

УДК 535.3+541.6+547.024

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ИМ ИОНОВ

*Которленко Л. А., Александрова В. С.*

Проанализированы результаты исследований колебательных спектров простых и многоатомных нейтральных свободных радикалов и соответствующих им ионов — продуктов одноэлектронного восстановления или окисления этих радикалов.

Библиография — 157 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1959
II. Спектры колебаний простых свободных радикалов и их ионов . . . . .	1959
III. Колебательные спектры многоатомных свободных радикалов и соответствующих им ионов . . . . .	1971

### I. ВВЕДЕНИЕ

Многие химические реакции протекают по свободнорадикальному механизму. Исследование кинетики таких реакций обычно проводят методом ЭПР, позволяющим контролировать протекание реакции во времени. Однако в ряде случаев радикалы могут реагировать без вовлечения неспаренного электрона, что затрудняет возможность следить за превращениями радикалов по спектрам ЭПР. В таких случаях необходимы детальное исследование и интерпретация колебательных спектров промежуточных радикалов. Для нейтральных и заряженных радикалов результаты таких исследований обобщены в работе [1].

Обширный экспериментальный материал свидетельствует о том, что в зависимости от природы реагирующих веществ свободные радикалы могут проявлять двойственную реакционную способность: при взаимодействии с восстановителями принимать, а с окислителями — отдавать электрон, образуя соответственно анион или катион. Известно, какую существенную роль играют ионные реакции в органических процессах; поэтому исследование структуры ионных частиц чрезвычайно важно. В предлагаемом обзоре сопоставлены колебательные спектры свободных радикалов и соответствующих им ионов, а также высказаны соображения об изменении строения частиц вследствие потери или присоединения электрона. Проанализировано также влияние протонирования родственных радикалам молекул, на их строение и колебательные спектры.

### II. СПЕКТРЫ КОЛЕБАНИЙ ПРОСТЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И ИХ ИОНОВ

Простые свободные радикалы и ионы чрезвычайно неустойчивы, поэтому регистрация их колебательных спектров связана со значительными трудностями. В большинстве работ используется метод матричной изоляции, позволяющий фиксировать свободные радикалы и ионы. Существует и другая возможность изучения колебаний короткоживущих молекулярных систем — скоростная регистрация спектров; однако ввиду сложности в техническом отношении она получила значительно меньшее распространение.

В работе [2] методом конфигурационного взаимодействия с использованием псевдонатуральных орбиталей в приближении связанных электронных пар проведен неэмпирический расчет потенциальных кри-

вых основного и возбужденного электронных состояний радикала OH<sup>·</sup> и основного состояния катиона OH<sup>+</sup>. Полученные данные согласуются с экспериментальными значениями, приведенными в табл. 1.

Авторы работы [3] из анализа литературных данных по ИК- и КР-спектрам гидроокисей МОН ( $M=Li, Na, Rb, Cs$ ;  $M(OH)_2$  ( $M=Mg, Ca, Sr, Ba$ ) и их гидратов при 95 и 295 К сделали вывод о том, что частота валентного колебания невозмущенного иона OH<sup>·</sup> составляет  $3570 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ . Это значение заметно отличается от обычно принимаемой величины ( $3700 \text{ см}^{-1}$ ). Образование катиона вызывает уменьшение частоты колебания связи O—H, в то время как при образовании аниона она практически не изменяется. Поскольку основное состояние катиона OH<sup>+</sup> — триплетное [2], т. е. его образование связано с отрывом электрона от неподеленной пары, то наблюдаемое ослабление связи обусловлено смещением электронной плотности со связи на атом кислорода. В то же время частоты колебаний аниона OH<sup>·</sup> и радикала OH<sup>·</sup> одинаковы; это дает основания полагать, что электрон, восстанавливющий радикал до аниона, занимает несвязывающую орбиталь.

Спектры ИК и КР оксониевого иона H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> изучены в ряде работ [4–8]. Принято следующее отнесение частот в спектре иона H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> для случая симметричной пирамиды:  $1100 \text{ см}^{-1}$  — симметричное деформационное ( $v_2$ );  $1700 \text{ см}^{-1}$  — асимметричное деформационное ( $v_4$ );  $2400 \text{ см}^{-1}$  — асимметрическое валентное ( $v_3$ ) и  $3200 \text{ см}^{-1}$  — симметрическое валентное колебание ( $v_1$ ). Рассчитанные в приближении валентно-силовой схемы константы [9] хорошо описывают экспериментальные данные. Существенное уменьшение силовой постоянной связи O—H в H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> по сравнению с полученным в том же приближении значением для H<sub>2</sub>O (см. табл. 1) связано с увеличением межатомного расстояния на  $0,054 \text{ \AA}$  вследствие смещения электронной плотности на вновь образованную при протонировании молекулы воды связь O—H. На основании аналогичного изменения величины равновесного расстояния на  $0,055 \text{ \AA}$  в OH<sup>·</sup> относительно OH<sup>+</sup> можно ожидать подобного изменения силовой постоянной и при образовании катиона OH<sup>+</sup> из радикала OH<sup>·</sup>.

Наиболее полный спектр колебаний радикала NH<sub>2</sub><sup>·</sup> удалось получить авторам работы [11]. Полоса при  $1499 \text{ см}^{-1}$  отнесена к деформационному колебанию  $v_2$ , а при  $3220 \text{ см}^{-1}$  — к антисимметричному валентному  $v_3$ . При исследовании спектра возбуждения флуоресценции радикала NH<sub>2</sub><sup>·</sup> полоса при  $3219 \text{ см}^{-1}$  отнесена [12] к симметричному валентному колебанию  $v_1$ . Экспериментальное значение  $v_2$  для дейтероаналога равно  $1110 \text{ см}^{-1}$ . По мнению авторов работы [11], высокочастотное смещение на  $16 \text{ см}^{-1}$  экспериментально наблюдаемой частоты деформационного колебания ND<sub>2</sub><sup>·</sup> относительно рассчитанного значения вызвано различием вкладов, обусловливающих ангармонизм членов, в потенциальную энергию радикалов NH<sub>2</sub><sup>·</sup> и ND<sub>2</sub><sup>·</sup>.

Возбуждение радикала NH<sub>2</sub><sup>·</sup> сопровождается значительным увеличением угла  $\alpha$  и уменьшением длины связи (табл. 1). Эти изменения обусловлены sp-гибридизацией связи N—H в возбужденном состоянии, в то время как для основного состояния связь N—H имеет преимущественно p-характер с небольшим вкладом s-орбитали [11]. При ионизации радикала NH<sub>2</sub><sup>·</sup>, как и при его возбуждении, валентный угол увеличивается [15], что, согласно [11], должно сопровождаться уменьшением длины связи. Однако наличие положительного заряда, локализованного на атоме азота, по-видимому, приводит к смещению электронной плотности со связи на атом N и к удлинению связи. Экспериментальные данные по геометрии NH<sup>2+</sup> в литературе отсутствуют, а результаты расчета [15] (табл. 1) подтверждают точку зрения о существовании этих конкурирующих эффектов. При протонировании молекулы NH<sub>3</sub> валентная силовая постоянная связи N—H уменьшается по сравнению с исходной молекулой (табл. 1), а деформационная — практически не изменяется [17]. При этом наблюдается существенное различие в частотах деформационных колебаний аммиака ( $v_2 = 930$ —

ТАБЛИЦА 1

## Колебательные спектры и геометрические параметры ряда простых молекул, радикалов и ионов

Частица	$v, \text{ см}^{-1}$	$r, \text{ \AA}$	$\alpha, {}^\circ$	$10^{-2} F_r, \text{ Н/м}$	Ссылки
$\text{OH}^-$	3570	—	—	—	[3]
$\text{OH}^{\cdot}$	3567 <sup>a</sup>	0,971	—	—	[2]
$(\text{OH})^*$	2689 <sup>a</sup>	1,004	—	—	[2]
$\text{OH}^+$	2955	1,029	—	—	[2]
$\text{H}_2\text{O}$	3657 (асим.); 3756 (сим.)	0,957	105,2	7,66	[9]
$\text{H}_3\text{O}^+$	2600 (асим.); 3200 (сим.)	1,011	110,4	4,03—3,96	[9, 10]
$\text{NH}_2^-$	—	1,032	102,4	5,82	[17, 18]
$\text{NH}_2^{\cdot}$	3220	1,024	103,3	5,61	[11—14]
$(\text{NH}_2)^*$	3325	0,975	180	—	[13]
$\text{NH}_2^+$	2721 (асим.); 2822 (сим.)	1,03	108,7	4,68	[15, 16]
$\text{NH}_3^-$	3336 (асим.); 3414 (сим.)	1,017	107,8	6,16	[13, 16, 19]
$\text{NH}_4^+$	3040 (асим.); 3145 (сим.)	—	109,5	5,42	[17, 19]
$\text{PH}_2^-$	—	1,466	93,7	6,40	[24]
$\text{PH}_2^{\cdot}$	2270±80	1,442	94,6	7,26	[20, 23, 24]
$\text{PH}_2^+$	—	1,419	120,5	7,90	[24]
$\text{NO}^-$	43556	1,286	—	—	[32]
$\text{NO}^{\cdot}$	18766	1,151	—	—	[25, 27]
$\text{NO}^+$	2220; 2320—2340	1,062	—	—	[27—31]
$\text{NO}_2^-$	1315 (асим.); 1182 (сим.)	—	109	—	[33—35]
$\text{NO}_2^{\cdot}$	1329 (асим.); 1633 (сим.)	—	140,9; 126,1	—	[36—38]
$\text{NO}_2^+$	1400 (асим.); 2360 (сим.)	—	180	—	[19]
$\text{NS}^-$	1210	1,469	—	10,33	[41, 45, 46]
$\text{NS}^+$	1415	1,439	—	12,65	[41, 44, 45]
$\text{PO}^-$	1000	1,540	—	—	[23]
$\text{PO}^{\cdot}$	1218	1,476	—	—	[47]
$\text{ClO}^-$	713	—	—	3,3	[83]
$\text{ClO}^{\cdot}$	850	—	—	4,66	[83]
$\text{ClO}_2^-$	789,7 (асим.); 823,4 (сим.)	1,57	108,5	4,41	[77, 80]
$\text{ClO}_2^{\cdot}$	947,6 (асим.); 1104,5 (сим.)	1,472	112,2	6,61	[77, 79]
$\text{ClO}_3^-$	936	1,46	108	6,62	[78, 81]
$\text{ClO}_3^{\cdot}$	855 (асим.); 815(сим.)	—	110; 112	—	[81]

Обозначения:  $v$  — частота колебания;  $r$  — равновесное расстояние;  $\alpha$  — угол между связями;  $F_r$  — силовая постоянная;  $\omega_e$  — частота нормального колебания при бесконечно малых значениях амплитуд;  $\omega_e \chi_e$  — постоянная ангармоничности. Звездочкой отмечены возбужденные состояния.

<sup>a</sup>Получено из значений  $\omega_e = 3740 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e \chi_e = 86,4 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_e = 3181 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e \chi_e = 95,9 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{OH}^{\cdot}$  и  $(\text{OH})^*$  соответственно [2].

<sup>b</sup>Вычислено из значений  $\omega_e = 1904 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e \chi_e = 14 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_e = 1371 \text{ см}^{-1}$ ,  $2\omega_e \chi_e = 16 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{NO}^-$  и  $\text{NO}^{\cdot}$  соответственно [32, 27].

970  $\text{см}^{-1}$  и  $v_i = 1628 \text{ см}^{-1}$  [19]) и протонированной его формы ( $v_2 = 1680 \text{ см}^{-1}$  и  $v_4 = 1400 \text{ см}^{-1}$  [19]). Характерно, что гомолитический разрыв связи как в  $\text{NH}_3$ , так и в  $\text{H}_2\text{O}$  (образование радикала) сопровождается удлинением соответствующей связи, а следовательно, ослаблением ее по сравнению с исходной молекулой.

Значение частоты деформационного колебания основного электронного состояния  ${}^2B_1$  радикала  $\text{RH}_2^{\cdot}$ , равное 1102  $\text{см}^{-1}$  [20], согласуется с приведенными в [21, 22]. Частота валентного колебания  $\text{RH}_2^{\cdot}$  [20, 23] и рассчитанные в [24] неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО величины равновесных расстояний, углов и силовых постоянных радикала и соответствующих ему ионов приведены в табл. 1. Из анализа данных фотоэлектронных спектров в [23] сделан вывод о несущественном изменении геометрии при отрыве электрона от аниона  $\text{RH}_2^-$ , что согласуется с результатами работы [24]. Уменьшение силовой постоянной свя-

зи Р—Н в ряду: катион > радикал > анион вызвано, по-видимому, антисвязывающим характером последовательно присоединяющихся электронов.

В [25] методом ССП МО ЛКАО с учетом конфигурационных взаимодействий проведен расчет трех ( $^2\Pi$ ) состояний радикала  $\text{NO}^\cdot$  и девятнадцати ( $^{1,3}\Sigma$ ,  $^{1,3}\Pi$  и  $^{1,3}\Delta$ ) состояний иона  $\text{NO}^+$ . Рассчитанное значение частоты колебания основного состояния ( $^2\Pi$ ) радикала равно  $1731 \text{ см}^{-1}$ , а катиона ( $^1\Sigma^+$ ) —  $1515 \text{ см}^{-1}$ . Экспериментально установленные значения частот и равновесных расстояний для радикала  $\text{NO}^\cdot$  и его ионов даны в табл. 1. Видно, что для радикала рассчитанное значение занижено на 10%, а для катиона — на 30–35%. На основании экспериментальных данных (несмотря на то, что для катиона наблюдается довольно большой разброс значений частот колебаний) можно сделать вывод, что при образовании  $\text{NO}^+$  из  $\text{NO}^\cdot$  происходит отрыв электрона, занимающего разрыхляющую орбиталь; это в отличие от данных расчета [25] должно сопровождаться существенным увеличением частоты. Характер и величина изменения частоты при восстановлении радикала указывают на то, что присоединившийся электрон также находится на разрыхляющей орбитали, но уже на другой, поскольку основное электронное состояние  $\text{NO}^-$  — триплетное [32].

В табл. 1 приведены частоты валентных колебаний нитрит-аниона  $\text{NO}_2^-$ , соответствующего ему радикала и катиона. Полоса валентного асимметричного колебания аниона [33] представляет собой дублет, обусловленный Ферми-резонансом колебания  $v_1$  с составным тоном  $v_3 + v_c(B_1)$ , где  $v_c(B_1)$  — либрационное колебание аниона. Отметим также, что значения частот колебаний радикала  $\text{NO}_2^\cdot$  в газообразном состоянии [36] и в матрице аргона [37] практически совпадают и хорошо описываются данными расчета [38]. Существенное уменьшение частот симметричных валентных колебаний в ряду катион-радикал-анион, как и в предыдущем случае, сопряжено с антисвязывающим характером присоединяющихся электронов. Следовательно, восстановление и окисление радикала, по-видимому, сопровождается изменением геометрии. Действительно, в [34] на основании величин изотопных сдвигов по кислороду и азоту для  $\text{NO}_2^\cdot$  и по кислороду для  $\text{NO}_2^-$  определены углы O—N—O (табл. 1). Как видно, при образовании аниона изменяется гибридизация связи N—O от  $sp^2$  к  $sp^3$ . В то время как анион и радикал имеют изогнутую конформацию, катион обладает линейной геометрией [19], что свидетельствует о  $sp$ -гибридизации связи N—O, существование кумулированной системы связей O—N<sup>+</sup>—O, а также о локализации положительного заряда на атоме азота.

Используя газовую кювету с многократным отражением, обеспечивающим длину хода луча 80 м, в работе [39] получена ИК-полоса при  $1360 \text{ см}^{-1}$ , интерпретируемая как антисимметричное валентное колебание радикала  $\text{NO}_3^\cdot$ . Авторы работы [30], измеряя КР-спектры веществ, полученных при конденсации газовой смеси  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4/\text{Ne}$  на медную подложку при 9 K, отнесли полосы при 1042, 1324 и  $714 \text{ см}^{-1}$  соответственно к колебаниям  $v_1$ ,  $v_3$  и  $v_4$  изолированного в неоновой матрице аниона  $\text{NO}_3^-$ . Эти частоты близки к частотам соответствующих колебаний нитрат-аниона в  $\text{HNO}_3$  [39] и  $\text{M}^+\text{NO}_3^-$  [40]. Сопоставление приведенных данных дает основание полагать, что валентное антисимметричное колебание  $\text{NO}_3^\cdot$  и  $\text{NO}_3^-$ , как и  $\text{NO}_2^\cdot$  и  $\text{NO}_2^-$  (табл. 1), оказывается малочувствительным к изменениям, вызванным одноэлектронным восстановлением радикалов.

Результаты неэмпирических расчетов геометрии и силовых постоянных для  $\text{NS}^\cdot$  и  $\text{NS}^+$  в основном состоянии, проведенных ограниченным методом ССП, представлены также в табл. 1. Для радикала они хорошо согласуются с экспериментальными данными [42]. В случае катиона вычисленное значение равновесного расстояния существенно отличается от найденной в работе [43] по спектрам эмиссии величины — 1,25 Å. Авторы работы [41] полагают, что экспериментальная

ТАБЛИЦА 2

## Спектральные характеристики и равновесные расстояния цианат- и цианид-ионов и радикалов

Частица	$v_1$ , $\text{см}^{-1}$	$v_2$ , $\text{см}^{-1}$	$v_3$ , $\text{см}^{-1}$	$r_{\text{CO}}$ , Å	$r_{\text{NC}}$ , Å	$10^{-2} F r, \text{H/m}$	Ссылки
$\text{NCO}^-$	1210	627	2176	4,23	1,17	—	[50–52]
$\text{NCO}^+$	1272	529	1923	1,18	1,23	—	[48]
$\text{NCO}^+$	—	—	—	1,125	1,468	—	[49]
$\text{NC}^-$	—	—	2080	—	1,14	46,4	[56, 57]
$\text{NC}^+$	—	—	2042 <sup>a</sup>	—	1,172	15,9	[54, 55]
$(\text{NC})^*$	—	—	1788 <sup>a</sup>	—	1,23	—	[54]
$\text{NC}^+$	—	—	—	—	1,27	—	[58]

<sup>a</sup>Получено из значений  $\omega_e = 2068 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e \chi_e = 13 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_e = 1813 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e \chi_e = 13 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{NC}^+$  и  $(\text{NC})^*$  соответственно.

оценка  $r_e$  ( $\text{N}-\text{S}$ ) для катиона занижена. Наблюданное увеличение частоты колебания связи в  $\text{NS}^+$  [44] по сравнению с радикалом [45, 46], как и в случае  $\text{NO}^+$  и  $\text{NO}^+$ , свидетельствует об удалении электрона с разрыхляющей орбитали.

Изменение частоты колебания и равновесного расстояния при однозарядном восстановлении радикала  $\text{PO}^+$  [47, 48] приведены в табл. 1. Близость частоты колебания радикала  $\text{PO}$  к валентному колебанию связи  $\text{P}-\text{O}$  ( $1188 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о локализации неспаренного электрона в основном на атоме фосфора. Присоединение электрона к радикалу приводит к значительному уменьшению частоты колебания связи, что обусловлено, как и в случае  $\text{NO}^+$ , сосредоточением отрицательного заряда на атоме кислорода. Наблюданное изменение в колебательном спектре обусловлено увеличением равновесного расстояния в  $\text{PO}^-$  по сравнению с радикалом.

С помощью лазера на красителе получены спектры флуоресценции и возбуждения радикала  $\text{NCO}^+$ , изолированного в аргоновой матрице [48] (табл. 2). Полученные значения частот колебаний  $v_1$  и  $v_3$  хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии [49], а значение  $v_2$  оказалось на  $42 \text{ см}^{-1}$  больше. Авторы [48] указывают на наличие Фермирезонанса между уровнями  $v_1$  и  $2v_2$  в возбужденном электронном состоянии  $\text{NCO}$ . Восстановление радикала до аниона приводит к ослаблению связи  $\text{C}-\text{O}$  (колебание  $v_1$ ) и упрочнению связи  $\text{N}-\text{C}$  (колебание  $v_3$ ), что вызвано локализацией отрицательного заряда на атоме кислорода. Экспериментальные данные по колебательным спектрам иона  $\text{NCO}^+$  в литературе отсутствуют, а согласно данным расчета [53], выполненным методом ССП для линейной системы  $\text{NCO}^+$ , при образовании катиона происходит уменьшение межъядерного расстояния  $\text{C}-\text{O}$  и увеличение расстояния  $\text{N}-\text{C}$  (табл. 2). Поскольку для катиона основное состояние триплетное [53], то его образование, по-видимому, связано с отрывом электрона от неподеленной пары электронов атома азота. Наличие вследствие этого положительного заряда на атоме азота приводит к смещению электронной плотности со связи на атом азота и к удлинению связи.

В табл. 2 приведены величины равновесных расстояний и значения частот и силовых постоянных радикала  $\text{CN}^+$  и его ионов. Анализ изменения энергий  $\sigma$ - и  $\pi$ -перекрывания [55] свидетельствует о том, что при отрыве электрона от аниона происходит стабилизация  $\sigma$ -связывания ( $\Delta\Omega^\sigma = -0,40$ ) и дестабилизация  $\pi$ -связывания ( $\Delta\Omega^\pi = 0,57$ ), причем влияние последнего эффекта больше. Согласно результатам неэмпирических расчетов [58], основное электронное состояние иона  $\text{CN}^+$  также триплетное, на что указывает и характер изменения равновесного расстояния при превращении радикала в катион. Можно полагать, что частота колебания катиона несколько ниже частоты колебания радикала в возбужденном состоянии.

ТАБЛИЦА 3

## Параметры ИК-спектров галогенсодержащих радикалов и их ионов

Частица	$\nu_{\text{сим}}$ , см $^{-1}$	$\nu_{\text{асим}}$ , см $^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{X})$ , см $^{-1}$	Ссылки
$\text{HCl}_2^-$	770	253	—	[62]
$\text{HCl}_2^+$	696	260	—	[59]
$\text{DCl}_2^-$	520	225	—	[62]
$\text{DCl}_2^+$	463,7	265,2	—	[59]
$\text{HBr}_2^-$	670	170	—	[63]
$\text{HBr}_2^+$	727,4	164,7	—	[60]
$\text{DBr}_2^-$	550	160	—	[63]
$\text{DBr}_2^+$	469,1	169,6	—	[60]
$\text{HI}_2^-$	682,1	120,7	—	[61]
$\text{DI}_2^+$	470	124	—	[61]
$\text{CF}_3^-$	1087	1251	—	[67]
$\text{CF}_3^+$	1125	1667	—	[70]
$^{13}\text{CF}_3^-$	1063	1219	—	[67]
$^{13}\text{CF}_3^+$	—	1600	—	[70]
$\text{CF}_2\text{Cl}^-$	1208	1148	761	[70]
$\text{CF}_2\text{Cl}^+$	1515	1415	—	[70]
$\text{CF}_2\text{Br}^-$	1197	1137	685	[70]
$\text{CF}_2\text{Br}_2^+$	1484	1368	—	[70]
$\text{CF}_2\text{I}^-$	1190	1126	627	[70]
$\text{CF}_2\text{I}^+$	1433	1321	—	[70]
$\text{CF}_4^-$	908	1280	—	[19]

Колебательные спектры свободных радикалов дигалогенидов водорода (симметрии  $D_{\infty h}$ ) и соответствующих им анионов изучались в работах [59–65] (табл. 3). Авторы работ [59–61], исследуя ИК-спектры изолированных в аргоновой матрице продуктов взаимодействия  $\text{Hal}_2$  и  $\text{HHal}$  (где  $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в разряде, обнаружили полосы, отнесенные к колебаниям  $\nu_{\text{сим}}$  и  $\nu_{\text{асим}}$  радикалов  $\text{HHal}_2^\cdot$  и  $\text{DHal}_2^\cdot$ . Наличие в спектре комбинированных частот валентных колебаний дает основание полагать, что для исследуемых систем существен ангармонизм колебаний связи. И, действительно, в выражения для потенциальной энергии для радикалов вида  $\text{HHal}_2^\cdot$  входит имеющий большое значение член четвертой степени, что обусловливает ангармонизм колебаний связи  $\text{H}-\text{Hal}$ , причем вклад этого члена резко уменьшается с увеличением размера атома галогена.

Анализ ИК- и КР-спектров  $\text{HCl}_2^-$  [62] и  $\text{HBr}_2^-$  [63] указывает на линейное и центросимметрическое строение анионов. Полученные на основании экспериментальных данных значения силовых постоянных свидетельствуют о незначительных изменениях силового поля при отрыве электрона с несвязывающей молекулярной орбитали изучаемых ионов. Сравнение силовых констант для пар  $\text{HHal}_2^- - \text{HHal}_2^\cdot$  приводит к выводу, что вклад ангармонического члена в выражение для потенциальной энергии больше в случае радикалов. Зависимость вклада этого члена от размера атома галогена для ионов та же, что и для радикалов, однако она носит более плавный характер. Таким образом, одноэлектронное восстановление радикалов вида  $\text{HHal}_2^\cdot$  мало сказывается на прочности водородной связи, но приводит к увеличению ангармонического характера потенциальной функции. Поэтому на том основании, что спектр  $\text{HF}_2^-$  характеризуется колебательными частотами  $\nu_{\text{сим}}=600$  см $^{-1}$  и  $\nu_{\text{асим}}=1450$  см $^{-1}$  [64] или  $\nu_{\text{сим}}=1377$  см $^{-1}$  [65], авторы работы [60] предполагают в отличие от данных расчетов [66], что радикал  $\text{HF}_2^\cdot$  должен быть стабильным.

ТАБЛИЦА 4

Параметры ИК-спектров и силовые постоянные некоторых хлор- и бромпроизводных метана

Частица	$\nu_{\text{асим}} (\text{C-Hal})$ , $\text{см}^{-1}$	$\delta$ , $\text{см}^{-1}$	$\alpha$ , $^\circ$	$10^{-2} F_\gamma$ , $\text{Н/м}$	$10^{-2} F_\alpha$ , $\text{Н/м}$	Ссылки
$\text{CCl}_3^{\cdot}$	898	200*	116	3,1; 3,4	—	[71, 74]
$\text{CCl}_3^{+}$	1037	150—200*	120	3,8—3,9	—	[72]
$\text{CCl}_4^{\cdot}$	790	314	109,5	3,08	—	[75]
$\text{HCCl}_2^{\cdot}$	837,6	1270	109,5	3,27	0,76	[72]
$\text{HCCl}_2^{\cdot}$	902	1226	115; 120	3,75; 3,48	0,64; 0,48	[72, 75]
$\text{HCCl}_2^{+}$	1038	1291	120	4,65	0,52	[72]
$\text{CBr}_3^{\cdot}$	773	—	—	3,55	—	[76]
$\text{CBr}_3^{+}$	874	—	—	—	—	[65]
$\text{CBr}_4$	675	—	—	2,45	—	[76]

Обозначения:  $\delta$  — частота деформационного колебания;  $F_\alpha$  — силовая постоянная деформационного колебания; остальные обозначения такие же, как в табл. 1.

\* Предполагаемые значения частот деформационных колебаний.

В результате взаимодействия атомарного фтора с  $\text{CF}_2$  в аргоновой матрице при 14 К в работе [67] удалось получить концентрацию радикала  $\text{CF}_3^{\cdot}$ , достаточную (в отличие от [68]) для наблюдения всех четырех колебаний. Этот радикал обладает симметрией  $C_{3v}$ ; значения частот его валентных колебаний представлены в табл. 3. На основании данных расчета авторы работы [67] сделали вывод о наличии Ферми-резонанса между колебаниями  $\nu_2 + \nu_4$  и  $\nu_3$  в спектре  $^{13}\text{CF}_3^{\cdot}$ , а полученные параметры силового поля указывают на пирамидальную форму этого радикала. Угол отклонения от плоскости равен  $13^\circ$ , что подтверждается данными ЭПР [69].

В работе [70] среди продуктов фотоионизации  $\text{CF}_3\text{X}$  (где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  и  $\text{H}$ ) в твердом аргоне стабилизированы катионы, ранее наблюдавшиеся (по масс-спектрам) только в газовой фазе (табл. 3). Образование этих ионов сопровождается увеличением частоты как симметричного, так и асимметричного валентных колебаний. Следует особо отметить высокое значение частоты асимметричного валентного колебания катиона  $\text{CF}_3^+$ , которое обусловлено сильным ( $p-p$ ) π-взаимодействием. На этом основании авторы работы [70] пришли к заключению, что трудность стабилизации катиона обусловлена не его «физической» неустойчивостью, а высокой реакционной способностью. Для катиона  $^{13}\text{CF}_3^+$  низкая частота экспериментально наблюдаемой полосы  $\nu_{\text{асим}}$  по сравнению с расчетным значением ( $1612 \text{ см}^{-1}$ ) объяснена [70] Ферми-резонансом между колебаниями  $\nu_1 + \nu_3$  и  $\nu_4$ .

Так как в ИК-спектре радикала  $\text{CCl}_3^{\cdot}$  проявляется только интенсивная полоса асимметричного валентного колебания [71] (табл. 4) и отсутствует полоса симметричного валентного колебания, то авторы [72] предположили, что структура радикала плоская (симметрия  $D_{3d}$ ). Однако результаты неэмпирического расчета [73] и данные спектров ЭПР [74] указывают на пирамидальную структуру. В табл. 4 приведены значения силовой постоянной как для плоской, так и для пирамидальной структур. При облучении ( $\lambda=1216 \text{ \AA}$ ) молекула хлороформа, изолированных в аргоновой матрице при 14 К, получен катион  $\text{CCl}_3^+$  в концентрации, достаточной для исследования его ИК-спектров [72] (табл. 4). Уменьшение силовой постоянной при переходе от катиона к радикалу свидетельствует, как и в случае  $\text{CF}_3^{\cdot}$ , об антисвязывающем характере неспаренного электрона. Интересно отметить, что в случае молекулы  $\text{CCl}_4$  происходит дальнейшее уменьшение частоты несимметричного валентного колебания (силовой постоянной) и увеличение частоты деформационного колебания (табл. 4).

В работе [75] проведено одновременное осаждение хлороформа и паров лития на окошки из иодила цезия при высоком разбавлении в

аргоне при 15 К и в спектре продукта получены полосы, отнесенные к колебаниям  $\text{HCCl}_2^{\cdot}$  (табл. 4). Полагая, по аналогии с радикалами вида  $\text{CHal}_3^{\cdot}$ , что неспаренный электрон в  $\text{HCCl}_2^{\cdot}$  способствует образованию пирамидальной структуры, авторы [75] приняли значения углов  $\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$  и  $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$  равными  $115^{\circ}$ . В [72] изучались ИК-спектры матрично-изолированных ионов, соответствующих радикалу  $\text{HCCl}_2^{\cdot}$ . Для катиона  $\text{HCCl}_2^+$ , как и в случае  $\text{CCl}_3^+$ , предложена плоская структура (симметрия  $C_{2v}$ ) в основном электронном состоянии. Присоединение электрона к радикалу  $\text{HCCl}_2^{\cdot}$  приводит к образованию аниона  $\text{HCCl}_2^-$ , имеющего пирамидальную структуру с еще меньшими валентными углами. Поэтому, как и для изоэлектронной молекулы  $\text{H}_2\text{CCl}_2$ , углы в анионе принимаются тетрагональными. Полученные из этих данных валентная и деформационная силовые постоянные приведены в табл. 4. Видно, что силовая постоянная связи  $\text{C}-\text{Cl}$  постепенно уменьшается по мере присоединения каждого последующего электрона, что соответствует уменьшению прочности и увеличению длины связи (от 1,70 Å для катиона до 1,75 Å для аниона). Деформационная силовая постоянная зависит от величины валентного угла, а константа взаимодействия практически не меняется в ряду катион—радикал—анион.

Образование трибромметил-катиона вызывает, как и в случае  $\text{CCl}_3^+$ , увеличение частоты асимметричного валентного колебания (табл. 4) по сравнению с радикалом. При этом, если изменение частоты для трихлорметил- и трибромметил-катиона составляет  $100$ — $150$  см $^{-1}$ , то для трифторметил-катиона (см. табл. 3) оно равно 400 см $^{-1}$ . Увеличение двое связности в радикалах  $\text{CCl}_3^{\cdot}$  и  $\text{CBr}_3^{\cdot}$  относительно  $\text{CCl}_3$  и  $\text{CBr}_3$ , по мнению авторов работ [75, 76], сопряжено с наличием ( $p$ - $d$ )- $\pi$ -взаимодействия, которое значительно возрастает для плоских структур, т. е. катионов. Напротив, при гомолитическом разрыве связи  $\text{C}-\text{F}$  в  $\text{CF}_4$  полоса асимметричного валентного колебания (табл. 3) смещается в отличие от  $\text{CCl}_3^{\cdot}$  и  $\text{CBr}_3^{\cdot}$  в низкочастотную область, по-видимому, из-за отсутствия  $d$ -орбиталей.

Авторы работы [77] изучили ИК- и КР-спектры и определили параметры силового поля хлорит-аниона  $\text{ClO}_2^-$  и соответствующего ему радикала  $\text{ClO}^{\cdot}$  (табл. 1). Рассчитанная силовая постоянная связи  $\text{Cl}-\text{O}$  для аниона значительно меньше, чем для радикала. Полученные в [78] результаты расчета методом МО ЛКАО, включающие  $3d$ -орбитали хлора, предсказывают для  $\text{ClO}_2^{\cdot}$  0,75  $\pi$ -порядок связи, имеющей наполовину  $d$ -характер, и 0,13  $\pi$ -порядок связи полностью  $d$ -характера для  $\text{ClO}_2^-$ . Более высокий  $\pi$ -порядок связи в  $\text{ClO}_2^{\cdot}$  согласуется с большей силовой постоянной связи. Принимая во внимание, что в формировании молекулярных орбиталей участвуют только  $p$ -орбитали атомов, можно заключить, что присоединяющийся к радикалу электрон в анионе должен занимать антисвязывающую молекулярную орбиталь, которая уменьшает ( $p$ - $p$ )- $\pi$ -порядок связи. С антисвязывающим характером присоединенного электрона согласуется как понижение валентной силовой постоянной в анионе, так и увеличение длины связи. На основании величины смещения частоты симметричного валентного колебания при изотопном замещении  $^{35}\text{Cl}$  на  $^{37}\text{Cl}$  авторы работы [77] рассчитали изменение угла  $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$  (табл. 1), которое совпадает с величинами, найденными в [79] и [80].

Резонансное комбинационное рассеяние ( $\lambda_{\text{воз}}=6328$  и 5145 Å) и ИК-спектры радикала  $\text{ClO}_3^{\cdot}$ , образующегося при облучении кристаллов  $\text{NaClO}_3$  электронами с энергией 15 МэВ ( $T=77$  K), исследованы в [81] (см. табл. 1). Обнаружено, что радикал в решетке  $\text{NaClO}_3$  занимает два трансляционно-неэквивалентных положения, что приводит к расщеплению наблюдаемых полос ( $\Delta\nu=5$ — $7$  см $^{-1}$ ). Кроме частот, отнесенных к колебанию радикала  $^{35}\text{ClO}_3^{\cdot}$ , в ИК-спектре проявляется полоса, которую, возможно, следует отнести к колебанию  $\nu_{\text{сим}}$  радикала  $^{37}\text{ClO}_3^{\cdot}$ . Однако полученное на основании этого значение  $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ , равное  $100^{\circ}$ , занижено по сравнению с величиной ( $112^{\circ}$ ), рассчитанной по спектрам ЭПР [82]. Симметричному колебанию  $\text{ClO}_3^-$  приписана поло-

са при  $936 \text{ см}^{-1}$ , что находится в согласии с данными [19]. Рассматриваемый анион представляет собой пирамиду; геометрические параметры и валентная силовая постоянная приведены в табл. 1. Согласно [78], анион  $\text{ClO}_3^-$  характеризуется  $0,28\pi$ -порядком связи  $\text{Cl}-\text{O}$ , имеющим полностью  $d$ -характер.

При фотолизе смеси  $\text{Cl}_2-\text{O}_2$  в ИК-спектре продукта наблюдали (с использованием многоходовой газовой кюветы оптической длины 80 м) полосу при  $942 \text{ см}^{-1}$ , отнесенную [83] к колебанию короткоживущего радикала  $\text{ClO}^\cdot$ . Это значение близко к величине (см. табл. 1), полученной по спектрам КР изолированного в аргоновой матрице радикала  $\text{ClO}^\cdot$ . Методом «атомов в молекуле» в работе [78] рассчитаны значения колебательных частот  $850-1030 \text{ см}^{-1}$  и силовых постоянных  $(4,8-6,9) \cdot 10^2 \text{ Н/м}$  для этого радикала. Низкое значение частоты колебания аниона  $\text{ClO}^-$  (табл. 1) свидетельствует о локализации отрицательного заряда на атоме кислорода, подтверждением чему является отсутствие для него  $\pi$ -составляющей связи [78]. Радикал же имеет  $0,5\pi$ -порядок (полностью  $p$ -характера). Участие  $d$ -орбитали, обуславливающее акцепторные свойства, возрастает в ряду [78]:



Анализируя этот ряд, можно предположить, что акцепторная способность  $\text{ClO}_3^\cdot$  больше, чем  $\text{ClO}_3^-$ . Но тогда (и с этим согласуется антисвязывающий характер внешней молекулярной орбитали рассмотренных систем типа  $\text{ClO}_n$ ) частоты валентных колебаний радикала  $\text{ClO}_3^\cdot$ , должны проявляться в высокочастотной области по сравнению с его анионом. Это противоречит данным работы [81]. Расхождение с результатами работы [81] может быть объяснено влиянием кристаллического поля  $\text{NaClO}_3$ , эффект которого, по-видимому, различен для радикала и аниона.

Колебательные спектры метил-радикала  $\text{CH}_3^\cdot$  как в твердых матрицах инертных газов, так и в газообразном состоянии, изучены в ряде работ [84-87]. Наиболее полный ИК-спектр описан в [84] (табл. 5). Предсказано значение частоты валентного колебания  $v_{11}$ , не проявляющегося в ИК-спектре. Полученные параметры силового поля радикала хорошо согласуются с экспериментальными данными. Расхождение в рассчитанных и экспериментальных значениях частот для  $\text{CD}_3^\cdot$  обусловлено влиянием ангармонизма [84], а не является результатом взаимодействия радикала с матрицей. В основном электронном состоянии метил-радикал описывается плоской [85, 86] или квазиплоской [88] структурой.

Метил-анион  $\text{CH}_3^-$  генерирован в газовой фазе; в работе [88] получен его фотоэлектронный спектр с хорошо разрешенной колебательной структурой, позволивший определить частоты деформационного (типа зонтичного) колебания (табл. 5). Сделан вывод о пирамидальной структуре аниона  $\text{CH}_3^-$ , что согласуется с данными для анионов вида  $\text{CHAl}_3^-$ . Метил-катион  $\text{CH}_3^+$  обладает плоской структурой, и на основании значения равновесного расстояния (см. табл. 5) можно ожидать, что частоты его валентных колебаний будут смещены в низкочастотную область по сравнению с радикалом и проявляться вблизи валентных колебаний метана.

Заслуживает внимания серия работ по изучению структуры и ИК-спектров алкил-радикалов [92-95, 105, 109]. В [93] изучены колебания связей и углов в ряду этан-этил-радикал-этилен, что позволило авторам интерпретировать ИК-спектр этил-радикала и его дейтероаналога. При расчете использовались геометрические параметры, вычисленные неэмпирическим методом ССП. Полосы в ИК-спектре этил-радикала  $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$  можно отнести к колебаниям метильной и метиленовой групп этана и этилена соответственно. Отмечено, что в ИК-спектре этого радикала проявляется ряд особенностей. Так, низкое ( $2842 \text{ см}^{-1}$ ) значение частоты валентного колебания связи  $\beta\text{-CH}$ , экранирующей орбиталь неспаренного электрона, вызвано [93] слабым взаимодей-

ТАБЛИЦА 5

Параметры ИК-спектров и значения равновесных расстояний молекулы метана и ее производных]

Частица	$\nu_1$ , см <sup>-1</sup>	$\delta_2$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_3$ , см <sup>-1</sup>	$\delta_4$ , см <sup>-1</sup>	$r$ , Å	Ссылки
$\text{CH}_3^-$	—	460	—	—	—	[88]
$\text{CH}_3^+$	3044	617	3162	1398	1,079	[84—86, 88]
$\text{CD}_3^+$	2153	463	2381	1026	—	[84]
$\text{CH}_3^+$	—	—	—	—	1,091; 1,120	[90, 91]
$\text{CH}_4$	2916	—	3019	—	1,094	[89]

ТАБЛИЦА 6

Параметры спектров колебаний и длины связей этил-радикала, родственных ему молекул и катиона

Частица	Метильная группа		Метиленовая группа			$\nu(\text{C}-\text{C})$ , см <sup>-1</sup>	$r_{\text{CC}}$ , Å	Ссылки
	$\nu(\text{C}-\text{H})$ , см <sup>-1</sup>	$r_{\text{CH}}$ , Å	$\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{H})$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{асим}}(\text{C}-\text{H})$ , см <sup>-1</sup>	$\delta$ , см <sup>-1</sup>			
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	2954	1,102	—	—	—	1016	1,528	[93]
$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	2920; 2842	1,076; 1,090	3033	3112	540	1175	1,498	[93]
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^+$	—	—	—	—	—	—	1,48	[91]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	—	—	3026; 2989	3106; 3103	949	1623	1,34	[93, 109]

ствием этой связи с радикальным центром (табл. 6). Это наиболее длинная связь метильной группы [95]. Значительное уменьшение частоты пирамидального деформационного колебания группы  $\text{CH}_2$  в этил-радикале по сравнению с соответствующим колебанием для этилена вызвано отсутствием π-связи в этил-радикале, а следовательно, облегчением движения типа «пирамидального». Уширение полосы данного колебания сопряжено со сложным движением (инверсией на фоне внутреннего вращения вокруг С—С-связи), совершающимся радикальным центром. Значения частот валентных колебаний группы  $\text{CH}_2$ , высокочастотный сдвиг полосы, отвечающей колебаниям связи  $\text{C}-\text{C}$  радикала по сравнению с частотой соответствующей полосы этана указывают на увеличение прочности всех связей радикального фрагмента; происходит уменьшение длин этих связей, что подтверждается результатами расчета [95]. Аналогичные изменения наблюдаются в метил-радикале по сравнению с метаном (см. табл. 5). На основании результатов расчета неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в расширенном базисе гауссовых функций показано, что образование катиона  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  сопровождается дальнейшим уменьшением длины связи С—С (табл. 6), что, по-видимому, приводит к увеличению частоты ее валентного колебания. Атом углерода в метilenовой группе имеет  $sp^2$ -гибридизацию, в метильной —  $sp^3$ -гибридизацию, а угол НСН равен 90°.

В работе [96] в гармоническом приближении рассчитаны колебательные частоты метокси-радикала  $\text{CH}_3\text{O}^+$  (табл. 7). Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными [97—99].

Обнаружено [96], что колебание связи С—О в основном состоянии  $\text{CH}_3\text{O}^+$  является характеристическим, тогда как в его дейтерированном аналоге происходит сильное взаимодействие деформационного колебания угла DCO с валентным колебанием связи С—О. По спектрам возбуждения флуоресценции [98] определена частота валентного колебания связи С—О возбужденного состояния, равная 678 см<sup>-1</sup> для  $\text{CH}_3\text{O}^+$  и 655 см<sup>-1</sup> для  $\text{CD}_3\text{O}^+$ . В соответствии с результатами расчетов [100, 101] (табл. 7) при образовании аниона  $\text{CH}_3\text{O}^-$  происходит увеличение длины связи С—Н и угла НСН и уменьшение длины связи С—О и угла НСН. Уменьшение длины связи С—О несколько неожиданно, так как

Частоты колебаний и геометрические параметры молекул метанола и этианола и их производных

Частица <sup>a</sup>	$\nu(\text{CH}_3)$ , $\text{см}^{-1}$	$r_{\text{CH}}$ , Å	$\nu(\text{CO})$ , $\text{см}^{-1}$	$r_{\text{CO}}$ , $\text{см}^{-1}$	$\delta(\text{CH}_3)$ , $\text{см}^{-1}$	$\alpha(\text{HCH})$ , °	$\alpha(\text{HCO})$ , °	$\theta_r$ , $\text{см}^{-1}$	Ссылки
$\text{CH}_3\text{O}^-$	—	1,12	—	1,35; 1,39	1075	102,9	114	—	[100—102]
$\text{CH}_3\text{O}^\cdot$	3118	1,112	1017	1,405	1330	109,1	111,3	690	[96]
$(\text{CH}_3\text{O})^*$	—	—	678	—	—	—	—	—	[98]
$\text{CH}_3\text{OH}$	2989; 2943; 2835	1,096	1033	1,427	1448	109,2	—	—	[109]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	—	—	1068	—	—	—	—	1118	[106]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$	—	—	1067	—	—	—	—	—	[105]
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^*$	—	—	596	—	—	—	—	—	[105]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	1050	—	—	—	—	1095	[106]

<sup>a</sup>Звездочкой отмечены возбужденные состояния.

для кислородсодержащих радикалов, например для  $\text{NCO}^\cdot$ , образование аниона приводит к уменьшению частоты колебания связи  $\text{C}-\text{O}$ , т. е. к увеличению ее длины по сравнению с радикалом.

В метилат-анионе, по-видимому, также должно происходить увеличение длины связи  $\text{C}-\text{O}$  по сравнению с радикалом  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ , но так как заместителями у атома углерода являются атомы водорода, оно будет меньшим, чем в случае  $\text{NCO}^-$  и  $\text{NCO}^\cdot$ . Для  $\text{CH}_3\text{O}^-$  по данным фотоэлектронных спектров [102] удалось обнаружить только деформационное колебание метильной группы, которое значительно смешено в низкочастотную область по сравнению с метил-радикалом. Квантовохимический анализ показал [103], что основное состояние  $\text{CH}_3\text{O}^+$  — триплетное. Согласно же [104], метокси-катион в синглетном состоянии неустойчив и безактивационно переходит в оксиметильную структуру  $\text{HOCH}_2^+$ . В триплетном состоянии структура  $\text{CH}_3\text{O}^+$  оказывается локально стабильной и имеет энергию на 387 кДж/моль выше, чем синглетный  $\text{HOCH}_2^+$ . Таким образом, образование катиона  $\text{CH}_3\text{O}^+$  сопряжено с отрывом электрона, занимающего несвязывающую орбиталь в радикале.

Используя вторую гармонику лазера на красителе с перестраиваемой частотой (310—360 нм), авторы работы [105] получили спектры возбуждения и флуоресценции  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$ . Особенности спектров этилоксирадикала подобны наблюдаемым для  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ . Так как  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$  содержит фрагмент  $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ , то близость силовых постоянных и масс атомов углерода и кислорода приводит к взаимодействию колебаний связей  $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$  в основном состоянии. Поэтому полученная из спектров флуоресценции частота колебания, равная  $1067 \text{ см}^{-1}$ , в отличие от  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$  связана с валентным колебанием скелета  $\text{C}-\text{C}-\text{O}^\cdot$ . Согласно данным неэмпирического расчета, выполненного этими же авторами [105], к антифазному валентному скелетному колебанию  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$  в основном состоянии относится частота  $1063 \text{ см}^{-1}$ , практически совпадающая с экспериментальным значением (табл. 7), а к синфазному — частота  $939 \text{ см}^{-1}$ . То, что частота антифазного валентного колебания в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$  выше частоты соответствующего колебания  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$  в основном состоянии, согласуется с наблюдаемой разницей в значениях частот для этилового и метилового спиртов (табл. 7). Частота валентного колебания связи  $\text{C}-\text{O}$  радикала  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$  в возбужденном состоянии, как и в случае  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ , значительно меньше, чем для основного состояния. Валентному колебанию связи  $\text{C}-\text{O}^-$  ( $\text{C}-\text{C}-\text{O}^-$ ) этилат-аниона  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  автор работы [106] приписывает значение частоты, которое практически не отличается от частоты соответствующего колебания в радикале. Это совпадение частот, возможно, связано с тем, что электрон, восстанавливающий радикал до аниона, образует с неспаренным электроном несвязывающую орбиталь; тогда основным электронным состоянием аниона должно быть синглетное.

ТАБЛИЦА 8

Частоты колебаний и геометрические параметры изопропил-, *трет*-бутил-радикалов и их катионов

Частица	$\nu(\alpha\text{-CH})$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{H})_v$ $\text{CH}_3$ , $\text{см}^{-1}$	$r_{\text{CH}}$ , $\text{\AA}$	$\delta(\text{CH}_3)$ , $\text{см}^{-1}$	$\delta_{\text{pp}}$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{C})$ , $\text{см}^{-1}$	$r_{\text{CC}}$ , $\text{\AA}$	$\alpha(\text{CCC})$ , °	Ссылки
$\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	3060	2900—2800	1,086—1,090	1500—1390	369	—	1,498	—	[107]
$\text{CH}_3^+-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	—	2730	1,11	1499	—	1260	1,50	—	[110]
$\text{CH}_3^+-\text{CH}=\text{CH}_3$	—	2870—2960	1,085	—	578	920	1,501	—	[109]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	—	2931; 2825	1,084; 1,091	1455; 1370	—	992; 733	1,502	118,4	[111]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	—	2830	1,11	1455	—	1290	1,500	120	[110]

Обозначения:  $\nu(\alpha\text{-CH})$  частота валентного колебания связи  $\alpha\text{-CH}$ , не экранирующей орбиталь неспаренного электрона в радикале;  $\delta_{\text{pp}}$  — неплоское деформационное колебание.

В ИК-спектре изопропил-радикала в матрице аргона наблюдаются [107] четыре группы полос (табл. 8). Значение частоты неплоского деформационного колебания радикального центра практически совпадает с величиной  $380 \pm 18 \text{ см}^{-1}$ , полученной по данным ЭПР [108]. Многие наблюдаемые полосы имеют дублетный характер, что объясняется [107] существованием более чем одной конформации изопропил-радикала. Проявление валентного колебания связи  $\alpha\text{-CH}$  радикала в области, отвечающей колебаниям СН-связей молекул олефинов, позволило авторам [107] сделать вывод, что длина связи и силовая постоянная радикального центра такие же, как и в молекулах углеводородов олефинового ряда. Это заключение подтверждается результатами расчета неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО. Низкая частота полосы неплоского деформационного колебания радикала по сравнению с соответствующим колебанием пропилена [109] указывает на то, что углерод, имеющий  $p^2$ -гибридизацию в радикале, растрачивает меньшие энергии на движение типа «пирамидального» из-за отсутствия  $\pi$ -связи. Отметим, что отрыв электрона от *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7^+$  сопровождается уменьшением частоты валентного колебания и увеличением длины связи С—Н метильных групп (табл. 8). Подобным образом изменяются также длины связей метильной группы пар:  $\text{CH}_3^+-\dot{\text{C}}\text{H}_3^+$  и  $\text{C}_2\text{H}_5^+-\dot{\text{C}}\text{H}_5^+$  (табл. 5 и 6). По аналогии с изменением равновесного расстояния С—С (в ряду  $\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_2\text{H}_5^+-\dot{\text{C}}\text{H}_5^+$ ) (табл. 6) можно ожидать, что длина связи С—С в изопропил-катионе будет меньше, чем в радикале; это противоречит данным работы [110]. Возможно, причина различия между рассчитанным и экспериментальным значениями частот асимметричного валентного колебания связи С—С на  $100 \text{ см}^{-1}$  (табл. 8) для катиона заключается в завышенном значении  $r_{\text{CC}}$ , используемом при расчете.

Интерпретация ИК-спектра *трет*-бутил-радикала выполнена в работе [111] (табл. 8). Как и в случае  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  и *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , в  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  длина связей С—Н метильных групп, экранирующих неспаренный электрон, больше длины связей С—Н в других СН<sub>3</sub>-группах. Центральный фрагмент  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  в отличие от радикала имеет плоскую структуру. Колебательные частоты катиона, рассчитанные с использованием геометрических параметров (табл. 8), практически совпадают с экспериментальными данными.

Таким образом, закономерности в изменениях частот валентных колебаний и длии связей для *трет*-бутил-радикала и его катиона сохраняются такими же, как для приведенных выше алкил-радикалов и их катионов: отрыв электрона от радикала сопровождается увеличением частоты колебания связей (уменьшением их длин) фрагмента, теряющего неспаренный электрон, и уменьшением частот валентных колебаний (т. е. увеличением длин связей С—Н) метильных групп.

### III. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ИМ ИОНОВ

Исследованы [112] при температуре 4,2 К спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции циклогексадиенил-радикала  $C_6H_7^+$  (концентрация  $10^{-3}$  мол. % от концентрации исходных молекул), полученного при облучении поликристаллов бензола и дейтеробензола быстрыми электронами (энергия 9 МэВ, доза  $10^7$  рад) при 77 К. Источником возбуждения флуоресценции служил азотный лазер UV-1000. Рассматривая радикал как «молекулу» бензола, авторы отнесли линии флуоресценции при 5586 и 5516,5 Å к О—O-переходу  $C_6H_7^+$  и  $C_6D_7^+$  соответственно. Для дейтерированного образца смещение линии поглощения составляло 139 см<sup>-1</sup>. Колебательные частоты основного и возбужденного состояний  $C_6H_7^+$  и  $C_6D_7^+$  близки к частотам соответствующих колебаний бензола. Основываясь на смещении частот при дейтерозамещении, авторы приписали полосы при 552, 1169 и 1566 см<sup>-1</sup> в спектре циклогексадиенил-радикала колебаниям  $\nu_6$ ,  $\nu_9$  и  $\nu_8$  ( $C_{2g}$ ) (нумерация по Вильсону).

В работе [113] изучали ИК-спектры осажденных пленок солей состава  $ArH-NHX-MX_3$  (где  $ArH$  — бензол или метилбензол,  $MX_3 = AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $GaCl_3$  или  $GaBr_3$ ) при низких температурах. Природа  $MX_3$  не оказывает существенного влияния на спектр комплекса. Наблюдаемые спектры заметно отличаются от спектров ароматического углеводорода  $ArH$  и были приписаны карбониевым солям  $ArH_2^+MX_4^-$ . В ИК-спектрах комплексов [114] обнаружены полосы поглощения анионов  $AlX_4^-$  и  $Al_2X_7^-$ , что служит дополнительным доказательством ионного строения указанных комплексов:  $ArH_2^+AlX_4^-$  и  $ArH_2^+Al_2X_7^-$ . Присоединение протона к  $ArH$  изменяет симметрию ароматического ядра (от  $D_{6h}$  для бензола до  $C_{2v}$  для комплекса), в результате чего некоторые из полос, запрещенных для исходного углеводорода, появляются в спектре аддукта. Например, полоса 1595 см<sup>-1</sup>, обнаруженная в спектрах замещенных бензола, интерпретируется как скелетное колебание связи  $C=C$ . На основании этих соображений и с учетом влияния на спектры замещения водорода на дейтерий было сделано [113] отнесение частот колебаний для иона  $C_6H_7^+$  (табл. 9). Новая полоса 640 см<sup>-1</sup>, наблюдавшаяся в спектре комплекса бензола, соответствует полосе 490 см<sup>-1</sup> в спектре его дейтероаналога. Относительно большой изотопный сдвиг позволил авторам отнести эту полосу к колебанию связи  $C-H$ .

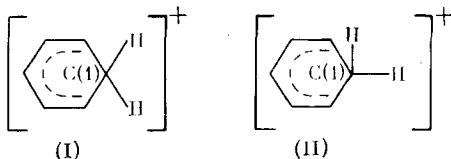
ТАБЛИЦА 9

Отнесение полос в ИК-спектре  $C_6H_7^+$

Колебание (по Вильсону)	Симметрия	$\nu, \text{ см}^{-1}$		Форма колебания	$\nu, \text{ см}^{-1}$ $C_6H_7^+ [112]$
		$C_6H_6$	$C_6H_7^+ [113]$		
$\nu_{8\ a, b}$	$E_g^+$	1596	1595 с.; 1580 о. сл.	$\beta(CCH)$ , $Q(CC)$	1566
$\nu_{10}$	$E_u^-$	1485	1445 о. с.	$\beta(CCH)$ , $Q(CC)$	—
$\nu_3$	$A_{2g}$	1326	1328 о. сл.	$\beta(CCH)$	—
$\nu_9$	$E_g^+$	1178	1205 ср.	$\beta(CCH)$ , $Q(CC)$	1169
$\nu_{15}$	$B_{2u}$	1146	1178 с.	$\beta(CCH)$ , $Q(CC)$	—
$\nu_5$	$B_{2g}$	985	983 о. сл.	$\rho(C-H)$ , $\varkappa(CCC)$	—
$\nu_{17}$	$E_u^+$	970	953 сл.	$\rho(C-H)$ , $\varkappa(CCC)$	—
$\nu_1$	$A_{1g}$	992	901 ср.; 814 ср.	$Q(CC)$	—
$\nu_{11}$	$A_{2u}$	671	690 о. с. 640 о. с.	$\rho(C-H)$	—
$\nu_6$	$E_g^+$	606	881 сл.	$\gamma(CCC)$	552

Обозначения: с. — сильная полоса поглощения, о. сл. — очень слабая, о. с. — очень сильная, сл. — слабая, ср. — средняя.

Подобное исследование было выполнено также для метилбензолов [115]. Спектры были интерпретированы в предположении, что образуются  $\sigma$ -комплексы, где протон присоединяется к одному из атомов углерода ароматического ядра посредством  $\sigma$ -связи, которая осуществляется двумя электронами из ароматического секстета, локализовавшимися на гибридной  $sp^3$ -орбитали атома углерода. В предельном случае оба атома водорода при C(1) эквивалентны и расположены симметрично относительно плоскости кольца (структура (I)):



(I)

(II)

Однако автор [116] обратил внимание на большое сходство между спектрами  $\sigma$ -комплекса бензола и монозамещенных бензолов; это позволило ему предположить, что  $\pi$ -электронная система бензола в  $\sigma$ -комплексе возмущена в значительно меньшей степени, чем это представлено в структуре (I), и что карбониевый ион бензола имеет структуру (II), в которой присоединившийся протон удерживается  $\sigma$ -связью, образованной электронами, находящимися на  $p$ -орбитали атома C. Тогда подобная структура может рассматриваться как «локализованный  $\pi$ -комплекс», отличающийся от обычных  $\pi$ -комплексов, в которых предполагается одинаковое взаимодействие протона со всеми  $\pi$ -электронами ароматического секстета.

В ИК-спектре комплексов метилбензолов с  $AlBr_3$  и  $Hg$  авторы работы [117] обнаружили интенсивную полосу вблизи  $2800\text{ cm}^{-1}$ , отсутствующую в спектре комплекса гексаметилбензола; она была приписана валентным колебаниям группы  $CH_2$ . Полоса поглощения, отвечающая этой группе, уширяется и смещается в сторону меньших частот при переходе от комплекса антрацена к комплексам мезитилена, толуола и бензола, т. е. по мере уменьшения основности углеводорода, участвующего в образовании комплекса [118]. Интегральная интенсивность полос поглощения квазиалифатических  $CH_2$ -групп аренониевых ионов закономерно возрастает с ростом их протонодонорной способности (с уменьшением основности углеводорода). Чем менее основан углеводород, тем более ярко выражен «кислый» характер атомов водорода квазиалифатической группы  $CH_2$  аренониевого иона и тем выше его склонность к участию в образовании водородных связей. Это приводит к уширению полосы поглощения  $CH_2$ -группы, увеличению ее интенсивности и смещению в низкочастотную область. Полученные результаты авторы [118] рассматривают как экспериментальное подтверждение наличия сверхсопряжения связей C—H квазиалифатической группы  $CH_2$  с положительно заряженными атомами углерода пентадиенильной части аренониевых ионов.

Этот вывод согласуется с результатами исследования спектров комбинационного рассеяния мезитиленового иона [119], для которого в области  $1500$ – $1600\text{ cm}^{-1}$  наблюдается единственная линия поглощения средней интенсивности при  $1625\text{ cm}^{-1}$  с коэффициентом деполяризации  $\rho=0,65$ . В спектрах КР мезитиленена также наблюдается одна линия средней интенсивности при  $1610\text{ cm}^{-1}$ , причем  $\rho=0,72$ . В спектрах ненасыщенных циклических соединений, содержащих сопряженные углерод-углеродные связи неароматического типа [119], обычно наблюдаются две линии, одна из которых (соответствующая симметричному валентному колебанию) очень интенсивна и поляризована ( $\rho=0,1$ – $0,2$ ). Для ароматических соединений бензольного ряда соответствующие линии деполяризованы ( $\rho=0,7$ – $0,8$ ) [119]. Положение, степень деполяризации и относительная интенсивность линий мезитиленового иона являются доказательством того, что образование группы  $CH_2$  при протонировании мезитиленена не вызывает полного прерывания сопряжения в коль-

де. Это возможно лишь при наличии сильного сверхсопряжения связей C—H группы CH<sub>2</sub> с пентадиенильной частью иона. Смещение некоторых колебательных частот в спектре аренониевого катиона C<sub>6</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> [113] в высокочастотную область (табл. 9) по сравнению с частотами аналогичных колебаний радикала C<sub>6</sub>H<sub>7</sub><sup>·</sup> [112] следует приписать увеличению соответствующих силовых постоянных.

В работе [120] исследован квазилинейчатый спектр флуоресценции трифенилметил-радикала Ph<sub>3</sub>C<sup>·</sup>, полученного в результате фотодиссоциации трифенилметана при 9 К в матрице метилцикlopентана. Спектр обусловлен O—O-переходом и состоит из ~50 полос в области 19 400 см<sup>-1</sup>. Интерпретация спектра выполнена в предположении, что трифенилметил-радикал следует отнести в точечной группе симметрии D<sub>3</sub> (на основании данных, полученных с помощью дифракции электронов).

Исследование ИК-спектров и отнесение колебательных частот трифенилметилкатиона Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup><sub>(1)</sub> и его изотопозамещенных аналогов (1—<sup>13</sup>C и Ph—d<sub>5</sub>) выполнено в работе [121]. Сделан вывод о принадлежности катиона к точечной группе симметрии D<sub>3</sub>, что совпадает с данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым три центральные связи C—C лежат в одной плоскости. Длина каждой из них равна 1,45±0,018 Å, что значительно меньше длины простой связи C—C (1,54 Å). Ароматические кольца слегка неплоские и вывернуты из плоскости C—C-связей на 32°, как пропеллер. Длины C—C-связей в пределах колец (1,41; 1,36 и 1,37 для C(1)—C(2), C(2)—C(3), C(3)—C(4) соответственно) несколько отличаются от таковых в бензоле (1,40 Å). Сопоставление частот в спектрах трифенилметил-радикала и трифенилметил-катиона указывает на заметное возрастание частоты колебаний Ph—C (от 1300 для радикала до 1395 см<sup>-1</sup> для катиона), что согласуется с уменьшением длины связи Ph—C в случае катиона. Рост частот неплоских деформационных колебаний связи C—H кольца соответствует уменьшению π-электронных зарядов на атомах углерода. Уменьшение (на 15 см<sup>-1</sup>) частоты валентных колебаний связей кольца и увеличение (на 15 см<sup>-1</sup>) частот плоских деформационных колебаний связи C—H обусловлено, по-видимому, изменением силовых постоянных связей кольца вследствие изменения их длин.

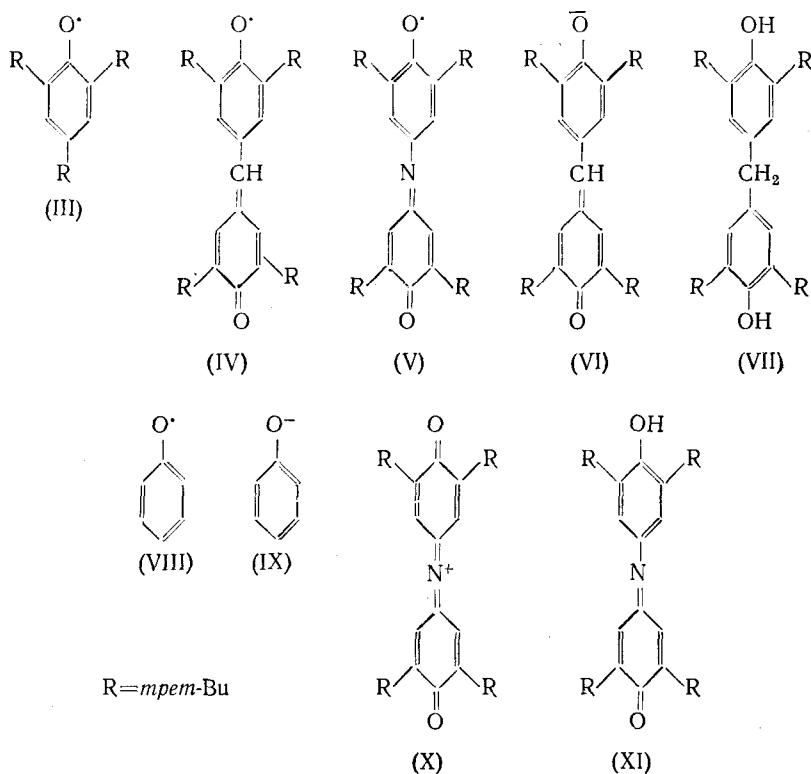
В работе [122] исследовались спектры резонансного комбинационного рассеяния катиона и аниона трифенилметила при возбуждении аргоновым лазером. Частоты их колебаний очень мало отличаются, так как два электрона аниона находятся на несвязывающей МО. Заметные различия наблюдаются в интенсивностях и особенно в величинах степеней деполяризации главных поляризованных линий. Предполагается, что катион обладает симметрией D<sub>3</sub> (плоский пропеллер), а анион — симметрией C<sub>3</sub> (куполообразный пропеллер).

ИК-спектр аллильного радикала [123] состоит из 16 полос; найденные частоты в общих чертах согласуются со спектром, предсказанным для аллильного лиганда (симметрия C<sub>s</sub>) на основании данных по π-аллильным металлорганическим соединениям [124]. Однако число и положение полос аллильного радикала в области 500–1000 см<sup>-1</sup> соответствует более высокой симметрии (C<sub>2v</sub>) этой частицы, для которой имеют место два колебания типа A<sub>2</sub>, неактивные в ИК-спектре.

Сравнение колебательных характеристик и структуры аллил-радикала C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>·</sup> и аллил-аниона C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, включенных в π- и ионную связи с металлами, проведено в [125]. В ИК-спектрах π-аллильных комплексов полосы валентных скелетных колебаний при 1383 и 1023 см<sup>-1</sup> интерпретируются как асимметричные ν<sub>asym</sub> (CCC) и симметричные ν<sub>sym</sub> (CCC) колебания. К таковым на основании теоретического анализа колебаний молекул отнесены линии при 1491 и 1232 см<sup>-1</sup> [124]. В случае ионных соединений колебаниям ν<sub>asym</sub> (CCC) и ν<sub>sym</sub> (CCC) соответствуют линии при 1527 и 1022 см<sup>-1</sup>. Расчет показал, что при переходе от C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>·</sup> к C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> имеется небольшое возрастание силовых постоянных K<sub>c-c</sub>, а также увеличение угла CCC от 120 до 140°. Наблюдаемое

понижение частот плоских деформационных колебаний групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  (от 5 до 8%) отражает изменение соответствующих силовых постоянных. Интенсивности полос плоских колебаний группы  $\text{CH}_2$  возрастают при переходе от  $\pi$ -комплексов к ионам, в то время как для неплоских деформационных колебаний тех же групп наблюдается обратная зависимость. Это указывает на сильное анизотропное возмущение  $\pi$ -орбиталей в  $\text{C}_3\text{H}_5^-$ . Полуширины большинства интенсивных полос в спектре ионных соединений значительно больше, чем в спектре  $\pi$ -комплексов [125]. Так, для колебаний  $\text{CH}_2$ -группы полуширина полосы изменяется от 10 до 50  $\text{cm}^{-1}$ , для  $\delta$  (CCC) — от 15 до 75  $\text{cm}^{-1}$ . Такое изменение обусловлено большей локализацией электронов на группах  $\text{CH}_2$  в анионе по сравнению с радикалом. Значения частот колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$  для  $\pi$ -комплексов, находящиеся в области частот выше 3000  $\text{cm}^{-1}$ , соответствуют ароматическому характеру этих связей. Для ионов частоты  $\nu$  ( $\text{C}-\text{H}$ ) наблюдаются при 2990  $\text{cm}^{-1}$ .

Систематическое исследование ИК-спектров пространственно затрудненных феноксил-радикалов (III)–(V) выполнено в работах [126, 127]. Спектр КР радикала (IV) изучен в [128]; отнесение частот совпадает с отнесением, сделанным в работе [127].



Спектры спонтанного КР феноксил-радикала  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\cdot$  [129] имеют пять поляризованных полос в области частот ниже 1700  $\text{cm}^{-1}$ : при 1615, 1596, 1485, 1382 и 1202  $\text{cm}^{-1}$ . Первую из них относят к колебаниям связи  $\text{C}-\text{O}^\cdot$ ; это отнесение согласуется с данными [126]. Результаты работы [129] подтвердили вывод о существенном различии между частотами колебаний феноксил-радикала и соответствующего фенола, сделанный ранее [126, 127] на основе изменения параметров силового поля, а не формы колебаний.

Сильная полоса при 1613  $\text{cm}^{-1}$  в спектре резонансного КР радикала (IV) приписана [130] валентному колебанию связи  $\text{C}-\text{O}^\cdot$ , что согласуется с отнесением, сделанным в [127, 128]. В спектре КР интенсивную полосу при 1585  $\text{cm}^{-1}$  и слабую полосу при 1560  $\text{cm}^{-1}$  автор работы [130] относит к колебаниям  $\nu_{sa}$  и  $\nu_{sb}$  соответственно, слабые полосы при

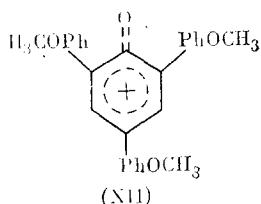
1540 и 1528 см<sup>-1</sup> — к колебаниям  $\nu_{19a}$  и  $\nu_{19b}$ . С такой интерпретацией нельзя согласиться полностью, поскольку из-за наличия в радикале двух эквивалентных колец каждое колебание расщепляется на два. С учетом результатов расчета колебательного спектра (IV) [127], две линии при 1585 и 1560 см<sup>-1</sup> следует приписать колебанию  $\nu_{8a}$ , расщепляющемуся на  $A_1$  и  $B_1$  ( $C_2$ ), а линии при 1540 и 1528 см<sup>-1</sup> — колебанию  $\nu_{19b}$  также расщепленному на  $A_1$  и  $B_1$  соответственно. Полосы при 1336 см<sup>-1</sup> следует, по-видимому, приписать симметричному колебанию мостика, а при 1292 см<sup>-1</sup> — колебанию  $\nu_{18a}$ . Полосы при 1226 и 1212 см<sup>-1</sup> можно интерпретировать как колебания  $\nu_{18a}$  и  $\nu_{18b}$ . Такая интерпретация отвечает рассчитанным значениям частот [127] и согласуется с экспериментальными данными. Для возбужденного состояния частота колебания группы C—O' понижается до 1543 см<sup>-1</sup> в результате взаимодействия с системой π-связей. Сделан вывод о возможности регистрации спектров резонансного КР при концентрациях этого радикала менее  $10^{-7} M$ , что делает этот метод перспективным для изучения radicalных реакций в экспериментах по импульсному радиолизу.

В работе [128] на основании ИК-, КР- и электронных спектров поглощения сделан вывод об эквивалентности колец аниона (VI), вследствие чего симметрия его ( $C_2$ ) аналогична локальной симметрии молекулы фенола (VII) и радикала (IV). Из сопоставления колебательных спектров аниона (VI) со спектрами фенола (VII) и радикала (IV) авторы [128] заключают, что частоты колебаний в случае аниона имеют промежуточные значения между значениями частот для фенола и для радикала, причем они ближе к значениям частот для фенола. Величина сдвига полосы колебаний связи C—O<sup>-</sup> в фенолят-анионе (VI) в сторону больших частот по сравнению с фенолом (VII) (на 40 см<sup>-1</sup>) (табл. 10) близка к полученному в [131] для незамещенного аниона

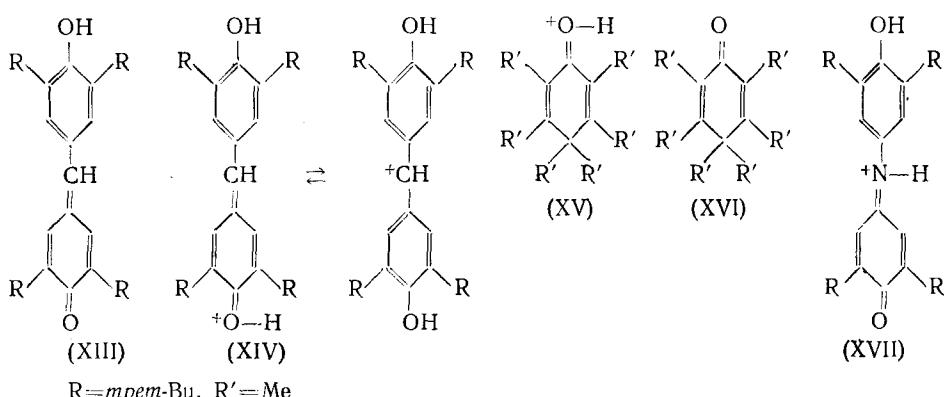
ТАБЛИЦА 10  
Значения частот и силовых постоянных связей для фенолов, соответствующих радикалов и ионов

Частота	$\nu(C=O)$ , см <sup>-1</sup>	$\nu(CO)$ , см <sup>-1</sup>	$\nu(C=O)$ , см <sup>-1</sup>	$10^6 K_{C\leq O}$ , см <sup>-2</sup>	$10^6 K_{CO}$ , см <sup>-2</sup>	$10^6 K_{C=O}$ , см <sup>-2</sup>	Ссылки
(IX)	1256	—	—	—	—	—	[131]
(VIII)	1281	—	—	—	—	—	[131]
(XV)	—	1510	—	—	—	—	[134]
(III)	—	1573	—	—	—	—	[132]
(XVI)	—	—	1635	—	—	—	[134]
(XIII)	1158	—	1615	7,00	—	14,90	[132]
(VI)	1195	—	—	7,36	—	—	[128]
(XIV)	1203	—	—	7,64	—	—	[132]
(IV)	—	1583	—	—	43,88	—	[127]
(XI)	1156	—	1642	—	—	—	[127]
(XVII)	1203	—	1660	—	—	—	[132]
(V)	—	1586	—	—	—	—	[137]
(X)	—	—	1625	—	—	—	[132]

(VIII) и его фенола (IX) (25 см<sup>-1</sup>). Рассчитанное изменение силовой постоянной связи C—O<sup>-</sup> аниона (VI) по сравнению с константой для фенола (VII) равно  $0,36 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-2</sup>, в то время как для радикала (IV) оно составляет  $6,88 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-2</sup>. Малое возрастание частоты колебаний связи C—O<sup>-</sup> и силовой постоянной  $K_{C-O}$  в спектре аниона (VI) по сравнению с фенолом (VII) позволили авторам считать, что отрицательный заряд аниона локализован преимущественно на двух атомах кислорода и это обусловило сходство спектров аниона (VI) и фенола (VII). К колебанию связи C—O катиона (X) отнесена [132] интенсивная полоса при 1625 см<sup>-1</sup>, поскольку, согласно квантовохимическим расчетам, она должна лежать между  $\nu(C=O')$  радикала (V) (1586 см<sup>-1</sup>) и  $\nu(C=O)$  индофенола (XI) (1642 см<sup>-1</sup>). Отнесение согласуется с наличием в ИК-спектре катиона (XII) полосы  $\nu(C=O)$  при 1613 см<sup>-1</sup> [133].



и подтверждается присутствием в ИК-спектре (X) полосы при  $1865 \text{ см}^{-1}$ , которая интерпретируется [132] как асимметричное валентное колебание кумулированной системы связей  $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ . Сдвиг этой полосы в область низких частот по сравнению с полосой иона  $\text{NO}_2^+$  ( $2360 \text{ см}^{-1}$ ) объясняется большим смещением электронной плотности на  $\text{N}^+$  со связью  $\text{C}=\text{N}$ , чем со связью  $\text{N}=\text{O}$ . Увеличение силовой постоянной связи  $\text{C}=\text{O}$  катиона (X) по сравнению с силовой постоянной радикала (V) составляет  $0,78 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-2}$ . При взаимодействии фенола (XIII) с кислотами установлено образование катиона (XIV).



Сходство ИК-спектра последнего со спектром аниона (VI) по количеству и положению полос позволило авторам [132] сделать вывод о принадлежности этих молекул к одной группе симметрии —  $C_2$ . Это значит, что молекула (XIV) имеет два эквивалентных кольца и две группы  $\text{OH}$ , что подтверждается спектрами ПМР.

В ИК-спектре (XIV) поглощение гидроксильной группы наблюдается в области  $3570 \text{ см}^{-1}$ . Высокая частота этой полосы соответствует данным ПМР, свидетельствующим о локализации положительного заряда преимущественно на атоме углерода мостиковой группы  $\text{CH}$ . Интенсивная полоса при  $1203 \text{ см}^{-1}$  приписана колебанию связи  $\text{C}=\text{O}$ . Смещение этой полосы на  $45 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с соответствующей полосой фенола (XIII) ( $1158 \text{ см}^{-1}$ ) авторы объясняют перераспределением электронной плотности. Увеличение силовой постоянной связи  $\text{C}=\text{O}$  в (XIV) по сравнению с (XIII) за счет возрастания степени двоесвязности составило  $0,64 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-2}$ .

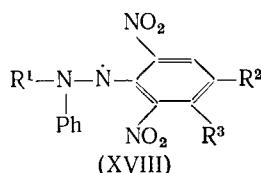
Образование оксигексаметилбензолоневого катиона (XV) при взаимодействии гексаметилдиенона (XVI) с  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{HCl}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  изучалось в [134]. Широкая полоса при  $3450 \text{ см}^{-1}$  отнесена к валентному колебанию  $\text{OH}$ -группы, включенной в водородную связь. Полосу при  $1510 \text{ см}^{-1}$  приписали валентному колебанию связи  $\text{C}=\text{O}$ , а полосу при  $1630 \text{ см}^{-1}$  — колебаниям «полуторных»  $\text{C}=\text{C}$ -связей кольца. Следует отметить, что смещение положительного заряда на мостиковый атом углерода вызывает перестройку хиноидного кольца в ароматическое, в то время как в (XV) сохраняется в основном хиноидная структура.

В ИК-спектре катиона (XVII), полученного протонированием по атому азота фенола (XI), обнаружены [132] полосы, относящиеся к колебаниям фенильного и хинониминного колец. Наблюдали смещение полосы колебаний связи  $\text{O}-\text{H}$  при  $3615 \text{ см}^{-1}$  в сторону низких частот

по сравнению с (XI) ( $3627 \text{ см}^{-1}$ ). Широкую полосу при  $3515 \text{ см}^{-1}$  отнесли к колебанию  $\ddot{\text{N}}-\text{H}$ , а полосы при  $1640$  и  $1660 \text{ см}^{-1}$  — соответственно к колебаниям связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  хинониминного кольца. Из величин сдвигов колебаний связей  $\ddot{\text{O}}-\text{H}$  и  $\ddot{\text{N}}-\text{H}$  в низкочастотную область по сравнению с нейтральными молекулами сделан вывод о большей прочности связи  $\ddot{\text{N}}-\text{H}$ , чем  $\ddot{\text{O}}-\text{H}$ , который был подтвержден химическими опытами. Так как анализ форм колебаний фенола, радикала и хиноидных структур [126, 127] свидетельствует о преимущественном вкладе одной и той же координаты в сопоставляемые колебания, то наблюдаемые смещения частот и изменения силовых постоянных позволяют судить об изменении строения соединений в рассмотренных рядах (табл. 10).

Из анализа данных табл. 10 следует, что присоединение протона к карбонильной группе фенола и электрона к радикалу уменьшает, а отрыв электрона и присоединение протона к атому азота мостиковой группы увеличивают вклад хиноидных структур.

В работах [135, 136] исследованы ИК-спектры серии свободных радикалов гидразинового типа (XVIII):



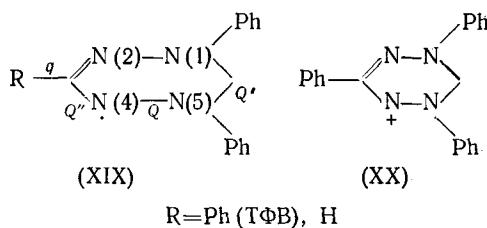
Отмечено, что интенсивный дублет в спектре радикала (XVIII) (полосы при  $1620$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ ), отнесенный к скелетным колебаниям пикрильного и монозамещенного колец соответственно,мещен в низкочастотную область на  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с исходной молекулой, что объясено возрастшим сопряжением за счет появления неспаренного электрона у  $\beta$ -атома азота. К валентным колебаниям центрального фрагмента  $\text{N}-\text{N}$  отнесена полоса средней интенсивности в области  $1210$ — $1250 \text{ см}^{-1}$ . В спектре резонансного КР при возбуждении импульсным перестраиваемым лазером на красителе ( $\lambda=4880 \text{ \AA}$ ) дифенилпикрилгидразил-радикала (ДФПГ) в бензоле авторы [137] наблюдали усиление интенсивности этой полосы.

В более поздней работе [138] получены спектры спонтанного КР радикала ДФПГ и исходного дифенилпикрилгидразина. Отмечено, что при переходе к радикалу линии-аналоги смещаются в сторону меньших частот, поскольку неспаренный электрон занимает, как правило, антисвязывающие молекулярные орбитали. В спектре радикала ДФПГ обнаружены новые линии при  $1205$  и  $1292 \text{ см}^{-1}$ , имеющие среднюю и низкую интенсивности соответственно. Авторы [138] предполагают, что линии при  $1280$  и  $1290 \text{ см}^{-1}$  в спектрах молекулы и радикала могут быть аналогами, отмечая, однако, что тогда не ясен и требует истолкования факт повышения частоты этого колебания при переходе от молекулы гидразина к радикалу. Предлагая такую интерпретацию полос, авторы [138] исходят из того, что в обоих соединениях колебания группы  $\text{N}-\text{N}-\text{C}$  являются квазихарактеристическими. В молекулах гидразина эта цепочка должна быть изогнутой, в соответствии с чем в спектре спонтанного КР будет появляться одно интенсивное полносимметрическое колебание. В растворах радикала ФДПГ рассматриваемая цепочка расправляется, что сопровождается изменением гибридизации связывающих орбиталей атома N от  $sp^2$  к  $sp$ . Это приводит к дополнительной и существенной асимметрии из-за делокализации неспаренного электрона. При этом в соответствии с правилами отбора в спектре спонтанного КР становятся активными уже два полносимметрических валентных колебания, к которым авторы [138] относятся но-

вые линии при  $1205$  и  $1292$  см $^{-1}$ . Оба эти колебания должны быть интенсивными и в ИК-спектре, что действительно наблюдается [136]. Установленное изменение геометрии частиц исключает возможность сопоставления колебаний связей N—N в паре: дифенилпиркилгидразин — радикал ДФПГ в растворах. Согласно данным работы [138], при переходе радикала ДФПГ в кристаллическое состояние гибридизация орбиталей атома азота вновь изменяется от  $sp$  (для раствора) к  $sp^2$  и совпадает с таковой для исходной молекулы.

В [139] выполнен расчет нормальных колебаний для молекулы гидразина и его протонированных производных  $N_2H_5^+$  и  $N_2H_6^{2+}$  в приближении модифицированного валентного силового поля. Найдено, что диагональные силовые коэффициенты,  $\nu(N—N)$  и  $\delta(HNH)$  монотонно уменьшаются при переходе от  $N_2H_4$  к  $N_2H_6^{2+}$ . Полученное распределение потенциальной энергии показывает отсутствие существенного изменения форм колебаний для  $N_2H_6^{2+}$ . Этот факт позволяет считать, что уменьшение силовой постоянной связи N—N при переходе от гидразина к протонированному гидразину обусловлено уменьшением степени делокализации неподеленной пары электронов с атомов азота на связь N—N.

Работы по исследованию ИК-спектров устойчивых вердазил-радикалов (XIX) рассматривались в обзорах [1, 140].

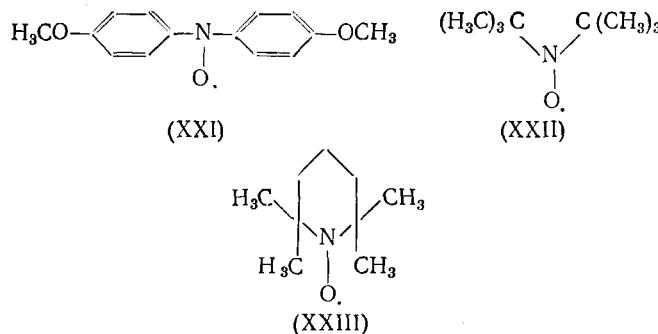


Однако отнесение частот к колебаниям отдельных связей не было строгим, так как близость масс атомов азота и углерода приводит к сильному взаимодействию, и нормальные колебания гетероцикла должны иметь сложные формы. Для надежной интерпретации спектра трифенилвердазил-радикала (ТФВ) (XIX) в работе [141] был выполнен расчет частот и форм колебаний для двух конформаций — кресла и ванны. Корректность полученных параметров силового поля подтверждена хорошим согласием рассчитанных и экспериментально измеренных частот колебаний гетероцикла с атомами  $^{15}\text{N}$  в положениях 2 и 4. Расчет показал, что колебания гетероцикла ТФВ-радикала описываются сложными формами. Была уточнена интерпретация сложной полосы при  $1330$  см $^{-1}$  и показано, что она состоит из двух полос, из которых более интенсивная (при  $1330$  см $^{-1}$ ) обусловлена главным образом деформацией углов  $\beta(\text{NCH})$ , а полоса при  $1315$  см $^{-1}$  относится к колебаниям связей N—Ph. Кроме того, к колебаниям гетероцикла дополнительно отнесены полосы при  $1400$  см $^{-1}$  ( $Q''(\text{CN})$ ,  $Q'(\text{C}—\text{N})$ ) и при  $1380$  см $^{-1}$  ( $q(\text{C}—\text{C})$ ,  $Q(\text{N}—\text{N})$ ,  $Q''(\text{CN})$ ).

Изменение ИК-спектров при одноэлектронном окислении ТФВ-радикала до соответствующего катиона (XX) исследовано в работах [141, 143]. С целью получения количественной характеристики изменения электронной структуры при отрыве электрона от радикала ТФВ (XIX) в [141] был выполнен расчет колебательного спектра катиона (XX) для конформации ванны. Геометрическое строение катиона (XX) найдено квантовохимическим путем минимизации полной энергии соответствующей системы по координатам ядер; показано, что оно незначительно отличается от геометрической структуры радикала ТФВ. Экспериментально наблюдаемое [141] смещение полос при переходе от радикала ТФВ к катиону (XX) позволило найти изменения силовых постоянных связей и констант взаимодействия. Увеличение силовой постоянной  $K_q$  соответствует смещению электронной плотности с ато-

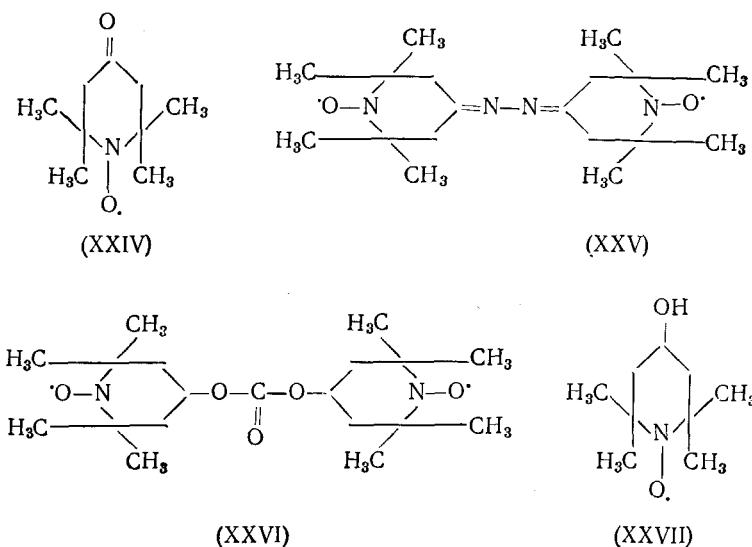
мов азота в положениях 1 и 5 на связи N—N, что согласуется с установленным на основании квантовохимических расчетов и рентгенэлектронных спектров [144] фактом отрыва электрона от атомов азота в положениях 2 и 4 при окислении ТФВ-радикала до катиона (XX). Уменьшение силовых постоянных  $K_q$  и  $K_q'$  свидетельствует о возрастании положительного заряда на атомах N(1) и N(5), а уменьшение констант взаимодействия  $H_{QQ''}$ ,  $H_{Q''Q''}$  и  $H_{QQ'}$  согласуется с понижением степени делокализации неподеленной электронной пары с атомов N(1) и N(5) на фенильные кольца, следствием чего является увеличение частот неплоских деформационных колебаний атомов водорода фенильных колец и понижение интенсивности их валентных колебаний.

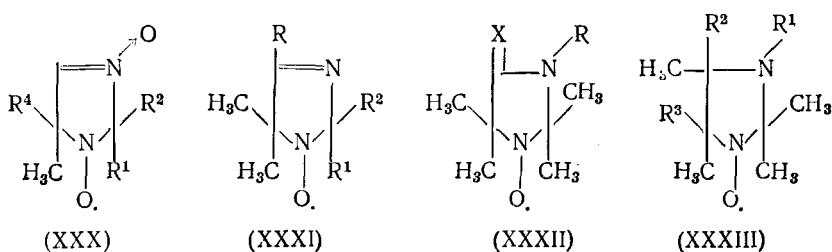
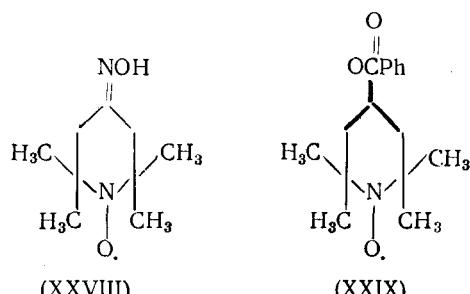
В спектре диметоксидифенилазотоксического радикала (XXI) к колебанию связи N—O<sup>•</sup> отнесена полоса при 1345 см<sup>-1</sup> [135]. При сравнении ИК-спектров ди-*трет*-бутилнитроксильного радикала (XXII) [145] и 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила (XXIII) [146] с ИК-спектрами соответствующих аминов было установлено, что полоса N—O<sup>•</sup> также находится при 1345 см<sup>-1</sup>.



Близость масс атомов углерода, азота и кислорода ставит вопрос о степени характеристичности колебаний связи N—O<sup>•</sup>. В работе [147] изучены ИК-спектры, а также рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний радикалов (XXII) и (XXIII), на основании чего выполнена интерпретация их колебательных спектров, а также предложена модель силового поля и установлена характеристичность колебания связи N—O<sup>•</sup> по частоте, форме и интенсивности.

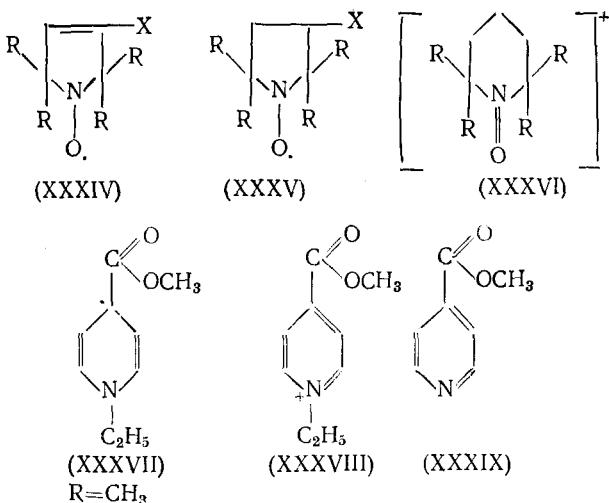
С помощью метки <sup>15</sup>N показано [148], что полоса N—O<sup>•</sup> в ИК-спектрах других радикалов ряда пиперидина находится при 1380 см<sup>-1</sup> (XXIV), (XXV), 1367 см<sup>-1</sup> (XXVI) и при 1371 и 1342 см<sup>-1</sup> (XXVII).





В спектрах КР радикалов (XXIV) и (XXVII) [149] наблюдалась интенсивные полосы, отнесенные к колебанию связи N—O<sup>•</sup>, при 1370 см<sup>-1</sup> (XXIV), 1370 и 1359 см<sup>-1</sup> (XXVII), а для радикалов (XXVIII) и (XXIX) — при 1362 и 1352 см<sup>-1</sup> соответственно. Завышенное значение частоты колебаний связи N—O<sup>•</sup> для радикала (XXIV) по сравнению с (XXIII) можно объяснить изменением его пространственной структуры. В то время как радикал (XXIII) имеет конформацию кресла [150], радикал (XXIV) имеет форму скрученной ванны с углом скрученностии 28° [151]. При этом увеличение порядка экзоциклической связи в положении 4 способствует делокализации электронов в цикле [152], что сопровождается ростом двоесвязности связи N—O<sup>•</sup> и увеличением отвечающей ей частоты. В случае радикала (XXVII) наличие двух полос обусловлено, по-видимому, как внутри-, так и межмолекулярной водородной связью. В разбавленных растворах этот радикал имеет конформацию ванны с внутримолекулярной водородной связью [151], в то время как в кристаллическом состоянии молекулы связаны водородными связями в бесконечные цепи и имеют конформацию искаженного кресла [151]. Близость частот колебаний связи N—O<sup>•</sup> в спектрах радикалов (XXIX) и (XXIII) согласуется с выводом авторов работы [147] об отсутствии смещения частоты колебания связи N—O<sup>•</sup> при замене водорода на углерод у атома C(3) радикала (XXIII), а также о сохранении формы колебания.

Интерпретация частот колебаний связи  $\text{N}-\text{O}^{\cdot}$  для радикалов ряда производных амидазолина (XXX), (XXXI) и имидазолидина (XXXII), (XXXIII) была выполнена на основании КР-спектров, а также с помощью измерения изотопного сдвига при введении  $^{15}\text{N}$  в положение 1 имидазолинового цикла. Установлено, что полоса колебания связи  $\text{N}-\text{O}^{\cdot}$  в ИК- и КР-спектрах этих радикалов находится при  $1438 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ , а величина наблюдаемого изотопного сдвига ( $27 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует рассчитанному значению ( $28 \text{ см}^{-1}$ ). Расчет частот и форм нормальных колебаний этих радикалов [149] показал, что колебание нитроксильной группы характеристично по частоте. В этой же области спектра расположены полосы колебаний связи  $\text{N}-\text{O}^{\cdot}$  пятичленных нитроксильных радикалов ряда пирролина (XXXIV) и пирролидина (XXXV). Авторы работы [149] сделали вывод, что положение полосы  $\text{N}-\text{O}^{\cdot}$  в спектрах циклических нитроксильных радикалов зависит от величины цикла.



Колебательные спектры нитроксильных радикалов и бирадикалов в области валентных колебаний ненасыщенных углерод-углеродных связей и валентных колебаний групп СН и ОН исследованы в работе [153].

Превращение нитроксильного радикала (ХХІІ) в соответствующий катион (ХХХVI) сопровождается изменением частоты колебаний связи N—O' от 1345 см<sup>-1</sup> для радикала до 1630 см<sup>-1</sup> для катиона, что обусловлено уменьшением длины этой связи соответственно от 1,30 Å [154] до 1,19 Å [152], а, кроме того, изменением конформации от кресла (ХХІІ) [150] к скрученной ванне с углом скручивания 24°30' (ХХХVI) [152]. Уменьшение длины и упрочнение связи N—O' при одноэлектронном окислении радикала (ХХІІ) авторы [152] объясняют тем, что в нитроксил-радикалах неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали, и превращение этих радикалов в катионы связано с потерей этого электрона. По нашему мнению, окисление радикала (ХХІІ) до катиона (ХХХVI) сопровождается отрывом электрона от неподеленной пары электронов атома азота с последующим спариванием двух неспаренных электронов, находящихся на атомах O и N.

В [155] приведены частоты колебаний С=О-связи 1-этил-4-карбометоксиридиниода (XXXVIII) ( $1730\text{ см}^{-1}$ ), 1-этил-4-карбометоксиридинила (1642  $\text{cm}^{-1}$ ) (XXXVII) и метилизоникотината (XXXIX) (1736  $\text{cm}^{-1}$ ), которые возрастают по мере уменьшения степени смещения электронной плотности на кольцо. Частоты валентных колебаний кольца, наоборот, уменьшаются при переходе от пиридинил-радикала (XXXVII) [156] к протонированному пиридину [157] и далее к пиридину (XXXIX) [109].

Таким образом, для многоатомных нейтральных свободных радикалов, как и для простых, отрыву электрона сопутствует увеличение частоты и прочности связи, примыкающей к атому, от которого отделяется электрон, а присоединение электрона приводит к понижению частоты и порядка связи.

Сравнительный анализ колебательных спектров нейтральных свободных радикалов и соответствующих им ионов — продуктов одноэлектронного восстановления или окисления этих радикалов — позволяет судить об изменении как геометрического, так и электронного строения частиц и предсказывать места повышенной реакционной способности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Которленко Л. А., Самойленко С. А. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 639.
  2. Meyer W. Theor. Chim. Acta, 1974, v. 35, p. 277.
  3. Lutz H. D., Eokers W., Haeseler H. J. Mol. Struct., 1982, v. 80, p. 221.
  4. Bethell D. E., Sheppard N. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1421.
  5. Ferriso C. C., Hornig D. F. Ibid., 1955, v. 23, p. 1464.

6. *Mullhaupl J. T., Hornig D. F.* J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 168.
7. Либрович Н. Б., Майоров В. Д., Винник М. И. Ж. прикл. спектр., 1973, т. 14, с. 17.
8. Захарани Н. Г., Майоров В. Д., Либрович Н. Б. Там же, 1973, т. 14, с. 370.
9. *Ferraro J. R., Williams J. M., LaBonville P.* Appl. Spectr., 1974, v. 28, p. 379.
10. *Lundgren J. O., Williams J. M.* J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 788.
11. *Milligan D. E., Jacox M. E.* Ibid., 1965, v. 43, p. 4487.
12. *Merienne-Lajore M. F., Vercloet M.* Mol. Phys., 1981, v. 44, p. 1229.
13. *Dressler K., Ramsay D. A.* Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1959, v. A251, p. 553.
14. *Peyerimhoff S. D., Buencuer R.* J. Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 3182.
15. *Devor M. J. S., Haddon R. C., Li Wai-Kee, Thiel W., Weiner P.* K. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4540.
16. Ушанова Н. И., Александровская А. М., Дмитриева Т. В. Ж. прикл. спектр., 1980, т. 32, с. 155.
17. *Volka K., Ksandr Z.* Sbornik Vysoke školy chemicke-technologicke v Praze, 1973, H. 9, p. 93; РЖХим, 1975, 12Б54.
18. *Bell S.* J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 3879.
19. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
20. *Hills G. W., McKellar A. R. W.* J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1141.
21. *Dixon R. N., Duxbury G., Ramsay D. A.* Proc. Roy. Soc., 1967, v. A 296, p. 137.
22. *Bertnou J. M., Pascal B., Guenebaut H., Ramsay D. A.* J. Canal. J. Phys., 1972, v. 50, p. 2265.
23. *Zittel P. F., Lineberger W. C.* J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1236.
24. *Ball J. R., Thomson C.* Int. J. Quant. Chem., 1978, v. 14, p. 39.
25. *Thulstrup E. W., Oirn G.* J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3716.
26. *Halmann M., Laulicht I.* Ibid., 1965, v. 43, p. 438.
27. *Beer P., Miescher E.* Helv. Phys. Acta, 1953, v. 26, p. 91.
28. *Watanabe K., Marmo F. F., Inn E. C.* V. Phys. Rev., 1953, v. 91, p. 1155.
29. *Field R. W.* J. Mol. Spectr., 1973, v. 47, p. 194.
30. *Griffiths J. E., Sunder W. A., Falconer W. E.* Spectrochim. Acta, 1975, v. A31, p. 1207.
31. *Bolduan F., Jode H.* J. Chem. Phys. Letters, 1982, v. 85, p. 283.
32. *Spense D., Schulz G.* J. Phys. Rev., 1971, v. 3, p. 1968.
33. *Haldre T. J., Rebane L. A., Liapzev A. V., Kise A. A.* Phys. Status Solidi (B), 1975, v. 70, p. 359.
34. *Green D. W., Gabelnick S. D., Reedy G. T.* J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1697.
35. *Jodl H. J., Holzapfel W. S.* Chem. Phys. Letters, 1978, v. 55, p. 259.
36. *Abe K.* J. Mol. Spectr., 1973, v. 48, p. 395.
37. *Tevault D. E., Andrews L.* Spectrochim. Acta, 1974, v. A30, p. 969.
38. *Gillispie G. D., Khau A. U., Wahl A. C., Horsteyn R. P., Krauss M.* J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 3425.
39. *Camarossa F., Jonston H. S.* Ibid., 1965, v. 43, p. 727.
40. *Smyrl N., Devlin J. P.* J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 3067.
41. *Karpfen A., Shuster P., Petrov J., Lischka H.* J. Chem. Phys., 1976, v. 68, p. 3884.
42. *Narasimhan N. A., Srihameswaran K.* Proc. Ind. Acad. Sci., 1962, v. A56, p. 316.
43. *Dressler K.* Helv. Phys. Acta, 1955, v. 28, p. 563.
44. *Dyke J. M., Morris A., Trickle I. R.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1977, v. 73, p. 147.
45. *Jenouvrier A., Pascat B.* Canad. J. Phys., 1973, v. 51, p. 2143.
46. *Matsumura K., Kawaguchi K., Nagai K., Yamada C., Hirota E.* J. Mol. Spectr., 1980, v. 84, p. 68.
47. *Larzilliere M., Jacox M. F.* Ibid., 1980, v. 79, p. 132.
48. *Bondybey V. E., English J. H.* J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2868.
49. *Milligan D. E., Jacox M. F.* Ibid., 1967, v. 47, p. 5157.
50. *Smith D. F., Jr., York R.* J. Ibid., 1974, v. 61, p. 5028.
51. *Rannou J., Masse G., Chabanel M.* C. r. Acad. sci., Paris, 1978, t. 287C, p. 93.
52. *Smith D. F., Jr., Overend J., Decius J. C., Gordon D. J.* J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1636.
53. *Wu A. A., Schlier Ch.* J. Chem. Phys., 1978, v. 28, p. 73.
54. *Gerny D., Bacis R., Gnelachwill G., Roux F.* J. Mol. Spectr., 1978, v. 73, p. 154.
55. *Purcell K. F.* J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 6139.
56. *Stallcup W. D., Williams D.* J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 199.
57. *Purcell K. F.* J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 247.
58. *Tae-Kyu H.* A. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 66, p. 317.
59. *Noble P. N., Pimentel G. C.* J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 3165.
60. *Bondybey V., Pimentel G. C., Noble P. N.* Ibid., 1971, v. 55, p. 540.
61. *Noble P. N.* Ibid., 1972, v. 56, p. 2088.
62. *Evans J. C., Lo G. Y.-S.* J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 11.
63. *Evans J. C., Lo G. Y.-S.* Ibid., 1967, v. 71, p. 3942.
64. *Ibers J. A.* J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 25.
65. *Andrews L.* In: Annual Review of Physical Chemistry, v. 30. California, 1979, p. 79.
66. *Noble P. N., Kortzeborn R. N.* J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5375.
67. *Milligan D. E., Jacox M. E.* Ibid., 1968, v. 48, p. 2265.
68. *Milligan D. E., Jacox M. E.* Ibid., 1966, v. 44, p. 4058.
69. *Fessenden R. W., Schuler R. H.* Ibid., 1965, v. 43, p. 2704.
70. *Prochaska F. T., Andrews L.* J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2102.
71. *Andrews L.* J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2761.

72. Jacon M. E., Milligan D. E. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 3935.  
 73. Walsh A. D. *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2301.  
 74. Hesse C., Leray N., Roncin J. *Mol. Phys.*, 1971, v. 22, p. 137.  
 75. Carver T. G., Andrews L. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 4235.  
 76. Andrews L., Carver T. G. *Ibid.*, 1968, v. 49, p. 896.  
 77. Tevault D. E., Chi F. K., Andrews L. *J. Mol. Spectr.*, 1974, v. 51, p. 450.  
 78. Wagner E. L. *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 37, p. 751.  
 79. Ward J. K. *Phys. Rev.*, 1954, v. 96, p. A845.  
 80. Gillespie R. B., Sparks R. A., Trudblood K. N. *Acta Cryst.*, 1959, v. 12, p. 867.  
 81. Bates J. B., Stidham H. D. *Chem. Phys. Letters*, 1976, v. 37, p. 25.  
 82. Eachus R. S., Symons M. C. R. J. *J. Chem. Soc.*, 1968, A, p. 2433.  
 83. Johnston H. S., McGraw G. E., Paukert T. T., Richards L. W., van den Bogerade J. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1967, v. 57, p. 1146.  
 84. Snelson A. J. *Phys. Chem.*, 1970, v. 74, p. 537.  
 85. Tan L. Y., Winer A., Pimental G. C. *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 57, p. 4028.  
 86. Jacon M. E. *J. Mol. Spectr.*, 1977, v. 66, p. 272.  
 87. Yamada C., Hirota E., Kawaguchi K. *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 75, p. 5256.  
 88. Ellison G. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 2556.  
 89. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969, с. 752.  
 90. Nakatsuji H., Kanayama S., Harada S., Yonezawa T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 7528.  
 91. Williams J. E., Buss V., Allen L. C. *Ibid.*, 1971, v. 93, p. 6867.  
 92. Pacansky J., Coufal H. *J. Mol. Struct.*, 1980, v. 60, p. 255.  
 93. Pacansky J., Dupuis M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 415.  
 94. Pacansky J., Coufal H. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 5285.  
 95. Pacansky J., Dupuis M. *Ibid.*, 1978, v. 68, p. 4276.  
 96. Jackels Ch. F. *Ibid.*, 1982, v. 76, p. 505.  
 97. Akimoto G. I. H., Okuda M. *Chem. Phys. Letters*, 1979, v. 63, p. 213.  
 98. Akimoto G. I. H., Okuda M. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 1769.  
 99. Engelking P. C., Ellison G. B., Lineberger W. C. *Ibid.*, 1978, v. 69, p. 1826.  
 100. Yarkoni D. R., Schaefer III H. F., Rothenberg S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 656.  
 101. Janousek B. K., Zimmerman A. H., Reed K. J., Brauman J. I. *Ibid.*, 1978, v. 100, p. 6142.  
 102. Corderman R. R., Lineberger W. C. In: Annual Review of Physical Chemistry, v. 30. California, 1979, p. 347.  
 103. Dill J. D., Fischer C. L., McLafferty F. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 6531.  
 104. Bouma W. J., Nobes R. H., Radom L. *Org. Mass. Spectrom.*, 1982, v. 17, p. 315.  
 105. Inoue G., Okuda M., Akimoto H. *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 75, p. 2060.  
 106. Pinchas S. *Spectrochim. Acta*, 1973, v. 29A, p. 853.  
 107. Pacansky J., Coufal H. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 3298.  
 108. Griller D., Preston K. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 1975.  
 109. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970, с. 559.  
 110. Alah G. A., Baker E. B., Evans J. C., Tolsgesi W. S., McIntyre J. S., Bastien I. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 1360.  
 111. Pacansky J., Chang J. S. *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 74, p. 5539.  
 112. Sheng S. *J. Phys. Chem.*, 1978, v. 82, p. 442.  
 113. Perkampus H.-H. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1966, v. 4, p. 195.  
 114. Коробейничева И. К., Бочкарев В. С., Коптиюк В. А. Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 854.  
 115. Perkampus H.-H., Baumgarten E. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1964, B. 68, S. 70.  
 116. Быстров Д. С. *Докл. АН СССР*, 1964, т. 154, с. 407.  
 117. Коптиюк В. А., Шубин В. Г., Баева И. К., Корчагина Д. В., Комагоров А. М., Резухин А. И. Ж. общ. химии, 1965, т. 35, с. 111.  
 118. Коптиюк В. А., Коробейничева И. К., Андреева Т. П., Бушмелев В. А. Там же, 1968, т. 38, с. 1979.  
 119. Коробейничева И. К., Митасов М. М., Коптиюк В. А. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 62.  
 120. Pellois A., Navatte J. C., Ripoche J. C. *g. Acad. sci., Paris*, 1969, t. 268 B, p. 1183.  
 121. Weston R. E., Tsukamoto A., Lichten N. N. *Spectrochim. Acta*, 1966, v. 22, p. 433.  
 122. Meda S., Yoshimizu N., Kobinata S. *Proc. V Int. Conf. on Raman Spectroscopy (Freiburg 1976)*. Freiburg-Breisgau, 1976, p. 300.  
 123. Мальцев А. К., Королев В. А., Нифедов О. М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1982, с. 2415.  
 124. Юрченко Э. Н. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 497.  
 125. Saurissean C., Guilernet J., Pasquier B. *Chem. Phys. Letters*, 1974, v. 26, p. 564.  
 126. Которленко Л. А., Самойленко С. А. *Теор. экспер. химия*, 1974, т. 10, с. 465.  
 127. Самойленко С. А., Которленко Л. А. Там же, 1975, т. 11, с. 34.  
 128. Александрова В. С., Которленко Л. А. Там же, 1982, т. 18, с. 115.  
 129. Shindo H., Hiraishi J. *Chem. Phys. Letters*, 1981, v. 80, p. 238.  
 130. Tripathi G. N. R. *Ibid.*, 1981, v. 81, p. 375.  
 131. Pinchas S. *Spectrochim. Acta*, 1973, v. 29A, p. 853.  
 132. Которленко Л. А., Александрова В. С., Янкович В. Н. *Теор. экспер. химия*, 1982, т. 18, с. 596.

133. Dimroth K., Umbach W., Thomas H. Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 132.
134. Шубин В. Г., Чжу В. П., Коробейничева И. К., Резвухин А. И., Коптюг В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 1742.
135. Otting K., Kainer H. Chem. Ber., 1954, B. 87, S. 1205.
136. Переялева Л. А., Чирков А. К., Матевосян Р. О. Ж. прикл. спектр., 1972, т. 17, с. 114.
137. Wilbrandt R., Pagsberg P., Hansen K. B., Wiesberg C. V. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 36, p. 76.
138. Бобович Я. С., Центер М. Я. Ж. прикл. спектр., 1977, т. 26, с. 1073.
139. Mielke Z., Ratajczak H. J. Mol. Struct., 1973, v. 19, p. 751.
140. Полумбрюк О. М. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1444.
141. Которленко Л. А., Александрова В. С., Дегтярев Л. С. Ж. прикл. спектр., 1977, т. 27, с. 356.
142. Arnold C., Schiele C. Spectrochim. Acta, 1969, v. 25, p. 703.
143. Гарденина А. П., Пономарева Э. А., Которленко Л. А. Ж. прикл. спектр., 1972, т. 17, с. 114.
144. Дегтярев Л. С., Походенко В. Д. Теор. экспер. химия, 1979, т. 15, с. 88.
145. Hoffman A. K., Henderson A. T. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4671.
146. Розанцев Э. Г., Мамедова Ю. Г., Нейман М. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1962, с. 2250.
147. Которленко Л. А., Александрова В. С., Самойленко С. А. Ж. прикл. спектр., 1977, т. 27, с. 1004.
148. Morat C., Rassat A. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 735.
149. Григорьев И. А., Митасов М. М., Щукин Г. И., Володарский Л. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2606.
150. Шибаева Р. П. Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 330.
151. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970, с. 216.
152. Атовмян Л. О., Голубев В. А., Головина Н. И., Клицкая Г. А. Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 92.
153. Бовина Е. А., Назарова Е. Б., Паэликов В. В., Розанцев Э. Г., Шапиро А. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 181.
154. Hanby D. H., Ferguson G., Robertson J. M. J. Chem. Soc., 1968, v. 11, p. 1255.
155. Kosover E. M., Poziomek E. J. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 5515.
156. Hermolin J., Levin M., Kosover E. M. Ibid., 1981, v. 103, p. 4801.
157. Glazunov V. P., Odinokov S. E. Spectrochim. Acta, 1982, v. A38, p. 399.

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