблюдаются и в спектрах разбавленных растворов ацетиленовых соединений, содержащих кремний и олово. В последнем $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CH})$ слабые полосы расположены с длинноволновой и коротковолновой сторон основной полосы (табл. 6).

4. Спектроскопическая трехатомная модель водородной связи

Измерение интенсивности полос поглощения групп $\equiv\text{CH}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ в Н-комплексах проводилось в небольшом количестве работ. В работе Бранда, Эглинтона и Мормани⁶³ наблюдалось изменение в разные стороны частот валентного $\nu_{\equiv\text{CH}}$ и деформационного $\delta_{\equiv\text{CH}}$ колебаний в Н-комплексах, как и интенсивности соответствующих полос поглощения. Систематическое изучение частот колебаний $\nu_{\equiv\text{CH}}$ и $\delta_{\equiv\text{CH}}$, а также интенсивности полос поглощения в различных ЭДР проведено в работах Иогансена и Куркчи для ацетилена и его алкилзамещенных^{36-38, 64}. В табл. 7 приведены данные об изменении интенсивности полос поглощения группы $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ при образовании с растворителем Н-комплекса некоторых ацетиленовых соединений различного строения.

На основании данных о регулярно противоположном изменении интенсивности полос поглощения $\nu_{\equiv\text{CH}}$ и $\delta_{\equiv\text{CH}}$, а также о противоположных сдвигах $\Delta\nu_{\equiv\text{CH}}$ и $\Delta\delta_{\equiv\text{CH}}$ — при образовании водородной связи, авторы^{36-38, 64} сделали вывод о ковалентном характере водородной связи. На основе этих представлений Иогансен предложил трехатомную модель образования водородной связи³⁹. В основе этой модели лежит предположение о том, что переносимый с атома донора электронов X В-заряд на молекулу $\text{R}-\text{AH}$ не делокализуется в последней. Вследствие этого изменение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах в Н-комплексах обя зано изменением дипольного момента собственно водородной связи $\text{H}-\text{---B}$ при колебании атома водорода, а не изменением дипольного момента связи $\text{A}-\text{H}$.

ТАБЛИЦА 7

Частота (см^{-1}) и интенсивность B (в ед. $10^4 \text{ см}^{-2} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$) полос поглощения валентных и деформационных колебаний группы $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ в спектрах растворов в инертном растворителе (значок „O“) и в электронодонорном (значок „K“) соединений типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

	R											
	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}_3^{38}$		$(\text{CH}_3)_3-\text{C}-\text{CH}_3^{48}$		 38,47		$\text{H}_3\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3^{38}$		$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_3^{47}$		$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{CH}_3^{48}$	
	о	к	о	к	о	к	о	к	о	к	о	к
$\nu_{\equiv\text{CH}}$	3313 *	3233 *			3312	3215	3316	3220	3292	3185	3310	3202
	3319	3308	3312	3228	3321 ⁴⁷	3211		3274		3270	3290	
		3234	3293								3270	
$B_{\nu\text{CH}}$	0,62 *	1,46 *	0,75	1,3	1,09 ⁴⁷	3,3	0,64	2,39	0,46	2,9	0,38	1,46
	0,61	1,46			0,96 ³⁸	3,67						
$\sigma_{\equiv\text{CH}}$	633	693	629	—	612, ³⁸	—	629	—	673	—	665	—
					649							
B_{δ}	0,93	1,1	1,2	—	1,01 ³⁸	—	0,94	—	1,0	—	1,2	—
$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	2121	2119	2105	2103	2112 ³⁸	2103	—	—	2033	2027	2008	1998
$B_{\nu\text{C}\equiv\text{C}}$	0,069	0,048	0,075	0,026	0,044	0,042	—	—	0,29	0,40	0,11	0,16
		35		2137	2135							

П р и м е ч а н и е. В ³⁸ инертный растворитель (ИР) изооктан и CCl_4 (отмечено звездочкой), электронодонорный растворитель (ЭДР) — метилпирролидон или пиридин *. В даны без учета степени ассоциации; в ³⁵ ИР — CCl_4 , ЭДР — пиридин, B — без учета степени ассоциации; в ^{47, 48} ИР — CCl_4 , ЭДР — пиридин, B — с учетом степени ассоциации.

В «свободной» молекуле $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ при валентном колебании $\nu_{\equiv\text{CH}}$ из положения равновесия смещается только атом водорода (смещениями атомов С можно пренебречь). Тогда в соответствии с валентно-оптической схемой ²⁵ абсолютная интенсивность полосы поглощения $\nu_{\equiv\text{CH}}-(B_{\nu\text{CH}}^{(0)})$ связана с амплитудой колебания связи $\equiv\text{C}-\text{H}$ (q) и производной от дипольного момента молекулы (M) по естественной координате (q) соотношением: $\text{const}(B_{\nu\text{CH}}^{(0)})^{1/2} \propto -\frac{\partial M}{\partial q} q$. Когда образуется комплекс $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \cdots \text{V}^\times \text{B}-\text{R}$, то можно считать, что атомы $\equiv\text{C}$ и В неподвижны, а водород колеблется между ними. Тогда амплитуда колебания ($q_{\text{H} \cdots \text{V}}$) равна (q), но имеет противоположный знак: $q_{\text{H} \cdots \text{V}} = -q$. Появляется изменение дипольного момента при колебании связи $\text{H} \cdots \text{V}^\times \text{B}$: $\frac{\partial \mu_{\text{H} \cdots \text{V}}}{\partial q_{\text{H} \cdots \text{V}}} q_{\text{H} \cdots \text{V}}$. Интенсивность полосы поглощения в H-комплексе ($B_{\nu\text{CH}}^{(K)}$) в этом случае определяется двумя слагаемыми:

$\text{const}(B_{\nu\text{CH}}^{(K)})^{1/2} = \frac{\partial M}{\partial q} q + e \frac{\partial \mu_{\text{H} \cdots \text{V}}}{\partial q_{\text{H} \cdots \text{V}}} \cdot q_{\text{H} \cdots \text{V}}$. Как нетрудно видеть, разность величин $(B_{\nu\text{CH}}^{(K)})^{1/2} - (B_{\nu\text{CH}}^{(0)})^{1/2} \equiv \Delta(B_{\nu\text{CH}}^{1/2})$ такой модели зависит только от изменения дипольного момента связи $\text{H} \cdots \text{V}$ при колебании: $\Delta(B_{\nu\text{CH}}^{1/2}) \sim \frac{\partial \mu_{\text{H} \cdots \text{V}}}{\partial q_{\text{H} \cdots \text{V}}} q_{\text{H} \cdots \text{V}}$. Аналогично для деформационных колебаний: $(B_{\delta}^{(K)})^{1/2} - (B_{\delta}^{(0)})^{1/2} \equiv \Delta(B_{\delta}^{1/2}) \sim \frac{\mu_{\text{H} \cdots \text{V}}}{\rho_{\text{H} \cdots \text{V}}} \Delta e_{\equiv\text{CH}}$ (согласно валентно-оптической теории ²⁴)

и²⁵), где ρ_{H-B} — длина связи H—B, а Δe — изменение направления единичного вектора связи $\equiv C-H$ при колебании $\delta_{\equiv CH}$. На основании данных о характере изменения частоты и интенсивности полос поглощения группы $\equiv CH$

в⁶⁴ сделано заключение о том, что производные $\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial q}$ и $\frac{\partial \mu_{H-B}}{\partial q_{H-B}}$ e имеют противоположный знак, а дипольные моменты μ_q и μ_{H-B} направлены в одну сторону.

Рассмотренная выше трехатомная модель ковалентной водородной связи нашла подтверждение в некоторых экспериментах. Так совпали с хорошей точностью, измеренные и рассчитанные с использованием параметра $\frac{\partial \mu_{H-B}}{\partial q_{H-B}}$, величины интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям других связей. Например, для ацетилена в комплексе с ацетоном для частот колебания $v_{C=C}$ рассчитано $B_{vC=C}^{(K)} = 0,02 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$ и измерено $B_{vC=C}^{(K)} = 0,08 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \text{ моль}^{-1} \text{ л}$ ⁶⁵.

5. Ограниченностя трехатомной модели

Однако некоторые экспериментальные данные показывают, что, по-видимому, трехатомная модель верна в первом приближении и хороша для молекул A—H, в которых мало сопряжение электронов молекулы-донора с остальной частью молекулы A. В молекулах, где такое сопряже-

ние $\overset{\downarrow}{R}-\overset{\downarrow}{C}\equiv C-\overset{\downarrow}{H}-\overset{\downarrow}{-}-B$ есть, нельзя пренебрегать изменением распределения электронной плотности в остальной части молекулы при образовании водородной связи. Такой, например, факт, как появление двух полос поглощения колебаний $v_{C=C}$ в спектре H-комплексов некоторых ацетиленовых соединений, противоречит рассмотренной выше трехатомной модели. Как показала численная оценка, частота колебаний группы $C\equiv C$ в H-комплексе может измениться, только в результате изменения динамического коэффициента K_q . Уменьшение же динамического коэффициента связи $\equiv CH$ при образовании H-комплекса ($\Delta K_q \sim -1,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-2}$) не может изменить столь значительно (на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$) частоту колебания $v_{C=C}$ ⁴⁷, несмотря на то, что последняя характеристична по форме для всей группы X—C≡C—H.

О недостаточности трехатомной модели указывалось в работе⁴⁷, где измерялись интенсивности полос поглощения групп $\equiv CH$ и $C\equiv C$ нескольких производных ацетилена в разных растворителях. С учетом форм

колебаний $v_{\equiv CH}$ и $v_{C\equiv C}$ и использованием параметра $\frac{\partial \mu_{H-B}}{\partial q_{H-B}}$ ^{47, 48}

рассчитаны интенсивности полос поглощения групп $C\equiv C$ из соотношений:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_{\equiv CH}} \right)_K &= \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_{\equiv CH}} \right)_0 - 0,90 \frac{\partial \mu_{H-B}}{\partial q_{H-B}} e_{\equiv CH} \\ \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_{C\equiv C}} \right)_K &= \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_{C\equiv C}} \right)_0 - 0,24 \frac{\partial \mu_{H-B}}{\partial q_{H-B}} e_{\equiv CH} \end{aligned} \quad (4)$$

где $Q_{\equiv \text{CH}}$ и $Q_{\text{C}=\text{C}}$ — нормальные координаты колебаний $\nu_{\equiv \text{CH}}$ и $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ соответственно; $\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_{\equiv \text{CH}}} \right) [D/\text{\AA}] = 1,6 \cdot 10^{-2}$ ($B_{\nu_{\text{CH}}}$) $^{1/2}$, аналогично для $B_{\nu_{\text{C}=\text{C}}}$, где B измерено в $\text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$. Для молекул фенилацетилена и триметилсилилацетилена получено расхождение между расчетным и экспериментальным значением интенсивности полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в Н-комплексе. Это расхождение связывается с изменением электрооптического параметра связи $\text{C} \equiv \text{C}$ $\left(\frac{\partial \mu_{X-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}}}{\partial Q} \right)$ при образовании водородной связи, которое противоречит трехатомной модели. Однако для алкилзамещенных ацетиленов, а также для некоторых кремний- и оловоорганических производных ацетиlena, расчетные и экспериментальные значения интенсивности совпали в пределах ошибок эксперимента. Этот факт объясняется слабым сопряжением в молекулах такого строения⁴⁸.

ТАБЛИЦА 8
Дипольный момент связи $\equiv \text{C}-\text{H}$ (μ_q) и его производная $\partial \mu_q / \partial q$
по данным ИК-спектров растворов соединений типа $\text{R}-\text{C} \equiv \text{CH}$
в CCl_4 и изменение частоты колебания $\Delta \nu_{\equiv \text{CH}} = \nu_{\equiv \text{CH}}$
(раствор в CCl_4) — $\nu_{\equiv \text{CH}}$ (раствор в пиридине)

$\text{R}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$	μ_q, D	$\partial \mu_q / \partial q D/\text{\AA}$	$\Delta \nu_{\equiv \text{CH}}, \text{см}^{-1}$
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	1,10	0,90	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC} \equiv \text{CH}$	$1,12 \pm 0,06$	0,97	-100
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{CH}$	$1,24 \pm 0,05$	1,22	-80
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}=\text{CH}-\text{C} \equiv \text{CH}$	$1,28 \pm 0,07$	1,26	-85
 -C≡CH	$1,27 \pm 0,07$	1,56	-97
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}=\text{CH}-\text{C} \equiv \text{CH}$	$1,42 \pm 0,1$	1,50	-65
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{C} \equiv \text{CH}$	1,3±0,2	0,85	-74

Интенсивность полосы поглощения группы $\text{C} \equiv \text{C}$ при образовании водородной связи уменьшается в арил- и алкилпроизводных ацетиленов^{35, 47, 55} и увеличивается в кремний- и олово производных ацетиленов^{47, 48} (табл. 7). В работах^{5, 14} показано, что дипольные моменты перехода колебаний $\nu_{\equiv \text{CH}}$ и $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ имеют противоположные направления в алкилзамещенных ацетилене и одинаковые направления в Si и Sn содержащих ($\text{R}_3\text{X}-\text{C} \equiv \text{CH}$). На этой основе противоположный знак изменения интенсивности полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ этих соединений при образовании водородной связи объясняется с позиций трехатомной модели Иогансена (нулевое приближение) и с позиций представлений о сопряжении в моделях $\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ с участием электронов атома-донора В⁴⁷ (следующее приближение). Так, в молекулах фенилацетилена и в триметилсилилацетилена, растворенных в инертном растворителе, параметр $\frac{\partial \mu_{X-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}}}{\partial Q}$ имеет одинаковый знак.

Изменение этого параметра в молекулах, растворенных в электронодонорном растворителе, также имеет одинаковый знак. Например, в растворе в пиридине $\Delta \frac{\partial \mu_{X-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}}}{\partial Q} \approx -0,9$.

Валентные и деформационные колебания группы $\equiv \text{C}-\text{H}$ в производных ацетиленов характеристичны по форме. Поэтому интенсивность

полос поглощения этих колебаний в спектрах растворов в инертном растворителе пропорциональна производной от дипольного момента группы $\equiv\text{C}-\text{H}$ по координате q ($\frac{\partial\mu_q}{\partial q}$) и дипольному моменту связи $\equiv\text{CH}(\mu_q)$ соответственно. Таким образом, из ИК-спектра могут быть получены сведения о распределении электронной плотности в группе $\equiv\text{C}-\text{H}$. В табл. 8 приведены величины $\frac{\partial\mu_q}{\partial q}$ и μ_q для различных соединений $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ⁸, полученные из измерений интенсивности в спектре раствора в инертном растворителе. Эти параметры сопоставлены с величиной сдвига полосы $\nu_{\equiv\text{CH}}$ в спектре раствора в пиридине. Данные табл. 8 показывают отсутствие монотонной зависимости между дипольным моментом, его производной и способностью к образованию водородной связи соединений $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\Delta\nu_{\equiv\text{CH}}$), что, по-видимому, указывает на ограниченность трехатомной модели.

6. Энергия водородной связи

Определение энергии водородной связи спектроскопически по изменению степени ассоциации при изменении температуры показало довольно малую величину 2–1,5 ккал/моль (см. ссылки³⁵). Энергия водородной связи ΔH с электроно-донорным растворителем ацетилена и простейших алкилпроизводных ацетилена определена в⁶⁴ по тепловому эффекту растворения. Для Н-комплекса с ацетоном, например $\Delta H=1,4$ ккал/моль, с гексаметилфосфорамидом — $\Delta H=2,4$ ккал/моль.

Иогансеном предложен способ определения энергии водородной связи на основе трехатомной модели водородной связи⁴⁰: ΔH ккал/моль = $= g [(B_{\text{vCH}}^{(0)})^{1/2} - (B_{\text{vCH}}^{(0)})^{1/2}]$ (5), где коэффициент $g=2,9$ почти не меняется для разных классов соединений А—Н. Этот метод очень прост, так как не требует проведения измерений при разных температурах. Измеряется только интенсивность полосы поглощения А—Н($\equiv\text{C}-\text{H}$) в Н-комплексе, и в спектре раствора в инертном растворителе. Согласно валентно-оптической схеме, проведенное выше соотношение предполагает прямую зависимость энергии водородной связи от величины производной дипольного момента собственно водородной связи по координате $q_{\text{H--B}}$: $\Delta H \sim \frac{\partial\mu_{\text{H--B}}}{\partial q_{\text{H--B}}}$.

Энергия водородной связи с растворителем ацетилена и его алкил-производных, определенная и по интенсивности поглощения и по теплоте растворения, хорошо согласуются: по интенсивности в ИК-спектрах в растворе в ацетоне $\Delta H=1,1$ ккал/моль, в гексаметилфосфорамиде $\Delta H=-2,4$ ккал/моль (данные, полученные по тепловому эффекту — приведены выше). В работе⁴⁸ по соотношению (5) измерена энергия водородной связи в алкил-, олово- и некоторых кремнийпроизводных ацетилена ($\text{R}_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{CH}$, X=C, Si, Sn) в Н-комплексах с пиридином. Энергия водородной связи возрастает в ряду алкильных соединений в порядке X, равном C, Sn, Si: 1,2 ккал/моль, 2,0; 3,6 ккал/моль. Однако в свете представлений о природе водородной связи⁵², в некоторых системах должны наблюдаться отклонения в величинах энергий водородной связи, измеренных непосредственно, и по предложенному Иогансеном соотношению (5). Такие отклонения можно ожидать для молекул $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, где π -электроны связи $\text{C}\equiv\text{C}$ находятся во взаимодействии с π -электронами радикала: $\overline{\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}}$, например для $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$, фенилацетилена.

IV. ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ (ИНФРАКРАСНЫМ) СПЕКТРАМ

Как уже отмечалось во введении, заключения о взаимном влиянии различных групп в молекуле не могут быть сделаны только на основании получаемых экспериментальных данных о частоте колебаний и интенсивности полос и линий в колебательных спектрах. Вопросу применения колебательных спектров для исследования строения многоатомных молекул посвящен обзор Грибова и Попова⁶⁶. Однако в большинстве спектральных работ, в которых рассматриваются вопросы строения, этот факт игнорируется. В обзоре Луневой² например, в главе, посвященной спектральным исследованиям, не критически в этом плане рассмотрены выводы авторов цитируемых работ о спектральном проявлении π - d -сопряжения в молекулах. Так как колебание $\text{C}\equiv\text{C}$ не характеризично по интенсивности, а частота этого колебания может меняться в довольно широких пределах [см. соотношение (2)] при изменении атома X в группе $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, то в данном обзоре мы не будем обсуждать работы чисто экспериментального характера, посвященные изучению внутримолекулярного взаимодействия.

Некоторые выводы о взаимном влиянии отдельных групп атомов в молекуле могут быть сделаны на основе рассмотрения величин динамических коэффициентов и электрооптических параметров разных молекул. Заметим, однако, что эти величины могут меняться в разных молекулах как в результате внутримолекулярных взаимодействий, так и в результате изменения гибридизации состояний электронов, образующих рассматриваемые связи. Далее, так как при расчете колебаний имеется некоторый произвол в выборе отличных от нуля недиагональных элементов силового поля молекулы, то нельзя просто сравнивать величины силовых коэффициентов, полученных разными авторами, и на основании их различия делать заключения об изменении силового поля молекулы. Об этом свидетельствуют данные табл. 2. И, наконец, сама величина динамического коэффициента и изменения ее в ту или другую сторону в разных молекулах еще ничего не могут сказать о характере внутримолекулярного взаимодействия. Заключение о конкретном характере взаимного влияния групп в молекуле обычно можно делать, привлекая для рассмотрения данные исследования молекулы другими методами. Вопросы внутримолекулярного взаимодействия в ацетиленовых соединениях рассматриваются в работах^{5, 9–11, 14, 15, 20–22, 27, 47, 48, 68}.

1. Взаимодействие с галоидом и π - π -сопряжение

Лубуж и Попов изучали влияние галоида на потенциальное поле ацетиленовой группы⁹. Как показал расчет колебаний молекул, замена атомов водорода в ацетилене на группу CH_3 (метилацетилен) или Cl не оказывает заметного воздействия на силовые (динамические) коэффициенты группы $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (см.⁹ в табл. 2). В противоположность этим группам остальные галоиды — F, Br, I — оказывают воздействие на ацетиленовую группу. Так во фторацетилене резко возрастает силовой коэффициент связи $\text{C}\equiv\text{C}$ ($K_Q=27,2$) и увеличивается динамическое взаимодействие групп $\text{F}-\text{C}\equiv$ и $\text{C}\equiv\text{CH}$ ($H^Q_{Q_1}=1,09$). В бром- и иодацетилене, наоборот, K_Q уменьшается ($K_Q \approx 25,5$), однако проявляется воздействие галоида на группу $\equiv\text{CH}$: K_q — уменьшается ($K_q=10,4$). Результаты этой работы согласуются с данными Дункана¹² для аналогичных моле-

кул. Церби и Гуссони¹³ показали, что галоид X, отделенный от группы $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ атомом углерода ($\text{H}_2\text{X}-\overset{\delta}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH}$) не изменяет силовых коэффициентов этой группы. Однако влияние галоида сказывается в нарушении цилиндрической симметрии силового поля группы $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, и в спектре этих соединений наблюдаются две полосы, соответствующие деформационным колебаниям $\delta_{\text{сн}}$. Наибольшее воздействие оказывает атом иода; для этого соединения разница величин $K_{\delta^{(1)}}-K_{\delta^{(2)}}$ достигает большой величины ($\sim 0,09 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$).

Авторы работ^{9, 10, 68} показали, что динамический коэффициент связи $\text{C}-\text{C}$ мало изменяется (примерно на 10—15%) при изменении гибридизации состояния электронов, образующих связь: sp^3-sp^3 , sp^3-sp^2 , sp^3-sp . На величину силового коэффициента значительное влияние оказывает изменение π -электронной плотности: при увеличении порядка связи растет величина K . Значительная асимметрия величин динамических коэффициентов в группе $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}$ отмечалась Тенишевой и др.²⁰ $K(\equiv\text{C}-\text{O})=13,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ и $K(\text{O}-\text{C})=8,0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Подобное явление наблюдается для кремний- и олово-производных ацетилена: $K(\equiv\text{C}-\text{Si})=5,7$; $K(\text{Si}-\text{C})=5,1$ (в ед. 10^6 см^{-2}) и $K(\equiv\text{C}-\text{Sn})=4,1$; $K(\text{Sn}-\text{C})=3,60$ (в ед. 10^6 см^{-2})^{5, 21}. В последних, однако, изменение K , по-видимому, следует объяснить, в основном, изменением гибридизации.

Интересна серия работ Попова с соавторами, в которых устанавливается определенное соответствие между видом силового поля и характером внутримолекулярного электронного взаимодействия (сопряжением). Попов и Лубуж²² определили силовое поле диацетилена и диметилди-
 $\overset{Q}{\text{C}}\equiv\overset{q_0}{\text{C}}-\overset{q_0}{\text{C}}\equiv\overset{Q'}{\text{C}}$
 ацетилена. Силовые постоянные групп $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ (над связями дано обозначение естественных координат) в этих молекулах значительно отличаются от соответствующих в молекуле ацетилена и метилацетилена. Так, величина K_Q значительно понижается ($24,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$), K_{q_0} — возрастает ($12,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$), большую величину имеет динамический коэффициент взаимодействия тройных связей ($H_Q^{Q'}=-1,64 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$); величина $H_{q_0}^{Q'}$ равна $0,54 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Авторы заключили, что такое характерное силовое поле в исследуемых молекулах может быть объяснено делокализацией электронов. В этой же работе показано, что предлагаемый набор силовых коэффициентов, в отличие от набора полученного другими авторами, хорошо описывает колебательный спектр полиацетиленов $\text{R}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{R}$, где $n=2-6$. Вид силового поля полиацетиленов привел авторов²² к заключению о быстром затухании взаимодействия тройных связей в цепи $(\text{C}\equiv\text{C})_n$ и об отсутствии явления выравнивания порядков связей. Рассмотрев силовые поля молекул с различными типами внутримолекулярного электронного взаимодействия, Попов и Коган⁶⁷ предложили классификацию силовых полей молекул разделить на четыре типа в зависимости от величины диагональных и недиагональных элементов, так, что каждый тип силового поля соответствует определенному характеру распределения электронной плотности в молекуле. Поповым с соавторами сделан расчет колебаний винилацетилена и его метилзамещенных¹⁰ на основе классификации силовых полей и данных квантово-механических расчетов о делокализации электронной плотности в рассматриваемых молекулах. Хорошее совпадение более 120 расчетных и экспериментально измеренных частот колебаний, по заключению авторов, подтверждает данные о делокализации электронной плотности в такой молекуле и исходное положение о соответствии типа силового поля и электронного строения молекулы.

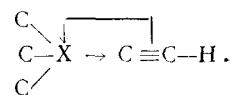
Характерный вид силового поля получили Эпштейн и Попов¹¹ для молекулы пропиналя $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}\right)\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$: величины K_Q и $K(\text{O}=\text{C})$ снижены по сравнению с ацетиленом и ацетальдегидом, а K_Q , наоборот, увеличена. По заключению авторов вид силового поля исследуемой молекулы согласуется с данными квантовохимических расчетов о π -электронной делокализации в этой молекуле.

Авторы работы²⁷ указывают на аналогию в величинах силовых коэффициентов и электрооптических параметров для углеродных цепочек $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$, что они объясняют тождественной для рассматриваемых молекул причиной — частичной делокализацией электронной плотности. Так, рассчитанные величины электрооптических параметров углеродной цепочки молекулы винилацетилена отличны от нуля и велики, в отличие от данных для диметилацетилена²⁹. По заключению авторов, эти результаты свидетельствуют о поляризации связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ в этой молекуле ($\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$). Расчет интенсивности полос поглощения в спектре другой молекулы — диацетилена — с использованием электрооптических параметров молекулы винилацетилена привел к хорошему согласию расчетных и экспериментальных данных.

2. Взаимодействие с участием групп, содержащих атомы Si, Sn, N, O, S

Гастилович, Шигорин и др. изучали взаимное влияние групп в производных ацетилена, содержащих атом X кремния и олова. Предполагаемые электронные эффекты — индуктивное влияние и $\pi-d$ -сопряжение — приводят к противоположному изменению в распределении электронной

плотности в группах $\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ или $\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CH}$:



Расчет колебаний групп $\text{C}_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{CH}$ в молекулах $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ⁵ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ¹⁴ показал, что динамические коэффициенты K_Q и K_q в этих соединениях уменьшаются по сравнению с *трет*-бутилацетиленом $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ⁵ (см. табл. 2). Закономерности изменения электрооптических параметров в этих соединениях можно увидеть из табл. 3. Изменение электрооптических параметров в группах $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ и почти постоянная величина электрооптического параметра группы C_3-X привели авторов к заключению о разной степени $\pi-d$ -сопряжения в исследованных кремний- и оловосодержащих молекулах¹⁴. Изучение водородной связи этих соединений показало, что электронодонорные свойства групп уменьшаются в порядке $\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sn}, \text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ и $\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$, а электроноакцепторные увеличиваются в $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ по сравнению с $\text{R}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{R}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (табл. 4 и 5). По заключению авторов, изложенные выше закономерности свидетельствуют о смещении π -электронной плотности в кремнийацетиленах с группой $\text{C}\equiv\text{C}$ на $\equiv\text{C}-\text{Si}$; ($\pi-d$ -сопряжение) и о значительном уменьшении такого взаимодействия в оловоацетиленах.

В работе⁴⁷ предложен другой подход к изучению вопроса о сопряжении, который основывается на предположении о недостаточности трехатомной модели водородной связи для молекул с внутримолекулярным взаимодействием типа сопряжения (см. III, 5). Результат расчета интен-

сивности полос поглощения колебаний $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ при образовании межмолекулярной водородной связи с электронодонорным растворителем показал, что для оловосодержащего ацетилена ⁴⁸ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CH}$ удовлетворителен расчет по аддитивной схеме (трехатомная модель). Однако для trimetilсилилацетилена ⁴⁷ $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$, также как и для фенилакетилена, предположение об аддитивности приводит к расхождению расчетных и экспериментальных величин, вследствие пренебрежения со-пряжением. Аналогичный эксперимент и расчет привел авторов к заключению, что в кремнийпроизводных ацетилена с несколькими ацетиленовыми группами π -*d*-сопряжение уменьшается. По мнению авторов работы ⁶⁹, о смещении электронного облака к атому кремния (что объясено π -*d*-взаимодействием) свидетельствуют величина и направление дипольных моментов молекул типа $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Петров с сотр. на основании данных по ЯМР и измерению дипольных моментов молекул сделали вывод о внутримолекулярном переносе заряда с атома азота на ацетиленовую группу в соединении $\text{R}_2\text{NCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁷⁰. В спектрах соединений типа $\text{RYCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{Y}=\text{S}, \text{O}, \text{N}$) наблюдаются большие изменения интенсивности полос поглощения колебаний $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ и $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в зависимости от атома Y ^{15, 71, 72}. Эти изменения, однако, являются в основном следствием нехарактеристичности этих колебаний по интенсивности^{6, 15}. Для таких соединений предлагается делать заключения о внутримолекулярном взаимодействии групп $\text{YCH}=\text{CH}$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ на основании данных об отклонении экспериментальных значений интенсивности от рассчитанных по аддитивной схеме¹⁵. Расчет интенсивности полос поглощения колебания $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ в соединениях $\text{RYCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ из данных по интенсивности полос колебаний $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ в соединениях $\text{RYCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ и электрооптических параметров группы $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ показал отступление от аддитивности только для соединений с азотом. Авторы за-

ТАБЛИЦА 9

Частота колебаний ν (см^{-1}) и интенсивность полос поглощения B (в ед. 10^4 см^{-2} моль $^{-1}$ л) в ИК-спектрах и линий КР. I (в относительных единицах: $I_{313}(\text{CCl}_4) = 100$) в соединениях с несколькими ацетиленовыми группами

Соединение	КР			ИК			
	$\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	$I_{\text{C}\equiv\text{C}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$	$B_{\text{C}\equiv\text{CH}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	$B_{\text{C}\equiv\text{C}}$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ ⁸⁹	3276	2040	141	3292 ⁹⁰	0,46	2035	0,25
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	3268	2046	292	3294	1,16	2043	1,0
$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$	3270	2044	426	3288 *	1,80	2046	1,32
$\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_4$	3268	2050	590	3296	2,56	2050	
				3290 *	—		1,52
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnC}\equiv\text{CH}$ ⁹¹	3268	2008	161	3287 ¹⁴	0,45	2005	0,10
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$				3293 ²¹	0,89	2017	0,31
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$				3296	1,35	2019	0,60
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ ⁹²	—	2137	2000				
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	2148	3260				
$\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_4$	—	2154	6560				

* Раствор в CS_2

ТАБЛИЦА 10

Влияние структуры молекулы на частоту колебания $\nu_{C\equiv C}$ и интенсивность полосы поглощения в ИК-спектрах B (в ед. $10^4 \text{ см}^{-2} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$) или линии в спектре КР I (в относит. ед.) *

Химическая формула	$\nu_{C\equiv C}, \text{ см}^{-1}$	$B_{C\equiv C}$ или $I_{C\equiv C}$	Метод	Ссылки на литературу
$\text{H.C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{CH}$	2120	0,067	ИК	83
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{CH}$	2027	0,10		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	2112	0,20		
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$	2166	0,47		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	2242 2103	0,25 0,25		
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	2206 2174	90 162	КР	93
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	2136	1360 2324	КР	91
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2151 2160 2138	170 240 755	КР	94
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	2132	—	ИК	88
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	2094 2100 2075	0,08 0,18 0,74	ИК	71,90
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2140 2148 2134 2116	0,74 0,90 — 2,90	ИК	90
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{HO} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	2112 2110 2092 2093	60 0,022 109 0,52	КР ИК КР ИК	94

* $I_{C\equiv C}$ в монозамещенном алкилацетилене 100 ед.

ключили о слабом влиянии других гетероатомов (S и O) на динамические и электрооптические характеристики группы $=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.

Обнаружено также большое взаимное влияние групп $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\equiv\text{C}-\text{Sn}$ (в отличие от $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sn}$), выводы о котором основаны на расчете электрооптических параметров оловосодержащих соединений с некоторыми ацетиленовыми группами²¹. Заметим, однако, что подобное взаимодействие обнаружено также для связей H—C в метильной группе²⁵.

Из чисто экспериментальных работ следует отметить работы Бухерта, Цайла и Хаалса⁷³⁻⁷⁵, Зачера и др.^{76, 77}, Миллера и Леммона⁷⁸, в которых приведены колебательные частоты изучаемых молекул и дана их интерпретация (соединения $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{CX}$, где X=H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, Hal; $\text{H}_3\text{C}-\text{X}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$ и $\text{X}(\text{C}\equiv\text{CH})_4$, где X=Si, Ge, Sn; $\text{Y}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$, где

$Y=P$, As, Sb). Характерные частоты соединений, содержащих элементы IV и V групп, можно найти в обзорах Чумаевского и др.^{79, 80}. В большинстве других экспериментальных работ рассмотрены некоторые частоты колебаний и интенсивности полос поглощений или линий в колебательных спектрах, и изменения непосредственно этих величин в разных молекулах объясняны изменениями распределения электронной плотности в группе $X\equiv CX'$ (например,^{71-72, 81-88}). Однако, как следует из рассмотрения колебаний ацетиленовой группы (гл. I обзора), заключения авторов — о величинах электроотрицательности различных групп атомов, о сопряжении, о вакантных орбитах, активности неподеленных пар электронов различных атомов — в большинстве случаев лишены основания. Однако эти работы содержат богатый и любопытный экспериментальный материал. Интересна, например, закономерность изменения интенсивности полос поглощения и линий в спектрах ИК и КР, соответствующих колебанию $v_{C\equiv C}$ (табл. 9), при изменении числа ацетиленовых групп. Так, в спектрах КР интенсивность растет пропорционально числу групп, чего нет в ИК-спектрах.

Настоящий обзор мы заканчиваем таблицей (табл. 10), наглядно иллюстрирующей (вместе с табл. 9) изменения, подчас огромные, частоты и, особенно, интенсивности полосы поглощения колебаний $v_{C\equiv C}$ в зависимости от структуры молекулы. К сожалению, эти изменения в ИК-спектрах и, по-видимому, в еще большей степени, в спектрах КР, не характеризуют изменений в распределении электронной плотности непосредственно в группе $C\equiv C$.

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», М., 1971.
- Л. К. Лунева. Усп. химии, **36**, 1140 (1967).
- Г. Герцберг, Колебательные и врачаательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949, стр. 316.
- Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров, Оптика и спектроск., **16**, 46 (1964).
- Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров, Там же, **19**, 354 (1965).
- Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Ж. прикл. спектроск., **7**, 865 (1967).
- Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Оптика и спектроск., **23**, 622 (1967).
- Е. А. Гастилович, Кандид. диссерт. Моск. физ. техн. ин-т. М., 1966.
- Е. Д. Лубуж, Е. М. Попов, Ж. прикл. спектроск., **5**, 236 (1966).
- Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Г. А. Коган, В. В. Жогина, Теорет. эксп. химия, **3**, 533 (1967).
- Л. М. Эпштейн, Е. М. Попов, Там же, **3**, 407 (1967).
- J. L. Duncanson, Spectroch. Acta, **20**, 1197, 1807 (1964).
- G. Zergibi, M. Gussonpi, J. Chim. Phys., **41**, 457 (1964).
- Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, К. В. Жукова, И. С. Акчурина, ЖФХ, **43**, 5 (1969).
- Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, К. В. Жукова, Т. Д. Бурнашова, Н. В. Комаров, Оптика и спектроск., **25**, 769 (1968).
- К. М. Данчинов, А. Н. Родионов, Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Там же, **31**, 648 (1971).
- Л. А. Грибов, Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Изд. ЛГУ, 1965.
- G. Hilt, M. K. Wilson, J. Chim. Phys., **34**, 1301 (1961).
- Е. М. Попов, Л. А. Грибов, Оптика и спектроск., **12**, 703 (1962).
- Т. Ф. Тенишева, А. И. Лазарев, Л. Л. Жуковская, Ж. прикл. спектроск., **13**, 118 (1970).
- Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, К. В. Жукова, А. М. Склиянова, Оптика и спектроск., **28**, 889 (1970).
- Е. М. Попов, Е. Д. Лубуж, Ж. прикл. спектроск., **5**, 498 (1966).
- R. Nyquist, W. Potts, Spectroch. Acta, **16**, 419 (1960).
- М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, II, изд. Техн.-теор., лит., М., 1949.

25. Л. А. Грибов, Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул, Изд. АН СССР, М., 1963.
26. Л. М. Свердлов, Оптика и спектроск. **11**, 35 (1961).
27. Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Е. Д. Лубуж, Г. А. Коган, Ж. прикл. спектр., **8**, 461 (1968).
28. Е. М. Попов, Г. И. Каган, Оптика и спектроск., **11**, 730 (1961).
29. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Там же, сб. II, 87 (1963).
30. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Там же, **13**, 665 (1962).
31. M. I. Copley, C. E. Holley, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1599 (1939).
32. C. C. Standford, W. Gordy, Там же, **63**, 1094 (1941).
33. Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин, М. Н. Колесов, Изв. АН СССР, сер. хим., **22**, 1133 (1958).
34. Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин, М. Н. Колесов, Т. С. Рябчикова, Сб. Структура вещества и спектроскопия, Изд. АН СССР, М., 1960, 36.
35. P. V. Nuong, Revue de l'Institut Francais du Petrole et annales des comb. liquides, **18**, No. 9, стр. 1—52 (1963).
36. А. В. Иогансен, Г. А. Куркчи, Оптика и спектроск., **13**, 480 (1962).
37. А. В. Иогансен, Г. А. Куркчи, Физ. пробл. спектроскопии, Изд. АН СССР, М., **2**, 46 (1963).
38. Г. А. Куркчи, А. В. Иогансен, Сб. оптика и спектроск., III, 126, 128 (1967).
39. А. В. Иогансен, ДАН, **164**, 610 (1965).
40. А. В. Иогансен, Там же, **184**, 1350 (1969).
41. Е. В. Шувалова, Оптика и спектроск., **6**, 696 (1959).
42. C. Migash, B. Rutapi, K. Matada, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 1001 (1959).
43. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Е. П. Грачева, М. Ф. Шостаковский, ДАН, **129**, 1085 (1959).
44. P. V. Nuong, J. Lascombi, C. r., **251**, 1379 (1960).
45. Е. В. Шувалова, Оптика и спектроск., **13**, 145 (1962).
46. А. А. Петров, В. Б. Лебедев, И. Г. Савич, ЖХХ, **32**, 658 (1962).
47. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, К. В. Жукова, О. Г. Ярош, Оптика и спектроск., **23**, 564 (1967).
48. Е. А. Гастилович, К. В. Жукова, Д. Н. Шигорин, О. Г. Ярош, И. С. Акчурина, Там же, **29**, 41 (1970).
49. О. А. Засядько, Ю. Л. Фролов, Р. Г. Мирков, Ж. прикл. спектр., **15**, 939 (1971).
50. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Е. П. Грачева, И. А. Чекулаева, М. Ф. Шостаковский, Оптика и спектроск., **10**, 595 (1961).
51. Н. И. Багданскис, М. О. Буланин, Ю. В. Фадеев, Там же, **29**, 687 (1970).
52. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 596 (1953).
53. А. В. Иогансен, Е. А. Куркчи, О. В. Левина, ЖФХ, **43**, 2915 (1969).
54. В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **41**, 1750 (1967).
55. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, И. А. Чекулаева, Е. П. Грачева, Л. В. Кондратьева, М. Ф. Шостаковский, Оптика и спектроск., сб. II, 178 (1963).
56. Л. В. Кондратьева, Кандид. диссерт. Ин-т орг. химии АН СССР, М., 1963.
57. А. А. Петров, В. Б. Лебедев, И. А. Мартина, ЖХХ, **32**, 1711 (1962).
58. В. В. Шувалова, сб. Молекулярная спектроскопия, ЛГУ, 1960, стр. 108.
59. Н. И. Багданскис, М. О. Буланин, Оптика и спектроскоп., **32**, 525 (1972).
60. R. West, Ch. Keghancel, J. Am. Chem. Soc., **83**, 765 (1961).
61. Ch. Keghancel, R. West, Там же, **84**, 3670 (1962).
62. J. C. Evans, R. A. Nyquist, Spectroch. Acta, **16**, 918 (1960).
63. J. V. Grand, G. Eglington, J. Nogman, J. Chem. Soc., **1960**, 2526.
64. Г. А. Куркчи, Канд. диссерт. МГУ, Хим. фак. М., 1964.
65. А. В. Иогансен, Докт. диссерт. МГУ, Хим. фак., М., (1969).
66. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Усп. химии, **35**, 531 (1966).
67. Е. М. Попов, Г. А. Коган, Ж. структ. химии, **8**, 476 (1967).
68. Е. М. Попов, Г. А. Коган, Теорет. экспер. химия, **1**, 295 (1965).
69. Б. Г. Шаховский, К. С. Мингалева, М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖХХ, **37**, 1378 (1967).
70. А. А. Петров, И. А. Мартина, К. С. Мингалев, Там же, **35**, 1720 (1965).
71. Н. И. Шергина, Н. И. Голованова, Л. Н. Никольская, А. К. Волков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 546.
72. Н. И. Голованова, Н. И. Шергина, А. Н. Волков, В. К. Воронов, В. Б. Модонов, Ю. М. Скворцов, Ж. прикл. спектр., **14**, 743 (1971).
73. H. Buchert, W. Zeil, Ztschr. Phys. Chem. (N. F.), **29**, 317 (1961).
74. H. Buchert, W. Zeil, Spectroch. Acta, **18**, 1043 (1962).
75. H. Buchert, B. Haals, W. Zeil, Там же, **19**, 379 (1963).
76. R. Sacher, D. Lemmon, F. Miller, Там же, **23A**, 1169 (1967).
77. R. Sacher, W. Davidsohn, F. Miller, Там же, **26A**, 1011 (1970).

78. F. Miller, D. Lemmon, Там же, **23A**, 1099 (1967).
79. Н. А. Чумaeвский, Оптика и спектроск., **10**, 69 (1961).
80. А. Б. Борисов, Н. В. Новикова, Н. А. Чумaeвский, Е. Б. Шкиртиль, ДАН, **173**, 855 (1967).
81. Quan Kadiot, Bill. Soc. Chim. France, **1965**, 35.
82. R. Mathis, P. Mazerolles, F. Mathis, Там же, **1961**, 1955.
83. R. Mathis, M. Sergent, P. Mazerolles, R. Mathis, Spectroch. Acta, **20**, 1407 (1964).
84. Т. В. Яковлева, А. А. Петров, Оптика и спектроск., **11**, 594, (1961).
85. Т. В. Яковлева, А. А. Петров, М. Д. Стадничук, Там же, **11**, 580 (1961).
86. Т. В. Яковлева, А. Петров, В. С. Завгородний, Там же, **12**, 200 (1962).
87. М. Д. Стадничук, Т. В. Яковлева, А. А. Петров, ЖОХ, **37**, 226 (1967).
88. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Т. И. Ермолаева, Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, **1970**, 1565.
89. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Э. И. Бродская, О. Г. Ярош, Н. В. Комаров, ДАН, **158**, 1143 (1964).
90. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Оптика и спектроск., **19**, 287 (1965).
91. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. И. Голованова, Н. В. Комаров, Э. И. Бродская, В. К. Мисюнас, ЖОХ, **35**, 1768 (1965).
92. Ю. А. Засядько, Р. Г. Мирсков, Н. П. Иванова, Ю. Л. Фролов. Ж. прикл. спектр., **15**, 718 (1971).
93. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. В. Комаров, Э. И. Бродская, И. И. Игонина, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 1126.
94. З. Б. Алаунс, З. А. Талайките, Тр. Лит. АН СССР, 1964, сер. Б., № 2, 57.

Научно-исслед. физико-химический ин-т
им. Л. Я. Карпова, Москва