

УДК 535.3+541.6+547.024

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

*Л. А. Которленко, С. А. Самойленко*

Рассмотрены результаты исследований колебательных спектров простых свободных радикалов, многоатомных нейтральных радикалов и многоатомных ион-радикалов.

Библиография — 141 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	639
II. Колебательные спектры простых свободных радикалов . . . . .	640
III. Колебательные спектры многоатомных свободных радикалов . . . . .	644
IV. Колебательные спектры ион-радикалов . . . . .	648

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы бурно развиваются химия и физика свободных радикалов. Это связано с тем, что свободные радикалы играют важную роль в качестве промежуточных частиц во многих химических реакциях и биологических процессах. Простые свободные радикалы обнаружены в спектрах планет, комет и звездных объектов. Многие проблемы структурной и теоретической химии, химической кинетики решают с помощью свободных радикалов. Свободные радикалы привлекались к решению таких вопросов, как строение электронных оболочек и их модификация под влиянием возмущений, механизмы химических реакций и физических процессов, вызывающих магнитную релаксацию ядер, и др. Интерес к свободным радикалам обусловлен также их широким применением во многих областях науки и техники. В физикохимии полимеров, в биофизике и молекулярной биологии они применяются как парамагнитные зонды и спиновые метки. В технике стабильные свободные радикалы играют роль ингибиторов деструкции полимерных материалов. Многие из них используются в магнетометрах и радиочастотных лазерах.

Подробно изучались химические свойства свободных радикалов, их спектры электронного парамагнитного резонанса, электронные спектры, рассчитывалась их электронная структура методами квантовой химии. Большой цикл исследований, посвященных электронным спектрам простых радикалов, отмечен Нобелевской премией 1971 года (монография Герцберга <sup>1</sup>). Колебательные же спектры, дающие ценную информацию как для идентификации свободных радикалов, так и для определения их электронного строения, исследованы мало. Более полно изучены колебательные спектры простых радикалов. Исследованию их инфракрасных спектров посвящены два обзора <sup>2,3</sup>, охватывающие литературу до 1971 г. Сведения о колебательных спектрах многоатомных радикалов в большинстве работ отрывочны и несистематичны. Лишь в последнее время появились первые работы, где поставлена и, более или менее полно, решена задача интерпретации колебательных спектров для некоторых многоатомных нейтральных и заряженных радикалов и оценено их силовое поле.

В предлагаемом обзоре проанализирована имеющаяся литература по колебательным спектрам многоатомных нейтральных и заряженных свободных радикалов, а также появившиеся в последние годы публикации по колебательным спектрам простых радикалов, не вошедшие в обзоры Эндруса и Миллигена 1971 г. по ИК-спектрам простых радикалов, стабилизированных в нейтральных жестких матрицах. Работы по спектрам многоатомных ион-радикалов разбиты на три группы. К первой относятся работы с качественным описанием спектров и приближительным отнесением одной-двух полос. Вторая группа объединяет исследования закономерностей изменения некоторых характеристических частот в ряду ион-радикалов близкого строения. Третью группу составляют появившиеся в последнее время работы, дающие основанную на расчете нормальных колебаний интерпретацию колебательных спектров некоторых стабильных ион-радикалов, а также оценку их силового поля и сопоставление силовых констант с параметрами электронного строения.

## II. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПРОСТЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Простые свободные радикалы, состоящие из нескольких атомов, очень неустойчивы благодаря исключительно высокой химической активности, так что регистрация их колебательных спектров сопряжена со значительными трудностями. Так как время их жизни весьма мало ( $10^{-3}$ — $10^{-5}$  сек), то, чтобы измерить колебательные спектры таких радикалов поступали двояко: 1) фиксировали свободные радикалы в жестких инертных матрицах, тем самым понизив их реакционную способность и увеличив время жизни настолько, чтобы можно было использовать обычные приборы; или 2) применяли инфракрасный спектрометр со временем сканирования меньше миллисекунды.

Поскольку создание такого прибора — сложная техническая задача, осуществленная сравнительно недавно<sup>4,5</sup>, широкое распространение получил метод матричной изоляции свободных радикалов. Возможность использования последнего для получения ИК-спектров свободных радикалов, а также неустойчивых молекул и ионов, была показана Пиментелом с сотр., в его же лаборатории этот метод развивался и совершенствовался. В обзорах<sup>2,3</sup> изложены детали и тонкости метода матричной изоляции, а также обсуждены способы получения и идентификации простых радикалов по их спектрам.

Почти во всех цитированных работах для надежности отнесения исследованы все возможные разновидности изотопного состава радикалов и сопоставлены спектры радикалов, полученных различным путем.

В указанных обзорах приведены результаты исследований ИК-спектров метильных и галогенметильных радикалов, радикалов, получающихся присоединением к двухатомной молекуле третьего атома (таких, например, как  $\text{HCO}$ ,  $\text{HalCO}$ ,  $\text{HalOO}$ ,  $\text{HOO}$ ), галогенсодержащих радикалов (таких, как  $\text{OF}$ ,  $\text{OCl}$ ,  $\text{CF}$ ,  $\text{CCl}$ ,  $\text{NF}_2$ ), радикалов, получающихся при фотоллизе силана и галогензамещенных силанов, а также некоторых других.

Многие работы, вошедшие в обзоры, находятся в стадии дальнейшего развития, о чем свидетельствует появление сообщений о продолжении исследований ИК-спектров радикалов, упомянутых в<sup>2,3</sup>. Так, авторам<sup>6</sup> удалось получить большую, чем в прежних работах, концентрацию радикала  $\text{HO}_2$ . Впервые приведены спектры четырех соединений формулы  $\text{DO}_2$  различного изотопного состава по кислороду. Расчет колебаний  $\text{HO}_2$  с различными вариациями изотопного состава подтвердил прежнее отнесение полосы  $1389\text{ см}^{-1}$  к деформационному колебанию  $\text{OON}$ , а по-

лосы  $1101\text{ см}^{-1}$  — к валентному колебанию связи О—О. Хорошее согласие с экспериментом для  $\text{DO}_2$  получено при значении валентного угла  $105 \pm 5^\circ$ . Относительно низкое значение силовой константы связи О—Н в  $\text{HO}_2$  и почти равные значения силовых констант связей О—О в  $\text{HO}_2$  и  $\text{O}_2$  сопоставимы с близостью их электронного строения, проявляющейся в том, что соответствующие электронные переходы для них расположены в одной области спектра. В опубликованной недавно работе<sup>7</sup> дан анализ колебательных спектров пероксида и дейтеропероксида, полученных различными способами. Отмечен положительный изотопный сдвиг колебания  $\nu_3$  ( $1101\text{ см}^{-1}$  для  $\text{HO}_2$  и  $1123\text{ см}^{-1}$  для  $\text{DO}_2$ ) и отрицательный для  $\nu_2$  ( $1389\text{ см}^{-1}$  для  $\text{HO}_2$ ,  $1020\text{ см}^{-1}$  для  $\text{DO}_2$ ). Анализ спектральных данных изотопзамещенных производных радикала  $\text{HO}_2$  приводит авторов к выводу о неэквивалентности атомов кислорода, свидетельствующей о несимметричном строении радикала.

Из работы<sup>8</sup> следует, что частота неплоского деформационного колебания метильного радикала ( $611\text{ см}^{-1}$ ) существенно отличается от значения, рассчитанного в гармоническом приближении. Риверс<sup>9</sup> показал, что это отклонение не противоречит плоскому строению радикала, установленному по данным ЭПР, если учесть ангармонизм неплоского движения. Успех этой работы побудил Смита и Эндруса<sup>10</sup> рассчитать с привлечением теории возмущения ангармоническую потенциальную функцию основного состояния для неплоских деформаций в ряду радикалов  $\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Рассчитанные функции сопоставлены с гармоническими и использованы для подтверждения наблюдаемых изотопных сдвигов. Для  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{X}$  существенный вклад в потенциальную энергию дают четвертичные ангармонические константы, вследствие чего гармонические силовые постоянные значительно понижены. Эти же авторы впоследствии расширили круг изученных методом ИК-спектроскопии галогенметильных радикалов, дополнив их исследованием ди- и триодметильных радикалов<sup>11</sup> и моноиодметильного<sup>12</sup>. В спектре  $\text{HCl}_2$  полоса  $1106\text{ см}^{-1}$  отнесена к колебанию угла  $\text{HCl}$ , а  $716\text{ см}^{-1}$  — к антисимметричному валентному колебанию связей  $\text{C—I}$ . Для  $\text{CDI}_2$  эти колебания дают полосы  $850$  и  $653\text{ см}^{-1}$  соответственно. Полоса  $693\text{ см}^{-1}$  радикала  $\text{CI}_3$  приписывается колебанию связей  $\text{C—I}$ . Спектр и силовое поле  $\text{CH}_2\text{I}$  сопоставлены с аналогичными характеристиками других моногалогенметильных радикалов. Во всех трех иодметильных радикалах отмечено необычно большое значение силовой константы связи  $\text{C—I}$  по сравнению со значением для  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода. Авторы считают, что для объяснения этого факта недостаточно учета изменения гибридизации в радикалах от  $sp^3$  до  $sp^2$ , и полагают, что здесь имеет место  $\pi$ -связывание типа  $\pi(p-p)$  и  $\pi(p-d)$ .

Миллиген и сотрудники<sup>13</sup>, анализируя ИК-спектры двух метилгалогенных радикалов  $\text{ClCF}_2$  и  $\text{FCCl}_2$ , установили, что связь  $\text{C—Cl}$  в радикале  $\text{FCCl}_2$ , как и в  $\text{HCCl}_2$  и  $\text{CCl}_3$ , значительно прочнее, чем в стабильных молекулах. Рассматривая возможность усиления связи  $\text{C—Cl}$  наличием  $\pi(p-d)$ -взаимодействия, авторы указывают, что оно будет значительным для плоской или почти плоской структуры, а для  $\text{CCl}_3$  установлено неплоское строение.

Одной из немногих работ, демонстрирующих возможность применения еще одного метода колебательной спектроскопии к изучению нестабильных свободных радикалов, является исследование спектра комбинационного рассеяния (КР) радикала  $\text{OF}$ , полученного фотолитически при облучении лазерным источником в аргоновой матрице<sup>14</sup>. Данные этой работы подтверждают отнесение, сделанное по ИК-спектру.

Столь же интересно в методическом отношении исследование спектров КР радикала  $\text{NF}_2$  в газообразном состоянии при высокой температуре (до  $250^\circ\text{C}$ )<sup>15</sup>. Частоты полносимметричных колебаний  $\nu_1=1074\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2=572\text{ см}^{-1}$  хорошо согласуются с соответствующими частотами в ИК-спектре газообразного состояния.

В работах<sup>16-18</sup> приведены наблюдающиеся в ИК-спектре частоты свободного радикала  $\text{NCN}$  в различных матрицах:  $\nu_2=423\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3=1475\text{ см}^{-1}$ . При большой концентрации радикала обнаружена полоса  $2672\text{ см}^{-1}$ , интерпретируемая<sup>19</sup> как  $(\nu_1+\nu_3)$ . Отсюда получено значение для  $\nu_1=1197\text{ см}^{-1}$ .

В спектре радикала  $\text{CNN}$  в матрице<sup>20</sup> обнаружены полосы  $\nu_2=393\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_1=1241\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3=2847\text{ см}^{-1}$ . Оценив силовые константы, авторы сделали вывод о том, что связь  $\text{CN}$  близка к тройной, а связь  $\text{NN}$  — к двойной. Частоты колебаний диазометильного радикала  $\text{HCNN}$  и его дейтерированного аналога приведены<sup>21</sup> без интерпретации. Свободному радикалу дицианметилу  $\text{C}_3\text{N}_2$  приписаны<sup>22</sup> полосы 1756, 1158 и  $392\text{ см}^{-1}$ . Эти значения близки к рассчитанным для линейной молекулы с силовыми константами молекул подобного строения.

С применением газовой кюветы с многократным отражением, обеспечивающим длину хода луча 80 м, получена ИК-полоса при  $1360\text{ см}^{-1}$ , отнесенная<sup>23</sup> к антисимметричному колебанию симметричного свободного нитратного радикала  $\text{NO}_3$  в газообразной фазе. Соответствующая полоса плоского нитратного иона  $1315\text{ см}^{-1}$ .

Миллиген и Джекокс<sup>24</sup> наблюдали для радикала  $\text{NH}_2$  ИК-полосы  $\nu_2=1499\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3=3220\text{ см}^{-1}$ , для<sup>15</sup>  $\text{NH}_2$ —1496 и  $3215\text{ см}^{-1}$  соответственно. В спектре  $\text{NDH}$  обнаружена полоса  $1321\text{ см}^{-1}$ , для  $\text{ND}_2$  характерна полоса  $1110\text{ см}^{-1}$ . Те же авторы, исследуя ИК-спектр  $\text{HNF}$  и его изотопных аналогов, пришли в работе<sup>25</sup> к такой интерпретации двух наблюдаемых фундаментальных частот:  $\nu_2=1432\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3=1000\text{ см}^{-1}$ .

В недавно опубликованной работе<sup>26</sup> Оджилви пересмотрел интерпретацию ИК-спектра радикала  $\text{HNO}$ , сделанную ранее<sup>27</sup>, и на основании сопоставления геометрических параметров радикала с частотами предложил новое отнесение полос: колебанию  $\text{N—H}$  он приписал полосу  $2719\text{ см}^{-1}$  и  $\text{N—D}$  —  $2043\text{ см}^{-1}$ , что соответствует большим длинам этих связей.

Эмиссионный ИК-спектр свободного радикала  $\text{OH}$  зафиксирован Мерфи<sup>28</sup> для фундаментальной и оберточной областей. Фундаментальная полоса оказалась слабее, чем ожидалось. Из отношения интенсивностей фундаментальной и оберточной полос определены относительные вероятности переходов, из которых вычислена функция дипольного момента  $\mu(\text{R})\text{OH}$ .

Все три фундаментальные частоты —  $\nu_1=985\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2=496\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3=1042\text{ см}^{-1}$  обнаружены для анион-радикала  $\text{SO}_2^-$ , стабилизированного в аргоновой матрице в виде комплекса с переносом заряда с  $\text{Cs}$  и другими щелочными металлами<sup>29</sup>. Из анализа изотопных данных следует, что взаимодействие  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{Cs}^+$  достаточно мало, так что все колебательные частоты нормального и изотопзамещенного  $\text{SO}_2^-$  можно рассчитывать без учета влияния  $\text{Cs}^+$  и получить хорошее согласие с экспериментом. Из небольшого расщепления основных частот сделан вывод о неэквивалентности атомов кислорода. По оценкам авторов, валентный угол  $\text{SO}_2^- \sim 160^\circ$ , а связь  $\text{SO}$  значительно слабее, чем в  $\text{SO}_2$ , что обусловлено добавлением 19-го валентного электрона на орбиталь, являющуюся связывающей для концевых атомов кислорода и разрыхляющей для связей  $\text{SO}$ .

Исследованию ИК-спектров дигалогенидов водорода в матрице посвящены работы<sup>30-32</sup>. В спектре свободного радикала  $\text{HCl}_2$  к колебанию  $\nu_3$  отнесена<sup>30</sup> полоса  $696\text{ см}^{-1}$ , в случае  $\text{DCl}_2$  ему соответствует полоса  $464\text{ см}^{-1}$ . Анализ ИК-спектра поглощения радикала  $\text{HBr}_2$  дает<sup>31</sup> значения  $\nu_3=727\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_1=165\text{ см}^{-1}$ , и указывает на линейное строение (симметрия  $D_{\infty h}$ ), как и в случае  $\text{HCl}_2$ . Для радикала  $\text{HI}_2$ , спектр которого также интерпретирован<sup>32</sup> в предположении симметрии  $D_{\infty h}$ , получены частоты  $\nu_3=682\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_1=121\text{ см}^{-1}$ . Потенциальные функции всех трех радикалов содержат большой четвертичный член, что обуславливает ангармонизм колебаний  $\text{H}-\text{NaI}$ . Из анализа силовых констант сделан вывод о том, что водородные связи в радикале  $\text{HNaI}_2$  и в ионах  $\text{HNaI}_2^-$  равны по силе. Сравнение силовых констант в ряду дигалогенидов водорода и соответствующих ионов приводит к выводу, что вклад четвертичного члена в потенциальную функцию больше для радикалов, чем для ионов. Для ионов вклад ангармонического члена уменьшается с увеличением размера атомов галогена. Эта тенденция еще резче проявляется в нейтральных радикалах.

Итак, удаление электрона с несвязывающей орбитали в  $\text{HNaI}_2^-$  мало сказывается на водородной связи, но четко проявляется в увеличении ангармонизма потенциальной функции. Исходя из данных для рассмотренных трех радикалов, авторы<sup>31</sup> предполагают, что  $\text{HF}_2$  должен быть стабильным.

Во вращающемся криостате, позволяющем делать измерения ИК-спектров и спектров ЭПР на одном и том же образце, сняты<sup>33</sup> спектры свободных радикалов  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{CO}$ . Спектры первых двух сняты для проверки методики; спектр ацетильного радикала, полученный впервые, исследован более детально. К колебанию карбонильной группы отнесена полоса с частотой  $1796\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $958\text{ см}^{-1}$  интерпретирована как валентное колебание связи  $\text{C}-\text{S}$ .

Недавно при флеш-фотолизе вакуумным ультрафиолетом<sup>34</sup> получены изолированные в матрице радикалы  $\text{C}_3$ ,  $\text{HC}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3$ , а также аллильный радикал, и выполнено предварительное отнесение ИК-полос.

Пиментел с сотр.<sup>35</sup> получил ИК-спектр метильного радикала в газобразном состоянии для области неплоских колебаний ( $450-740\text{ см}^{-1}$ ), пользуясь разработанным ими методом спектроскопии скоростного сканирования. Наблюдаемые частоты ( $607$  и  $603\text{ см}^{-1}$  для  $\text{CH}_3$ ,  $561$  и  $558\text{ см}^{-1}$  для  $\text{CH}_2\text{D}$ ,  $461\text{ см}^{-1}$  для  $\text{CD}_3$ ) близки к соответствующим частотам матрично-изолированного радикала и его дейтерированных производных и отнесены к неплоским деформационным колебаниям типа зонтичных. Показано, что более низкая частота обусловлена не инверсией пирамидальной молекулы, а колебательно возбужденным метильным радикалом. Потенциальная функция неплоского колебания рассчитана в предположении плоской структуры радикала. Ангармонизм описывается четвертичным членом и им нельзя пренебречь в случае  $\text{CD}_3$ .

В заключение раздела отметим предложенный Джонстоном с сотр.<sup>36</sup> способ наблюдения ИК-спектров свободных радикалов, основанный на методе молекулярной модуляции. При интенсивном флеш-фотолизе получается довольно большая концентрация радикалов, при которой вследствие быстрых реакций часто удается наблюдать не первично образованные частицы, а продукты их реакции. Предложенный метод позволяет измерять спектры свободных радикалов при очень низких концентрациях, получаемых с умеренными интенсивностями света. Фотолизирующий свет периодически включается и выключается, при этом слегка модулируется концентрация образующихся радикалов и других промежуточных продуктов. Периодическое изменение концентрации неустой-

чивых соединений, немного изменяя поглощение, модулирует интенсивность проходящего ИК-луча. При сканировании спектра модулированную интенсивность получают лишь в областях, характеристичных для радикалов или других короткоживущих продуктов. Из измерений фазового сдвига при молекулярной модуляции можно оценить время жизни радикала. В общем случае соединения идентифицируются по положению и форме ИК-полос. Но в случае, когда спектр неизвестен, или имеет место перекрывание полос, данный метод позволяет идентифицировать по величине фазового сдвига поглощающее вещество как исходный реагент, промежуточное соединение или вторичный продукт.

В цитируемой работе по спектрам поглощения и фазовым сдвигам в газовой фазе обнаружен радикал  $\text{ClO}$ , образующийся фотолитически из  $\text{Cl}_2$  и  $\text{O}_2$ ; частота  $942\text{ см}^{-1}$  согласуется со значением для матрично-изолированного радикала.

На основании анализа фазовых сдвигов ИК-поглощения радикалу  $\text{HO}_2$ , полученному фотолизом озона в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , приписана полоса  $1127\text{ см}^{-1}$  (для случая матричной изоляции —  $1101\text{ см}^{-1}$ ). Этот метод, хотя он и сложен технически, может дать ценную информацию о короткоживущих радикалах, особенно для очень низких концентраций.

### III. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Нейтральные радикалы, получаемые путем гомолитического разрыва связей, мало изучались методами колебательной спектроскопии. Работа Карагониса<sup>37</sup> является одной из первых, где использован ИК-спектр для определения строения трифенилметильного радикала. По числу ИК-активных колебаний сделан вывод о том, что для него наиболее вероятно плоская структура. В ИК-спектрах ряда перхлордифенилметильных и перхлортрифенилметильных радикалов авторы<sup>38</sup> не обнаружили особенностей, которые отражали бы их радикальный характер. Отмечен лишь небольшой батохромный сдвиг частоты бензольного кольца  $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ . Анализ колебательной структуры спектров люминесценции трех арилметильных радикалов приведен в<sup>39</sup> без отнесения колебательных частот.


Сведения об ИК-спектрах феноксильных радикалов содержатся в серии работ<sup>40–50</sup>. Для 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила<sup>40, 41</sup> отмечено исчезновение полосы ОН соответствующего фенола около  $2,7\text{ мкм}$  и появление полосы  $6,4\text{ мкм}$ , отнесенной к колебанию  $\nu$  ( $\text{C}-\dot{\text{O}}$ ) (звездочкой обозначен неспаренный электрон). По положению полос валентных колебаний углерод-кислородных связей и их количеству<sup>41–45, 48</sup> делались заключения о том, в какой форме (мономерной или димерной) существуют феноксильные радикалы. Те же полосы рассматривались при выяснении строения бирадикала 2,2-*бис*-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-пропана<sup>47</sup>.

Систематическое исследование ИК-спектров стабильных феноксильных радикалов и родственных молекул с целью выявления влияния неспаренного электрона на силовое поле молекулы выполнено в серии работ<sup>51–53</sup>. Интерпретированы ИК-спектры трех феноксильных радикалов — 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильного<sup>52</sup>, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(2',6'-ди-*трет*-бутилхинобензил)феноксильного (гальвиноксила) и 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилиндифеноксильного<sup>53</sup>. Установлено, что наиболее существенное различие в спектрах радикалов и родственных молекул (исходных фенолов и молекул хиноидного строения) наблюдается в области, где

расположены валентные колебания углерод-кислородных связей и углерод-углеродных связей кольца. Определены основные черты силового поля феноксильных радикалов и показано, что изменения в спектрах радикалов по сравнению со спектрами родственных молекул обусловлены главным образом изменением силового поля, а не геометрического строения. Анализ форм колебаний фенолов, радикалов, молекул хиноидного строения свидетельствует о преимущественном вкладе одной и той же координаты в сопоставляемые колебания. Следовательно, наблюдаемые смещения частот в ряду фенолы — радикалы — хиноидные структуры обусловлены изменением соответствующих силовых констант, а не форм колебаний (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

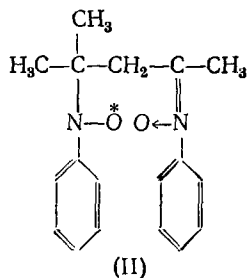
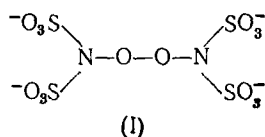
Силовые постоянные ( $\text{см}^{-2} \cdot 10^6$ ) углерод-углеродных связей кольца и углерод-кислородных связей в ряду фенол — феноксильный радикал — молекулы хиноидного строения

Связь	Фенол	Феноксильный радикал	Циклогекса-диенон	Хинон
	$q$			
$Q''$	7,00	13,88	16,02	16,18
$Q$	10,04	11,46	13,95	13,85
$Q'$	10,04	8,66	7,85	7,85
$Q''$	10,04	9,76	6,77	7,85

Таким образом, в работах <sup>52, 53</sup> предложена количественная оценка влияния неспаренного электрона на ИК-спектры посредством сравнения силовых констант радикалов и родственных молекул. Изменения частот неплоских деформационных колебаний связей С—Н кольца и интенсивностей углерод-кислородных связей в рассматриваемом ряду соединений свидетельствуют об уменьшении  $\pi$ -электронных зарядов на атомах углерода, образующих связи С—Н, а также об увеличении полярности связи СО.

ИК-спектроскопия применялась для выяснения строения ряда азотокисных радикалов <sup>3, 54–61</sup>. Для соли Фреми  $2\text{K}^+ \left[ \begin{array}{c} \text{O}_3\text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{O}^* \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}_3\text{S} \end{array} \right]$  вы-

полнено примерное отнесение частот к групповым колебаниям как для мономерной, так и для димерной форм <sup>54, 55</sup>. Валентное колебание связи  $\text{N} \text{---} \text{O}^*$  в мономерной форме отнесено к частоте  $1620 \text{ см}^{-1}$ , в димерной форме — к  $1260 \text{ см}^{-1}$ . На основании анализа ИК-спектра выбрана структура димера (I)



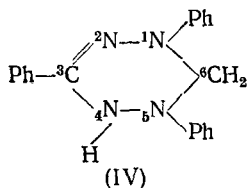
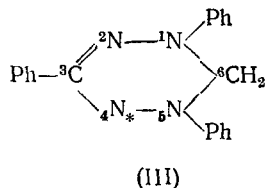
Исследуя ИК-спектры радикала Бенфильда (II), его производных, замещенных в ароматическом кольце, и исходных соединений, Тюдош

с сотрудниками<sup>56</sup> в качестве главного различия в спектрах радикалов и исходных соединений указывают на исчезновение полосы  $\text{OH} \sim 3300 \text{ см}^{-1}$ . Других особенностей, присущих радикалам, в спектрах не обнаружено.

Пиперидиновые нитроксидные свободные радикалы также охарактеризованы ИК-спектрами<sup>57-60</sup>. В<sup>58</sup> изучалась область  $1300-1400 \text{ см}^{-1}$  с целью обнаружения связи  $^{14}\text{N}-\dot{\text{O}}$ , частота валентного колебания которой равна  $1373 \pm 7 \text{ см}^{-1}$ <sup>60</sup>. В<sup>60</sup> определена также частота колебания связи  $^{15}\text{N}-\dot{\text{O}}$ , равная  $\sim 1353 \text{ см}^{-1}$ .

В спектре свободного диметоксифенилазотокисного радикала к  $\nu (\text{N}-\dot{\text{O}})$  отнесена<sup>61</sup> полоса  $7,43 \text{ мкм}$ . Оцененное значение силовой константы связи  $\text{N}-\dot{\text{O}}$  ( $8 \text{ мдин/Å}$ ) является промежуточным между значениями для простой и двойной связей.

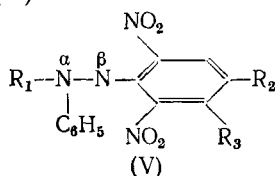
Синтезированный сравнительно недавно новый класс устойчивых незаряженных радикалов — вердазилов — изучался методом ИК-спектроскопии рядом авторов<sup>62-64</sup>. Кун и Тришман<sup>62</sup> отнесли колебания фенильных колец в 1,3,5-трифенилвердазиле (III) и в 1,5-дифенилвердазиле. Колебания же гетероцикла остались практически не отнесенными. Качественно анализируя ИК-спектр, авторы делают вывод о повышении симметрии радикала по сравнению с исходным лейкооснованием (IV), а также отмечают исчезновение полосы валентных колебаний  $\text{N}-\text{H}$  около  $3400 \text{ см}^{-1}$ .



В работе<sup>63</sup> приведено достаточно полное отнесение ИК-спектров вердазила (III) и его замещенных в одном арильном кольце, выполненное по аналогии с ранее исследованными формазанами. Валентному колебанию связи  $\text{NN}$  гетероцикла приписана полоса  $1340 \text{ см}^{-1}$ . Авторы работы<sup>64</sup> относят к этому колебанию в вердазиле (III) интенсивную полосу  $1145 \text{ см}^{-1}$ , а полосу  $1340 \text{ см}^{-1}$  — к валентному колебанию связи  $\text{CN}$  в группе  $\text{N}$ -фенил.

В этой же работе выполнено отнесение ИК-спектров исходного лейкооснования (IV), его дейтерированного в гетероцикле аналога и катиона вердазила (III), а также прослежены изменения в спектре при одноэлектронных превращениях в ряду катион — радикал. Спектры лейкооснования (IV) и радикала (III) существенно отличаются частотами валентных колебаний тетразольного кольца, частоты колебаний фенильных колец не изменяются. При образовании из радикала заряженных структур спектр претерпевает заметные изменения. В спектре катиона частота полосы  $1165 \text{ см}^{-1}$  валентного колебания  $\text{NN}$  повышается, а полосы  $1197 \text{ см}^{-1}$  валентного колебания связи  $\text{C}^6\text{N}$  — понижается по сравнению с частотами  $1145 \text{ см}^{-1}$  и  $1208 \text{ см}^{-1}$  соответствующих колебаний радикала; полоса  $1266 \text{ см}^{-1}$  колебания связи  $\text{C}^3\text{N}$  практически не смещается. Частоты колебаний фенильных колец при образовании иона изменяются мало. Основываясь на сдвигах частот валентных колебаний связей  $\text{C}^3\text{N}$  и  $\text{NN}$  для катиона авторы<sup>64</sup> предполагают, что значительная часть положительного заряда катиона локализована на атомах  $\text{N}^1$  и  $\text{N}^5$ , что согласуется с квантовохимическим расчетом  $\pi$ -электронной структуры катиона трифенилвердазила.

Исследование ИК-спектров серии свободных радикалов гидразинового типа общей формулы (V)



и исходных гидразинов позволило<sup>64, 65</sup> обнаружить изменения в спектрах, вызванные перераспределением электронной плотности вследствие появления неспаренного электрона. В ИК-спектрах стабильных гидразильных радикалов наблюдалось исчезновение полосы  $3300\text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями связи NH, и понижение ряда характеристических частот по сравнению с частотами исходных соединений. Сильные полосы  $1620$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к скелетным колебаниям пикрильного остатка и монозамещенного бензольного кольца у  $\alpha$ -атома азота соответственно, смещены в низкочастотную область на  $20\text{ см}^{-1}$ , что объяснено возросшим сопряжением за счет появления неспаренного электрона у  $\beta$ -атома азота. Наличием неспаренного электрона объяснено и появление новой полосы средней интенсивности в области  $1210\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ , отнесенной к валентным колебаниям центрального фрагмента  $\text{>N}-\dot{\text{N}}-$ .

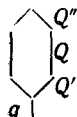
В ИК-спектре пропилена, адсорбированного на окиси цинка при  $125^\circ$ <sup>66</sup>, обнаружен отрыв атома H от метильной группы и появление полосы  $1545\text{ см}^{-1}$ , отнесенной к колебаниям полуторных связей CС аллильного радикала. Оценена также силовая константа этой связи —  $7,54\text{ мдин/Å}$ .

Колебательный спектр бензильного радикала, образующегося при флеш-фотолизе толуола или его монозамещенных в метильной группе галогенпроизводных, получен путем анализа колебательной структуры спектров люминесценции<sup>67–73</sup> и поглощения<sup>74, 75</sup>. Спектры эмиссии бензильного радикала с хорошо разрешенной колебательной структурой получены как для газообразной фазы с применением длинноходовой кюветы<sup>69</sup>, так и для радикала, захваченного в различных матрицах при низкой температуре<sup>67, 68</sup>. В работах<sup>70, 71</sup> приведены также спектры дейтерированных аналогов бензильного радикала и интерпретация колебательных частот, выполненная по аналогии с толуолом. В одной из последних работ<sup>72</sup> получены спектры люминесценции и поглощения бензильного радикала и *о*-, *м*- и *п*-фторбензильных радикалов в матрице адамантана и дан анализ колебательной структуры спектров всех этих радикалов. Колебательные частоты бензильного радикала хорошо согласуются с полученными в более ранних работах. ИК-спектр бензильного радикала, осажденного с неоновой матрицей на окошки из CsBr и CaF<sub>2</sub> при гелиевой температуре, приведен в<sup>73</sup> без отнесения.

Силовые постоянные бензильного радикала рассчитывались в работе<sup>76</sup> по калибровочной кривой из порядков связей, полученных по методу Хюккеля, а также методом самосогласованного поля в полуэмпирическом приближении с учетом электронно-колебательного взаимодействия<sup>77</sup>. Последние использовались<sup>78</sup> в расчете частот и форм плоских нормальных колебаний бензильного радикала, при этом равновесные длины связей радикала получены методом Паризера — Парра с варьированием резонансного интеграла  $\beta$ , заданного в виде степенной функции от порядка связи. Удовлетворительное согласие рассчитанных и

экспериментальных значений частот позволяет надеяться на применимость квантовохимической оценки длин связей и силовых постоянных при решении колебательной задачи для свободных радикалов. Сравнение колебательных спектров изоэлектронных радикалов — феноксильного и бензильного — свидетельствует о более существенном изменении силовых констант кольца феноксильного радикала, чем бензильного, по

ТАБЛИЦА 2  
Силовые постоянные ( $\text{см}^{-2} \cdot 10^{-6}$ )  
углерод-углеродных связей толуола  
и бензильного радикала

Связь	Толуол	Бензильный радикал
 $Q''$ $q$	6,77	8,13
$Q$	10,04	10,06
$Q'$	10,04	9,52
$Q''$	10,04	9,90

сравнению с исходными молекулами<sup>52</sup> (табл. 1, 2).

Квазилинейчатые спектры люминесценции успешно применялись для получения колебательных частот радикалов, полученных фотодиссоциацией дурола<sup>79, 80</sup>, ксилолов<sup>81</sup>, этилтолуолов<sup>82–84</sup>, диэтилбензолов<sup>85</sup>. Отнесение частот радикалов выполнено по аналогии с колебательными спектрами исходных молекул и родственных парамагнитных частиц.

Наблюдаемые<sup>86</sup> в спектре люминесценции бирадикала дифенилметилена колебательные частоты 630, 1010 и 1600  $\text{см}^{-1}$  близки по значениям к частотам бензола 606, 992 и 1600  $\text{см}^{-1}$ .

Недавно<sup>87</sup> приведена колебательная структура спектров флуоресценции и фосфоресценции свободного  $\alpha$ -инданильного радикала, полученного при  $\gamma$ -радиолизе индана, замороженного в нейтральной матрице при 77 К, и сделана попытка отнесения некоторых колебательных частот по аналогии с инданом.

В одном из последних сообщений<sup>88</sup> ИК-спектр исключительно устойчивого радикала перхлордифениламинила дан без какой-либо попытки его интерпретации.

#### IV. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ИОН-РАДИКАЛОВ

Ион-радикалы представляют собой удобную модель для выявления влияния неспаренного электрона на силовое поле молекулы, так как матрицы кинематических коэффициентов нейтральной молекулы и полученного из нее радикала не должны сильно отличаться (массы остаются теми же, и расстояния не должны резко изменяться). Основные изменения в колебательных частотах поэтому определяются изменением силовых констант.

До недавнего времени исследовались лишь ИК-спектры ион-радикалов. Только в последние годы появились первые сообщения о спектрах КР и резонансного комбинационного рассеяния (РКР) в связи с усовершенствованием методики получения спектров КР и использованием лазеров для их возбуждения.

Работы по колебательным спектрам ион-радикалов можно приблизительно разбить на три группы. К первой, наиболее многочисленной, относятся работы, содержащие спектры и их качественное описание с приблизительным отнесением одной-двух полос<sup>61, 89–101</sup>. Вторая группа работ<sup>102–126</sup> объединяет исследования закономерностей смещения частот некоторых характеристических колебаний в ряду ион-радикалов близкого строения и корреляции этих смещений с изменением параметров электронного строения. К третьей группе<sup>127–137</sup> можно отнести появившиеся лишь в последнее время работы, дающие достаточно полную интерпретацию колебательных спектров ион-радикалов, основанную на

расчете нормальных колебаний, а также оценку силового поля и сопоставление силовых констант с параметрами электронного строения.

Начало исследованиям ИК-спектров свободных ион-радикалов положено в 1954—1955 гг. работами Кайнера и Оттинга<sup>61, 69</sup>. Они получили ИК-спектры различных азотсодержащих катион-радикалов и сравнили их со спектрами соответствующих нейтральных молекул для установления закономерности изменений в спектрах при переходе от молекул к катион-радикалам. Появление неспаренного электрона в радикальных солях вторичных и третичных *пара*-замещенных ариламинов приводит к резкому усилению полос валентных колебаний фенильных колец в области 6,25 мкм и полосы деформационных колебаний СН при 8,5 мкм<sup>61</sup>. В спектре пентафенилпирролперхлората эти эффекты проявляются значительно слабее, однако очень сильно увеличивается интенсивность полос 6,92 и 7,11 мкм<sup>61</sup>. В спектре пиоцианинийперхлората обнаруживается сильное повышение интенсивности полос СН при 3,3 и 3,4 мкм и появление двух полос 2,90 и 2,95 мкм, приписываемых колебаниям связей ОН и NH соответственно. Для пиоцианинперхлората отличить  $\nu(\text{OH})$  от  $\nu(\text{NH})$  на основе полосы 3,1 мкм невозможно вследствие мостиковой связи между атомами N и O<sup>61</sup>.

В работе<sup>89</sup> исследованы спектры ион-радикалов, получающихся при взаимодействии электронодонорной молекулы N,N,N',N'-тетраметил-*p*-фенилендиамина (ТМПД) с электроноакцепторными молекулами галогензамещенных производных *p*-бензохинона. В спектре анион-радикалов отмечено понижение частоты  $\nu(\text{C}=\text{O})$  до 6,5 мкм (6 мкм для нейтральной молекулы). Спектр катиона характеризуется ослаблением полос  $\nu(\text{CH})$  и  $\gamma(\text{CH})$  при 3,5 и 12,3 мкм, сильным сдвигом полосы  $\delta(\text{CH}_2)$  к 7,55 мкм, и подобен спектру катиона в радикальной соли с неорганическим перхлорат-анионом (голубой Вюрстера).

К первой группе следует отнести и серию работ Мацунаги<sup>90–96</sup>, содержащих ИК-спектры радикальных солей. Он исследовал ИК-спектры анионов в натриевых и калиевых солях тетрахлор-*p*-бензхингидрона, *p*-бифенохингидрона, тетрахлор- и тетрабром-*p*-бифенохингидрона<sup>90</sup>. Используя приближенное соотношение между силовой константой и порядком связи и эмпирическую зависимость  $\nu(\text{C}=\text{O})$  от силовой константы, автор рассчитал порядки связей  $P(\text{C}=\text{O})$  и силовые константы для анион-радикалов.

Спектры катион-радикалов в солях фенотиазина с иодом и бромом подобны и резко отличны от спектра исходной молекулы<sup>91, 92</sup>. Установлена неизменность ИК-спектров катион-радикалов дибензофенотиазина при замене анионов  $\text{Cl}^-$  на  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ <sup>93</sup>, а также на анион перхлората, т. е. спектры радикалов определяются в основном отсутствием одного электрона на верхней заполненной орбитали и не зависят от природы противоиона. Тот же вывод справедлив и для ИК-спектров радикальных солей феноксазина, феноселеназина и бензофенотиазинов с иодом и бромом<sup>94</sup>. Исследование ИК-спектров катион-радикалов этих же соединений с галогензамещенными производными *p*-бензохинона в качестве анионов показывает<sup>95</sup>, что природа катион-радикалов в случае органических и неорганических анионов одна и та же. На основании сдвига карбонильной полосы в спектрах анионов сделан вывод о том, что связь  $\text{C}=\text{O}$  теряет ~30% двоевязности, а кольцо — хиноидную структуру. Этим объяснено резкое отличие ИК-спектров анион-радикалов от спектров нейтральных молекул. Спектры таких анион-радикалов семихинонов также подобны спектрам таковых анион-радикалов в солях со щелочными металлами. Присутствие подобных семихинонных анион-радикалов наблюдалось<sup>96</sup> в ИК-спектрах комплексов дибензофенотиазина с

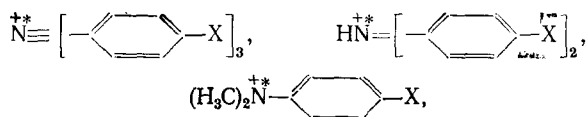
дихлордициан-*n*-бензохиноном, 5,6,11,12-бис-(дитио)-нафтацена с *o*-хлоранилом и ферроцена с тетрахлор-*n*-дифенохиноном. Исследованные в рассмотренной серии работ Мацунаги радикальные соединения привлекли к себе внимание как органические полупроводники, и их ИК-спектры изучались параллельно с электропроводностью.

ИК-спектр анион-радикала 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) в растворе с различными противоионами обнаруживает bathochromный сдвиг  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  (от 4,50 в нейтральной молекуле до 4,55—4,60 мкм в анион-радикале<sup>97</sup>). Сравнение ИК-спектров радикальных солей (ТЦХМ)<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> и (ТМПД)<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, записанных в нуйоле, со спектром соли (ТМПД)<sup>+</sup>(ТЦХМ)<sup>-</sup> приводит<sup>98</sup> к выводу, что в последней соли оба компонента присутствуют в ионной форме. Спектры КР и ИК-спектры получены<sup>99</sup> для ион-радикальных комплексов ТЦХМ с катионами различной природы. Спектры не интерпретированы, но отмечены характерные интенсивные полосы в области 1100—1300 см<sup>-1</sup>.

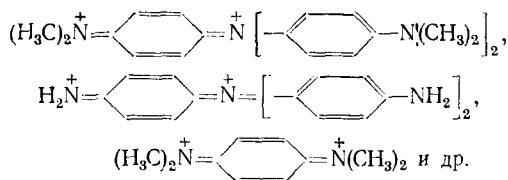
Снятые в нуйоле и гексахлорбутадиене ИК-спектры радикальных солей: трифениламмонийбромантимоната, трифенилметилхлорстанната, три-*n*-толиламмонийхлорантимоната, три-*n*-толилметилгексафторниобата и три-*n*-толиламмонийгексафтортанталлата приведены<sup>100</sup> без интерпретации.

Исследуя серию анион-радикалов, полученных из алкилнитробензолов со щелочными металлами в диоксане, Накаи<sup>101</sup> установил, что наиболее существенным различием между спектрами анион-радикалов и нейтральных молекул является повышение интенсивности полосы антисимметричных валентных колебаний нитрогруппы.

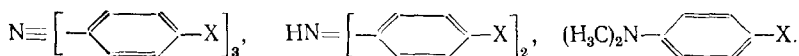
Ко второй группе относятся работы<sup>102-104</sup> с более детальным исследованием ИК-спектров ряда ди- и триариламинных катион-радикалов:



где X—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, F, Cl, OH, NOCH<sub>3</sub>, и хинондииминных красителей (двузарядных катионов):



В<sup>102</sup> при некоторых упрощениях установлено соотношение между порядком связи, рассчитанным в приближении Хюккеля, и частотами валентных колебаний связей бензольное кольцо—заместитель и связей бензольное кольцо—атом азота в ариламинных радикальных солях, объясняющее наблюдаемое повышение этих частот в катионах по сравнению с нейтральными молекулами. В<sup>103, 104</sup> выполнено отнесение спектров названных выше радикалов и красителей на основании интерпретации спектров исходных нейтральных молекул (лейкооснований):



Сравнение ИК-спектров свидетельствует о родстве строения одно- и двузарядных катионов. Превращение радикала в краситель не вызывает столь резкого изменения строения, как превращение лейкооснования в радикал. Наблюдаемые изменения в спектрах радикалов и красителей по сравнению со спектрами лейкооснований позволяют предположить следующую картину электронного строения катионов. Возникающий на центральном атоме азота положительный заряд приводит к смещению электронов несвязанной пары центров заместителей N, O и F в связях CN, CO и CF, благодаря чему прочность этих связей увеличивается. В результате вызванного этим перераспределения электронной плотности силовые константы связей CC бензольного кольца претерпевают изменения. Тщательное исследование  $\nu(\text{C}-\text{N})$  в радикалах и красителях и привлечение данных для многих других соединений позволили<sup>104</sup> сделать вывод о выравнивании порядков связей CN.

Позднее Савицкий и Кузнецов<sup>105</sup> исследовали ИК-спектры вюрстеровских солей *n*-фенилендиамин (ПФА), N,N-диметил-*n*-фенилендиамина (ДМПД) и ТМПД. Спектры радикальных солей отнесены по аналогии со спектрами исходных аминов и на основании изотопических смещений частот в дейтерированных соединениях. Наиболее значительные изменения в спектрах радикальных солей по сравнению с исходными аминами претерпевает область скелетных колебаний с тенденцией к повышению частот, связываемой авторами с увеличением хиноидного характера азот-углеродного скелета. Установлено, что в случае (ПФА)<sup>+</sup> и (ДМПД)<sup>+</sup> в формировании кристаллического состояния участвуют водородные связи анионов (Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>) и аминогрупп катионов, уменьшая парамагнетизм этих солей. В парамагнитной соли (ТМПД)<sup>+</sup> кристаллическое состояние образуется без участия водородных связей, очевидно вследствие стерических препятствий.

Анион-радикалы полициклических сопряженных углеводородов получают с большим выходом и достаточно стабильны в вакууме. Это делает их удобными объектами для исследования методом ИК-спектроскопии. Качкуровой<sup>106-108</sup> исследованы ИК-спектры анион-радикалов нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена, полученных в вакууме при взаимодействии с металлическим калиевым зеркалом в тетрагидрофуране. Для облегчения отнесения наблюдаемых полос в ИК-спектрах анион-радикалов снимались также спектры дейтерированных аналогов. Автор отмечает общую тенденцию к понижению частот при радикализации, которую связывает с тем, что наличие на разрыхляющей орбитали неспаренного электрона, уменьшая прочность всех связей в радикале, приводит к снижению силовых констант и увеличению длин связей. Особенно большим оказалось смещение частоты неплоских деформационных колебаний СН. С увеличением числа колец в углеводороде это смещение уменьшается вследствие понижения электронной плотности на атомах углерода. В случае тетрацена и пентацена удалось получить дианионы<sup>108, 109</sup>. Рассмотрение их спектров в дополнение к спектрам моноанионов позволило проследить влияние двух последовательно добавляемых электронов на некоторые колебания. В спектрах дианионов обнаруживается дальнейшее понижение ряда частот по мере увеличения электронной плотности на атомах углерода в кольце. Смещение частот неплоских колебаний СН больше для тетрацена, чем для пентацена, так как добавочный электрон распределяется по большему числу ароматических колец.

Предварительное отнесение некоторых ИК-полос и линий КР анион-радикала нафталина, наблюдаемых авторами<sup>110</sup>, согласуется с результатами Качкуровой<sup>106, 107</sup>.

При исследовании структуры электронных спектров поглощения катион-радикалов нафталина, антрацена и фенантрена в стекловидной борной кислоте <sup>111</sup> получены частоты валентных колебаний связей СС кольца, равные 1485, 1411, 1356  $\text{см}^{-1}$  соответственно, и смещенные в низкочастотную сторону по сравнению с аналогичными частотами нейтральных молекул. В ИК-спектре катион-радикала полифторированного нафталина <sup>112</sup> также наблюдалось исчезновение полос в области 1600—1670  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям углерод-углеродных связей кольца, и появление полос  $\sim 1550\text{—}1590\text{ см}^{-1}$ . Как и в случае анион-радикалов <sup>106, 107</sup>, такое понижение частот вызвано ослаблением связей.

В работе <sup>113</sup> исследованы ИК-спектры и спектры КР анион-радикала антрацена, полученного в виде твердой пленки соосаждением в вакууме паров антрацена и калия. По колебательным и электронным спектрам зафиксированы пленки с различным соотношением калия и антрацена — 1 : 2; 1 : 1; 2 : 1. Авторы отмечают нерегулярность в поведении некоторых частот, несмотря на то что, вообще говоря, перенос дополнительного электрона разрыхляет связи. Поэтому по мнению авторов, настоятельно необходим анализ силовых констант как для реальной интерпретации спектров, так и для количественной оценки влияния дополнительного электрона. В <sup>106, 107</sup> такая нерегулярность смещения частот не замечена, очевидно, из-за невозможности наблюдать полный спектр антрацена, растворенного в тетрагидрофуране.

В появившейся в последнее время работе <sup>114</sup> обнаружено резонансное усиление некоторых полос в спектре КР анион-радикала и дианиона антрацена в тетрагидрофуране. По предварительному отношению, больших различий между твердым состоянием и раствором не обнаружено, но для полной уверенности в правильности отнесения необходим анализ нормальных координат и данные по дейтерированным соединениям. В более поздней работе тех же авторов <sup>115</sup> наблюдался резонансовый вариант спектра КР анион-радикала бифенила в тетрагидрофуране. Отнесение полос выполнено по аналогии с нейтральным бифенилом. Наблюдалось как положительные, так и отрицательные сдвиги полос. Завышенное значение частоты валентного колебания центральной связи сопряжено с увеличением ее порядка.

Исследование анион-радикалов ряда ароматических нитрилов (бензонитрила, 1- и 2-цианнафталина, 4-цианбифенила, 9-цианфенантрена, 1-цианпирена, 9-цианантрацена и др.), полученных как реакцией нитрилов со щелочными металлами в тетрагидрофуране <sup>116</sup>, так и электрохимическим восстановлением в диметилсульфоксиде <sup>117</sup>, позволило установить понижение частоты неплоских деформационных колебаний СН при радикализации. О малом изменении полярности связей СН можно судить по практически одинаковым интенсивностям этих полос в исходных нитрилах и анион-радикалах. Радикализация приводит к ослаблению валентных связей СС и соответственно понижению частот в области 1600  $\text{см}^{-1}$  и повышению их интенсивности. Наиболее чувствительными к изменению структуры ароматических нитрилов при восстановлении оказались полосы валентных колебаний нитрильных групп  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . В анион-радикалах их частоты понижаются на 95—140  $\text{см}^{-1}$ , а полуширины увеличиваются от 7—9 до 22—45  $\text{см}^{-1}$ . Интегральные интенсивности нитрильных полос возрастают при этом примерно на порядок.

При появлении еще одного электрона на антисвязывающей орбитали в дианионах нитрилов <sup>118</sup> понижение частоты нитрильной группы в 1,5 раза больше, чем для монозарядных анионов. При этом полуширины увеличиваются до 50—70  $\text{см}^{-1}$ , а интегральные интенсивности возрастают на два порядка по сравнению с наблюдаемыми для нейтральных моле-

кул. Такая чувствительность колебания связи  $C\equiv N$  к изменению электронного строения обусловила широкое исследование поведения нитрильных полос при образовании анион-радикалов из целого ряда ароматических нитрилов<sup>119, 120</sup>. Характеристичность этого колебания позволяет по изменению его частоты судить об изменении порядка связи  $C\equiv N$ , а также ее силовой константы. Показано, что сдвиг  $\nu(C\equiv N)$  коррелирует с понижением рассчитанных порядков связей  $P(C\equiv N)$ . Для ароматических анион-радикалов с двумя нитрильными группами кроме интенсивной полосы  $\nu_{as}(C\equiv N)$  появляется слабая более высокочастотная полоса  $\nu_s(C\equiv N)$ , не разрешенная по соображениям симметрии в нейтральных молекулах, но активная в анион-радикалах, по мнению авторов<sup>119</sup>, вследствие несимметричного расположения противоиона.

ИК-полосы анион-радикалов изотопзамещенных  $^{15}N$  нитрилов<sup>120</sup> обнаруживают меньший изотопный сдвиг, чем в случае нейтральных молекул, что свидетельствует о большем вкладе в энергию колебания соседних с N связей  $CC$ . Анализ колебаний анион-радикалов с двумя нитрильными группами приводит к выводу о том, что превращение молекулы в радикал вызывает значительное увеличение колебательного взаимодействия между разделенными группами  $C\equiv N$ . Оценено значение силовой константы взаимодействия ( $F_{CN,CN} \sim 0,3 \text{ мдн/Å}$ ) на основании простой колебательной модели ( $N\equiv C-C\cdots C-C\equiv N$ ). Основным фактором увеличения колебательного взаимодействия в анион-радикалах является большая подвижность неспаренного электрона на антисвязывающей орбитали.

Валентная частота карбонильной группы является удобным индикатором изменения ее электронного строения. В работах<sup>121, 122</sup> показано, что она может использоваться для определения плотности неспаренного электрона на карбонильной группе в анион-радикалах кетонов. Смещение карбонильной полосы в спектре радикала по отношению к ее положению в нейтральной молекуле описывается уравнением

$$\Delta\nu(C=O) = A\rho, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность неспаренного электрона на карбонильной группе,  $A$  — константа, равная  $250 \text{ см}^{-1}$ , т. е. примерно половине той величины, на которую отличаются частоты двойной и простой связей  $CO$ . Аналогичная зависимость распространяется также на нитрильную и сульфонильную группы. Попытка получить подобную зависимость для арильной группы оказалась безуспешной, что, по нашему мнению, вполне закономерно, если принять во внимание сложную форму валентных колебаний кольца. Соотношение (1) весьма полезно при отнесении частот  $\nu(C=O)$  восстановленных форм карбонильных соединений. В частности, этим соотношением руководствовались авторы<sup>123</sup>, интерпретируя полосы  $\nu(C=O)$ ,  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C\equiv N)$  в ИК-спектрах дианиона и анион-радикала бис-(карбодициан)циклобутадиена, изученных в растворе в диметилсульфоксиде. Для карбонильных полос отмечено понижение среднего значения частоты в анион-радикалах на  $\sim 35 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с нейтральной молекулой, а при дальнейшем восстановлении до дианиона — еще на  $\sim 43 \text{ см}^{-1}$ . Оценка плотности неспаренного электрона на карбонильной группе в анион-радикалах по уравнению (1) дает значение 0,17. Наблюдалось также понижение нитрильных частот при переходе от нейтральной молекулы к анион-радикалу и дианиону.

Величина и направление смещений частот карбонильных полос в ИК-спектрах анион-радикалов и дианионов бензофенона, флуоренона, фенантрахинона и антрахинона в полярных растворителях по уравне-

нию (1) дают <sup>124</sup> примерно тот же порядок плотности электронов на карбонильной группе, что и расчет в приближении Хюккеля. Уменьшение двоевязности карбонильной связи по мере накопления отрицательного заряда на разрыхляющей орбитали отражено в изменении силовых констант, рассчитанных из порядков связей и их самополяризуемостей по формуле Коулсона и Лонге — Хиггинса.

При восстановлении нескольких дикетонов на металлическом зеркале в тетрагидрофуране <sup>125</sup> исследовалась ИК-область карбонильных и арильных частот (1800—1500 см<sup>-1</sup>). По смещению этих частот и изменению цвета раствора сделан вывод о двухступенчатом восстановлении дикетонов.

В ИК-спектре дианиона тетрафенилэтилена <sup>126</sup> арильная частота понижена на 36 см<sup>-1</sup> по сравнению с нейтральной молекулой, а  $\nu$  (C=C) не обнаружена. Большой сдвиг арильной частоты наряду с данными ЯМР и квантовохимическими расчетами электронной плотности позволили высказать предположение о почти плоском строении дианиона и сильной делокализации антисвязывающих электронов.

В отличие от анион-радикалов в растворах стабильные анион-радикалы в твердой фазе дают спектр, достаточно полный для того, чтобы можно было с большей уверенностью интерпретировать его и оценить силовое поле. Недавно такие исследования проведены для анион-радикалов хлоранила ( $n=QCl_4$ ) <sup>127</sup>, броманила ( $n=QBr_4$ ) <sup>128, 129</sup>, 2,5-дибром-3,6-дихлор-*n*-бензохинона ( $n=QBr_2Cl_2$ ) <sup>130</sup> и тетрацианэтилена <sup>131, 133—135</sup>. Для всех этих соединений спектры нейтральных молекул и анион-радикалов существенно различны. Это обусловлено, по-видимому, различием их внутримолекулярных силовых полей. Влияние кристаллического поля на колебательные частоты принималось малым и не учитывалось. Силовые поля анион-радикалов галогензамещенных производных *n*-бензохинона оказались близкими. Во всех трех соединениях появление неспаренного электрона на нижней разрыхляющей орбитали связано со значительным понижением частот валентных колебаний связей C=O и C=C. В силовом поле это вызывает понижение силовых констант связей C=O, C=C, C—Br (а в случае  $n=QBr_2Cl_2$  — и связи C—Cl) и повышение силовой константы связи C—C (табл. 3). Силовое поле анион-радикалов получено из силового поля нейтральных молекул путем вариации диагональных силовых постоянных.

ТАБЛИЦА 3

Силовые константы, мдн/А нейтральных молекул  $n-QBr_2$ ,  $n-QCl_2$ ,  $n-QBr_2Cl_2$  и соответствующих им анион-радикалов \*

Связь	Нейтральные молекулы			Анион-радикалы		
	$n-QCl_4^{127}$	$n-QBr_4^{128}$	$n-QBr_2Cl_2^{130}$	$n-QCl_4^{127}$	$n-QBr_4^{128}$	$n-QBr_2Cl_2^{130}$
C=O	9,7	9,62	9,62	7,3	7,40	7,40
C=C	6,6	6,67	6,67	6,1	6,26	6,26
C—C	3,0	2,96	2,96	3,5	3,33	3,33
C—Br	—	2,63	2,63	—	2,17	2,17
C—Cl	2,67	—	2,67	2,67	—	2,45

\* Здесь Q — бензохинон.

Силовые константы могут быть выражены через порядки связей и их самополяризуемости по соотношению Коулсона и Лонге — Хиггинса. Для гомеоплярных связей C=C и C—C член с самополяризуемостью оказывается малым, что выражается в линейной зависимости силовых

констант от порядков связей. Оцененные по известным силовым константам порядки связей  $P(C=O)$  и  $P(C-C)$  согласуются с результатами квантовохимических расчетов для *n*-бензохинона. Для связи  $C=O$  порядок связи хуже согласуется с рассчитанным квантовохимически, но тенденция понижения  $P(C=O)$  при переходе от нейтральной молекулы к анион-радикалу и здесь сохраняется. Длины связей, полученные из оцененных таким образом порядков связей, также согласуются с рассчитанными квантовохимически: связи  $C=O$  и  $C=C$  удлиняются, а связи  $C-C$  — укорачиваются.

Из данных по ИК-спектрам анион-радикалов хлоранила и броманила<sup>132, 129</sup> было получено распределение спиновой плотности в предположении, что коэффициенты атомных орбиталей в молекулярных орбиталях анион-радикалов остаются такими же, как в нейтральных молекулах. Полученные спиновые плотности и рассчитанные из констант сверхтонного расщепления на  $^{17}O$  в спектре ЭПР анион-радикала *n*-бензохинона близки по величине.

В<sup>127–132</sup> показано, что определяющим фактором частотных различий в ИК-спектрах нейтральных молекул и анион-радикалов является различие их электронного строения. Некоторое различие порядков связей, полученных из ИК-спектров и рассчитанных квантовохимически, может быть вызвано частотными сдвигами под влиянием кристаллического поля. Эффект кристаллического поля может быть различным для молекул и радикалов. Кроме того, строго говоря, матрицы кинематических коэффициентов анион-радикалов и нейтральных молекул не идентичны, что также может дать некоторый вклад в частотные сдвиги. Наборы силовых констант для анион-радикалов в<sup>127, 128, 130</sup> не являются поэтому единственно возможными. Но основные выводы об электронном строении сделаны из анализа изменения частот валентных колебаний, и перечисленными эффектами в первом приближении можно пренебречь.

ИК-спектр анион-радикала тетрацианэтилена оказался особенно интересным<sup>131, 133–135</sup>. Кроме существенно сдвинутых в низкочастотную сторону полос валентных колебаний связей  $C\equiv N$  — 2208 и 2183  $cm^{-1}$  (в нейтральной молекуле 2262 и 2230  $cm^{-1}$ ) и очень интенсивной полосы 1371  $cm^{-1}$ , в области 600—1300  $cm^{-1}$ , где расположены самые интенсивные полосы нейтральной молекулы, в спектре анион-радикала отсутствует сколько-нибудь заметное поглощение. Здесь находятся лишь крайне слабые полосы 1187 и 970  $cm^{-1}$ , соответствующие интенсивным полосам 1155 и 959  $cm^{-1}$  валентных колебаний связей  $C-C$  в нейтральной молекуле. Так как не было никаких других источников появления полосы 1371  $cm^{-1}$ , она была отнесена к полносимметричному колебанию связи  $C=C$  (в спектре КР нейтральной молекулы  $\nu(C=C)=1573$   $cm^{-1}$ ).

Для объяснений такой активации полносимметричного колебания в ИК-спектре и дезактивации антисимметричных колебаний связей  $C-C$ <sup>131, 133</sup> привлекли теорию активации Фергюссона и Матсена и предположение<sup>134</sup> о вибронном взаимодействии. С такими предположениями и на основании анализа плоских нормальных координат интерпретирован спектр анион-радикала тетрацианэтилена и оценены силовые константы связей потенциальной функции простого поля Юри—Брэдли. Таблица 4 демонстрирует хорошее согласие результатов разных авторов. Как видно из табл. 4, дополнительный электрон на низшей антисвязывающей орбитали тетрацианэтилена вызывает понижение силовых констант связей  $C=C$  и  $C\equiv N$  и увеличение силовой константы связи  $C-C$ , так что связь  $C-C$  делается прочнее, чем  $C=C$ . Симбатное изменение порядков связей, оцененных из данных по ИК-спектру, согласуется с результатами квантовохимических расчетов.

ТАБЛИЦА 4

Силовые константы,  $\text{мдж/Å}$  тетрацианэтилена и его анион-радикала

Связь	Нейтральная молекула		Анион-радикал	
	данные <sup>131</sup>	данные <sup>135</sup>	данные <sup>131</sup>	данные <sup>135</sup>
C=C	6,31	6,59	4,00	4,54
C—C	4,80	5,32	5,23	5,68
C≡N	16,84	17,04	15,70	16,34

Исследование спектра РКР анион-радикала тетрацианэтилена<sup>135</sup> доказывает справедливость предположения о вибронном взаимодействии и подтверждает сделанное ранее отнесение ИК-спектра.

Выводы недавно появившихся работ<sup>136, 137</sup> по ИК-спектрам и спектра КР аниона хлоранила согласуются с результатами работы<sup>127</sup>, несмотря на то что здесь отмечена недостаточность варьирования одних лишь диагональных силовых констант при переходе от нейтральной молекулы к анион-радикалу. ИК-спектр анион-радикала тетрацианхинона<sup>137</sup> удовлетворительно описывается силовым полем, полученным варьированием диагональных силовых констант связей и констант взаимодействия связей нейтральной молекулы. Изменение силовых констант взаимодействия связей авторы связывают с перестройкой хиноидного кольца в направлении бензoidной структуры.

Возможности метода РКР в применении к исследованию свободных радикалов продемонстрированы в<sup>138</sup> на примере изучения анионов и дианионов ряда ароматических соединений (антрацена, дифенила, терфенила, дифенилбутадиена, перилена, бензофенона). Наблюдаемые различия в спектрах РКР больше при переходе от молекулы к аниону, чем при переходе от аниона к дианиону. Появление некоторых новых полос для заряженных форм объяснено изменением правил отбора в резонансных условиях возбуждения. В работе отмечена перспективность исследования спектров РКР систем с возможными сильными вибронными взаимодействиями типа свободных радикалов и полизаряженных ионов, обладающих подвижными электронами.

Те же авторы<sup>139</sup>, исследуя спектры РКР отрицательных и положительных моно- и дионов тетрацена, обнаружили значительное изменение интенсивности при переходе от нейтральных молекул к ионным формам и установили, что на спектры влияет в основном величина заряда, а не его знак.

В кратком сообщении о спектре РКР катион-радикала парафенилендиамина<sup>140</sup> отмечаются в качестве преимуществ метода его высокая концентрационная чувствительность и возможность исключения мешающего влияния растворителя. Интерпретация спектра предполагает структуру радикал-катиона с частично двоевязным характером связей C—N.

Выполненное в одной из самых последних работ<sup>141</sup> тщательное исследование ИК-спектров и спектров КР радикальной соли ТЦХМ состава  $\text{Cs}_2(\text{ТЦХМ})_3$  и ее дейтеропроизводных, сопоставленное с результатами рентгеноструктурного анализа, приводит к очень интересному заключению о строении этой соли: в ее состав ТЦХМ входит в виде двух анион-радикалов и одной нейтральной молекулы.

Таким образом, анализ рассмотренной литературы свидетельствует о плодотворности применения методов колебательной спектроскопии для исследования изменения электронного строения при превращении молекул в радикалы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Герцберг, Спектры и строение простых свободных радикалов, «Мир», М., 1974.
2. L. Andrews, Ann. Rev. Phys. Chem., 22, 109 (1971).
3. D. E. Milligan, M. E. Jacox, Adv. High. Temp. Chem., 4, 1 (1971).
4. G. C. Pimentel, K. C. Herr, J. Chim. Phys., 61, 1509 (1964).
5. K. C. Herr, G. C. Pimentel, Appl. Opt., 4, 25 (1965).
6. M. E. Jacox, D. E. Milligan, J. Mol. Spectrosc., 42, 495 (1972).
7. D. W. Smith, L. Andrews, J. Chem. Phys., 60, 81 (1974).
8. D. E. Milligan, M. E. Jacox, Там же, 47, 5146 (1967).
9. J. M. Riveros, Там же, 51, 1269 (1969).
10. D. W. Smith, L. Andrews, Spectrochim. Acta, 28A, 493 (1972).
11. D. W. Smith, L. Andrews, J. Phys. Chem., 76, 2718 (1972).
12. D. W. Smith, L. Andrews, J. Chem. Phys., 58, 5222 (1973).
13. D. E. Milligan, M. E. Jacox, J. H. McAnley, C. E. Smith, J. Mol. Spectrosc. 45, 377 (1973).
14. L. Andrews, J. Chem. Phys., 57, 51 (1972).
15. H. Lelig, J. H. Holloway, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3169 (1971).
16. D. E. Milligan, M. E. Jacox, Physical Chemistry, An Advanced Treatise, v. 4, 1970, p. 193.
17. D. E. Milligan, M. E. Jacox, J. J. Comeford, D. E. Mann, J. Chem. Phys., 43, 756 (1965).
18. D. E. Milligan, M. E. Jacox, A. M. Bass, Там же, 43, 3149 (1965).
19. D. E. Milligan, M. E. Jacox, Там же, 45, 1387 (1966).
20. D. E. Milligan, M. E. Jacox, Там же, 44, 2850 (1966).
21. J. F. Ogilvie, Canad. J. Chem., 46, 2472 (1968).
22. W. H. Smith, G. E. Leroi, Spectrochim. Acta, 25A, 1917 (1969).
23. F. Gramarossa, H. S. Johnston, J. Chem. Phys., 43, 727 (1965).
24. D. E. Milligan, M. E. Jacox, Там же, 43, 4487 (1965).
25. M. E. Jacox, D. E. Milligan, Там же, 46, 184 (1967).
26. J. F. Ogilvie, Nature, 243m, 210 (1973).
27. J. F. Ogilvie, Spectrochim. Acta, 23A, 737 (1967).
28. R. E. Murphy, J. Chem. Phys., 54, 4852 (1971).
29. D. E. Milligan, M. E. Jacox, Там же, 55, 1003 (1971).
30. P. N. Noble, G. C. Pimentel, Там же, 49, 3165 (1968).
31. V. Bondybey, G. C. Pimentel, P. N. Noble, Там же, 55, 540 (1971).
32. P. N. Noble, Там же, 56, 2088 (1972).
33. J. E. Bennett, S. C. Graham, B. Mile, Spectrochim. Acta, 29A, 375 (1973).
34. M. E. Jacox, D. E. Milligan, Chem. Phys., 4, 45 (1974).
35. L. Y. Tan, A. M. Winer, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., 57, 4028 (1972).
36. H. S. Johnston, G. E. McGraw, T. T. Paukert, L. W. Richards, J. van den Bogaerde, Proc. Nat. Acad. USA, 57, 1146 (1967).
37. G. Karagonis, Helv. Chim. Acta, 34, 994 (1951).
38. M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Badia, J. Monso, J. Am. Chem. Soc., 93, 2215 (1971).
39. Ю. И. Козлов, Д. И. Шигорин, В. И. Возняк, Ж. физ. химии, 44, 788 (1970).
40. E. Müller, K. Ley, Chem. Ber, 87, 922 (1954).
41. E. Müller, K. Ley, Там же, 88, 601 (1955).
42. E. Müller, K. Ley, W. Schmidhuber, Там же, 89, 1738 (1956).
43. K. Ley, E. Müller, G. Schlechte, Там же, 90, 1530 (1957).
44. E. Müller, A. Riecker, K. Ley, R. Mayer, K. Scheffler, Там же, 92, 2278 (1959).
45. E. Müller, A. Schick, R. Mayer, K. Scheffler, Там же, 93, 2949 (1960).
46. E. Muller, R. Mayer, U. D. Spanagel, K. Scheffler, Ann. Chem., 645, 53 (1961).
47. E. L. Chandros, R. Kreilick, J. Am. Chem. Soc., 85, 2530 (1963).
48. K. Dimroth, A. Bernd, Angew. Chem., 76, 434 (1964).
49. E. R. Altwicker, Chem. Rev., 67, 475 (1967).
50. Л. М. Стригун, Л. С. Вартаньян, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 37, 971 (1968).
51. А. И. Бродский, Л. А. Которленко, С. А. Самойленко, В. Д. Походенко, Ж. прикл. спектроскоп., 14, 867 (1971).
52. Л. А. Которленко, С. А. Самойленко, Теор. и эксперим. химия, 10, 465 (1974).
53. С. А. Самойленко, Л. А. Которленко, Там же, 11, 34 (1975).
54. W. P. Griffith, J. Lewis, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 38 (1958).
55. S. Jamada, R. Tsushida, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 721 (1959).
56. F. Tüdös, J. Heidt, J. Erö, Magyar kemiai folyóirat, 70, 329 (1964).
57. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2187.
58. R. Brière, H. Lemaire, A. Rassat, Bull. Soc. chim. France, 1965, 3273.
59. R. Brière, Rapp. CEA, N 3175, 107 (1967); РЖХим., 1968, 12Б88.
60. C. Morat, A. Rassat, Tetrahedron, 28, 735 (1972).

61. K. Otting, H. Kainer, Chem. Ber., 87, 1205 (1954).
62. R. Kuhn, H. Trischamm, Monatsch. Chem., 95, 457 (1964).
63. C. Arnold, C. Schiele, Spectrochim. Acta, 25, 703 (1969).
64. А. П. Гарденина, Э. А. Пономарева, Л. А. Которленко, Ж. прикл. спектроскоп., 17, 114 (1972).
65. Л. А. Переллева, А. К. Чирков, Р. О. Матевосян, Там же, 17, 372 (1972).
66. Эасира Макого, Сёкубай, Catalyst, 14, 84 (1972); РЖХим., 1973, 3Б223.
67. J. Ripoché, Compt. rend., 263B, 912 (1966).
68. J. Ripoché, Там же, 262C, 30 (1966).
69. L. Grajcar, S. Leach, J. chim. Phys., 61, 1523 (1964).
70. J. Ripoché, Spectrochim. Acta, 23A, 1003 (1967).
71. L. Watmann-Grajcar, J. chim. Phys., 66, 1023 (1969).
72. R. V. Lloyd, D. E. Wood, J. Chem. Phys., 60, 2684 (1974).
73. E. Hedaya, D. McNeil, J. Am. Chem. Soc., 89, 4213 (1967).
74. G. Porter, B. Ward, J. Chem. Phys., 61, 1517 (1964).
75. B. Ward, Spectrochim. Acta, 24A, 813 (1968).
76. L. Watmann-Grajcar, J. Chim. Phys., 66, 1018 (1969).
77. В. И. Лутошкин, Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша, Теор. и эксперим. химия, 7, 579 (1971).
78. В. И. Лутошкин, Л. А. Которленко, Ю. А. Кругляк, Там же, 8, 542 (1972).
79. S. Leach, E. Migirdicyan, Comp. rend., 264B, 156 (1967).
80. S. Leach, E. Migirdicyan, Chem. Phys. Letters, 1, 21 (1967).
81. A. Pellois, J. Ripoché, Spectrochim. Acta, 26A, 1051 (1970).
82. A. Pellois, J.-C. Navatte, J. Ripoché, Comp. rend., 268B, 1134 (1969).
83. R. Collorec, A. Moisan-Pellois, J. Ripoché, J. Molec. Structure, 7, 437 (1971).
84. A. Moisan-Pellois, R. Collorec, J. Ripoché, Chem. Phys. Letters, 5, 299 (1970).
85. R. Collorec, A. Moisan — Pellois, J. Ripoché Comp. rend 270B, 211 (1970).
86. Л. А. Мулешина, Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Ш. Наджимутдинов, ДАН СССР, 182, 386 (1968).
87. B. Brocklehurst, D. N. Tawn, Spectrochim. Acta, 30A, 1807 (1974).
88. M. Ballester, J. Castaner, S. Olivella, Tetrahedron Letters, 1974, 615.
89. H. Kainer, W. Otting, Chem. Ber., 88, 1921 (1955).
90. Y. Matsunaga, Canad. J. Chem., 38, 1173 (1960).
91. Y. Matsunaga, Helv. Phys. Acta, 36, 800 (1963).
92. Y. Matsunaga, K. Shono, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2007 (1970).
93. Y. Matsunaga, J. Suzuki, Там же, 46, 719 (1973).
94. Y. Matsunaga, J. Suzuki, Там же, 45, 3375 (1972).
95. Y. Matsunaga, J. Chem. Phys., 41, 1609 (1964).
96. Y. Matsunaga, Nippon Kagaku Sashhi, 89, 1905 (1968).
97. L. I. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc., 84, 3374 (1962).
98. M. Kinoshita, H. Akamatu, Nature, 207, 291 (1965).
99. М. Т. Каплунов, Т. П. Попова, Э. Г. Ягубский, Ю. Г. Бородько, Ж. структ. химии, 13, 440 (1972).
100. R. D. Kemmitt, R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc., 1960, 46.
101. Y. Nakai, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1372 (1966).
102. F. Ritschl, Z. Chem., 7, 165m (1966).
103. F. Ritschl, Spectrochim. Acta, 23A, 655 (1967).
104. F. Ritschl, Там же, 23A, 997 (1967).
105. А. В. Савицкий, Л. М. Кузнецов, Ж. структ. химии, 12, 422 (1971).
106. И. Я. Качкурова, ДАН СССР, 163, 1198 (1965).
107. И. Я. Качкурова, Теор. и эксперим. химия, 3, 498 (1967).
108. И. Я. Качкурова, Ж. прикл. спектроскоп., 22, 688 (1975).
109. И. Я. Качкурова, ДАН СССР, 206, 568 (1972).
110. C. L. Dodson, J. F. Graham, J. Phys. Chem., 77, 2903 (1973).
111. Z. H. Khan, B. N. Khana, Z. H. Zaidi, Indian J. Pure and Appl. Phys., 12, 66 (1974).
112. Н. Е. Ахметова, Н. М. Бажин, Ю. В. Позднякович, В. Д. Штейнгарц, Л. Н. Щеголева, Теор. и эксперим. химия, 10, 613 (1974).
113. P. C. Li, J. P. Delvin, H. A. Pohl, J. Phys. Chem., 76, 1026 (1972).
114. Ch. Takahashi, Sh. Maeda, Chem. Phys. Letters., 22, 364 (1973).
115. Ch. Takahashi, Sh. Maeda, Там же, 24, 584 (1974).
116. I. N. Juchnovski, Ch. Tsvetanov, I. Panayotov, Monatsch. Chem., 100, 1980 (1969).
117. I. N. Juchnovski, I. G. Binev, Докл. Болг. АН, 24, 483 (1971).
118. I. N. Juchnovski, Ch. Tsvetanov, I. Panayotov, Monatsch. Chem., 101, 1271 (1970).
119. I. N. Juchnovski, I. G. Binev, J. Mol. Structure, 7, 490 (1971).
120. I. N. Juchnovski, I. G. Binev, Chem. Phys. Letters, 12, 40 (1971).
121. D. H. Eargle, Alkali Metals, London, Chem. Soc., 1967, 116; РЖХим., 1968, 22Б261.
122. D. H. Eargle, J. Chem. Soc., B, 1556 (1970).
123. B. Lunelli, C. Coraja, G. Faruia, Trans. Faraday Soc., 67, 1951 (1971).

124. V. Em. Sahini, L. Ciurea, Rev. Roum. Chim., 17, 273 (1972).
125. D. H. Eargle, Jr., J. Org. Chem., 39, 1295 (1974).
126. D. H. Eargle, Jr., J. Am. Chem. Soc., 93, 3859 (1971).
127. Y. Iida, Bull. Chem. Soc. Japan., 43, 345 (1970).
128. Y. Iida, J. Phys. Soc. Japan., 27, 1371 (1969).
129. Y. Iida, Bull. Chem. Soc. Japan., 46, 2955 (1973).
130. Y. Iida, Там же, 47, 99 (1974).
131. Y. Iida, Там же, 46, 423 (1973).
132. Y. Iida, Там же, 44, 1271 (1971).
133. J. Stanley, D. Smith, B. Latimer, J. P. Devlin, J. Phys. Chem., 70, 2011 (1966).
134. J. C. Moore, D. Smith, J. Jouhne, J. P. Devlin, Там же, 75, 325 (1971).
135. J. J. Hinkel, J. P. Devlin, J. Chem. Phys., 58, 4750 (1973).
136. A. Girlando, R. Bozio, C. Pecile, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, No. 3, 87.
137. A. Girlando, L. Morelli, C. Pecile, Chem. Phys. Letters., 22, 553 (1973).
138. И. В. Александров, Я. С. Бобович, В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, Опт. и спектр., 35, 264 (1973).
139. А. Н. Сидоров, И. В. Александров, Я. С. Бобович, Теор. и эксперим. химия, 10, 533 (1974).
140. E. Mayer, R. B. Girling, R. E. Hester, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, No. 5, 192.
141. A. Girlando, R. Bozio, C. Pecile, Chem. Phys. Letters., 25, 409 (1974).

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
АН УССР, Киев

---