

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ТИЕНО-[3,2-В]-ТИОФЕНА В ГАЗООБРАЗНОМ, ЖИДКОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

Я. М. Кимельфельд, М. А. Москалева, Г. Н. Жижин, В. П. Литвинов,
С. А. Озолин и Я. Л. Гольдфарб

Исследованы ИК спектры и спектры КР тиено-[3,2-в]-тиофена, 2-дейтеро и 2,5-дейтеро-тиено-[3,2-в]-тиофена в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях. Ожидавшееся изменение симметрии молекулы в кристалле, предсказанное рентгеноструктурными данными, существенно не проявляется в колебательных спектрах. Вывод сделан в результате сопоставления формы контуров полос ИК спектров газов с их поляризацией в ИК спектрах ориентированных поликристаллических образцов.

Детальная интерпретация колебательных спектров позволяет высказывать определенные суждения не только о геометрии изолированной молекулы и характере межатомных связей в ней, но при изучении кристаллического состояния позволяет установить характер возмущений молекулы в упорядоченном поле кристалла. Предполагая провести широкий

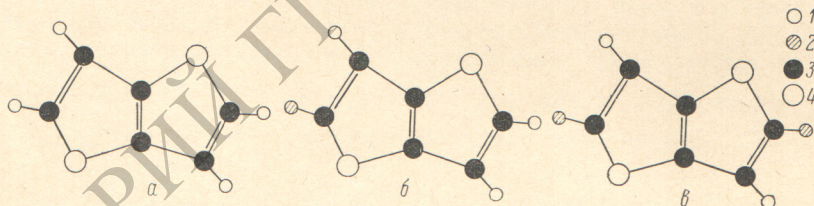


Рис. 1. Тиено-[3,2-в]-тиофен.

1 — атомы водорода, 2 — атомы дейтерия, 3 — атомы углерода, 4 — атомы серы.

круг исследований кристаллического тиено-[3,2-в]-тиофена (T_0) (рис. 1, а), мы исследовали более детально, чем в [1], его колебательные спектры в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях. Для дополнительного подтверждения правильности интерпретации колебательных переходов мы изучили также 2-*d* (T_{2d}) и 2,5-*d*₂ ($T_{2,5d_2}$) тиено-[3,2-в]-тиофен (рис. 1, б, в).

Молекула T_0 представляет собой два конденсированных тиофеновых кольца (рис. 1). Можно предполагать, что по аналогии с конденсированными ароматическими соединениями T_0 имеет в жидком и газообразном состоянии плоское строение, а следовательно, симметрию C_{2h} . По рентгеноструктурным данным [2], в кристаллическом состоянии T_0 имеет симметрию положения C_i (центр инверсии). Это означает, что анализ колебательных спектров кристалла мы должны были бы провести, исходя именно из этой симметрии. Однако приведенные ниже данные лучше интерпретируются, исходя из симметрии C_{2h} . В таком случае тридцать колебаний T_0 и $T_{2,5d_2}$ разбиваются на четыре класса симметрии A_g (14), B_g (4), A_u (5), B_u (10), а колебания T_{2d} , имеющего симметрию C_s , на два класса — A' (21), A'' (9). В настоящей работе исследованы ИК поглощения T_0 , T_{2d} и $T_{2,5d_2}$ в газообразном, жидком и кристаллическом со-

стоянии. Проведены измерения ИК спектра ориентированных поликристаллических пленок T_0 , T_{2d} и $T_{2,5d_2}$ в поляризованном свете. Исследованы также спектры комбинационного рассеяния света (КР) T_0 и $T_{2,5d_2}$ в кристаллическом состоянии, а T_0 и T_{2d} в виде расплавов.

Методика получения ИК и КР спектров приведена в [3], а методика ИК поляризационных измерений в [4].

Тиено-(3,2-в)-тиофен синтезирован по методу [5], дейтерирование производилось по методу [6]. Чистота образцов проверена масс-спектрометрически и по спектрам ЯМР. T_0 был практически чистым, T_{2d} содержал T_0 (7÷8%) и $T_{2,5d_2}$ (~5%), которые были идентифицированы и не мешали анализу спектра. $T_{2,5d_2}$ содержал небольшую примесь T_{2d} .

Результаты измерений колебательных спектров приведены в табл. 1—3, на рис. 2—4 приведены фрагменты спектров ИК поглощения T_0 , T_{2d} и $T_{2,5d_2}$ в газообразном и жидком состояниях. В табл. 4 представлено отнесение основных колебаний этих молекул, полученное на основании наших экспериментальных данных.

Обсуждение результатов

Колебания молекул T_0 и $T_{2,5d_2}$. При интерпретации спектров КР молекул T_0 и $T_{2,5d_2}$ наиболее интенсивные линии были отнесены к классу A_g по аналогии со спектром тиофена [7] (табл. 1, 2). Выбранные нами частоты класса A_g молекул T_0 и $T_{2,5d_2}$ хорошо удовлетворяют правилу произведений квадратов частот ($\Pi_{\text{теор.}} = 1.89$, $\Pi_{\text{эсп.}} = 1.88$).

В пределах этого класса симметрии частоты плоских колебаний различной формы, по-видимому, располагаются в той же последовательности,

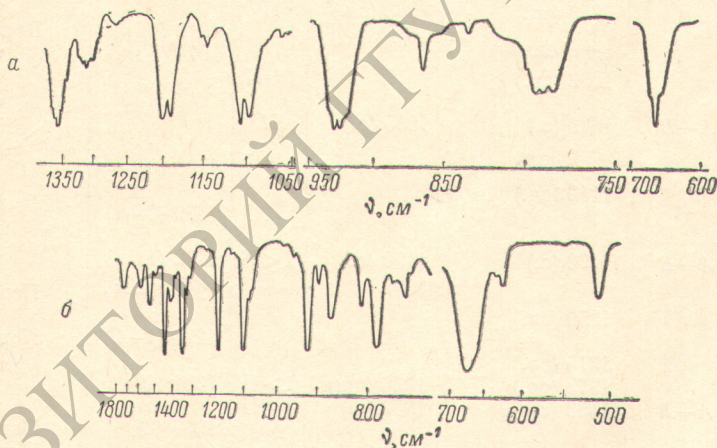


Рис. 2. Инфракрасные спектры тиено-[3,2-в]-тиофена.

а — пары, б — жидкость.

что и у тиофена в классе A_1 [7]: $\delta_k < \nu_k(C-S) < \delta(CH^\alpha) < \delta(CH^\beta) < \nu_k(C-C) < \nu_k(C=C)$ (табл. 1), где δ — деформационные колебания, к-кольцо, α и β — CH -связи, ν — валентные колебания.

Колебания нечетных классов молекул T_0 и $T_{2,5d_2}$ интерпретированы по характерным особенностям их ИК спектров в газообразном и кристаллическом состояниях.

T_0 является плоским сплюснутым волчком и его моменты инерции, вычисленные по геометрическим параметрам, взятым из работы [2], равны: $I_x = 2.14 \cdot 10^{-38}$ г·см²; $I_y = 6.27 \cdot 10^{-38}$ г·см². В ИК спектре газа его плоским колебаниям класса B_u должны соответствовать полосы поглощения с гибридным $A-B$ контуром, а неплоским колебаниям класса A_u — полосы с контуром типа C . Вычисленные нами параметры асиммет-

Таблица 1
Спектры ИК поглощения и КР тиено-[3,2-в]-тиофена

газ	ИК спектр				Спектр КР	Отнесение
	контур полосы	жидкость	кристалл	поляризация *	жидкость	
					233 (0) 360 (0) 408 (0—1) 450 (1, ш.) 459 (5, ф.)	Повторение II Повторение I
		513 (ср.)	513 (с.)	I > II	545 (1, ш.)	ν_{30} (B _g) ν_{11} (A _g) ν_{26} (A _u) ν_{40} (A _g) ν_{21} (B _u) ν_9 (A _g)
		625 (ср.) 633 (сл.)	625 (ср.)	I < II	632 (2)	
664	C	672 (с.)	686 (с.) 698 (с.)	I II		ν_{25} (A _u)
					699 (2) 729 (0) 758 (8) 781 (00)	Повторение I ν_{28} (B _g) ν_8 (A _g) ν_{20} (B _u)
785	A—B?	758 (сл.) 785 (с.) 811 (ср.) 848 (сл.)	787 (с.) 814 (сл.)	I=II I=II		
866	C	869 (с.) 906 (ср.)	883 (с.) 903 (сл.) 915 (ш.)	I > II I > II I=II	846 (1) 864 (1)	ν_{27} (B _g) ν_{23} (A _u) ν_{22} (A _u)
926 930	} A—B	923 (о. с.)	921 (с.) 923 (с.)	I II		ν_{19} (B _u)
		953 (сл.)	968 (сл.)	II		ν_{18} (B _u)
		1075 (сл.) 1083 (ср.)		I=II	1016 (1) 1074 (4 ш.)	Повторение I ν_7 (A _g)
1096 1106	} A—B	1099 (с.)	1095 (с.)	II		ν_{17} (B _u)
		1142 (сл.)				1130 (0)
					1179 (0—1)	
1200 1190	} A—B	1192 (с.)	1190 (с.)	I < II	1192 (1)	ν_{16} (B _u)
		1259 (сл.)				1226 (0—1)
		1316 (ср.) 1333 (ср.) 1353 (с.)	1336 (ср.) 1352 (с.)	I > II I=II	1276 (1—2) 1331 (10)	Повторение I ν_5 (A _g) ν_{15} (B _u)
1357	A—B				1363 (2) 1378 (0) 1398 (0—1)	Повторение I Повторение II
		1442 (ср.) 1418 (сл.)			1421 (10)	ν_4 (A _g)
		1447 (с.) 1493 (сл.) 1504 (сл.)	1437 (ср.) 1450 (с.)	I=II I ≤ II	1486 (9) 1509 (0)	ν_{14} (B _u) ν_3 (A _g)
			1522 (ср.) 1541 (ср.) 1567 (с.)	I ≤ II		
		1605 (ср.) 1730 (ср.)	1623 (с.) 1762 (с.)	I ≤ II I ≥ II		
		3087 (с.)	3087 (с.)		3081 (2)	ν_2 (A _g) ν_{13} (B _u)
		3101 (ср.)	3101 (ср.)		3099 (4)	ν_1 (A _g) ν_2 (B _u)

* I и II обозначают две взаимно перпендикулярные поляризации падающего света.

Таблица 2
Спектры ИК поглощения и КР 2,5- d_2 -тиено-[3,2-в]-тиофена

газ	ИК спектр				Спектр КР	Отнесение
	контур полосы	жидкость	кристалл	поляризация	кристалл	
					449 (пл. сл.) 452 (ср.)	ν_{30} (B_g) ν_{11} (A_g) ν_{26} (A_u) ν_{10} (A_g)
557	C	480 (сл.) 556 (с.)	566 (с.) 575 (с.)	I II	540 (сл.) 585 (ср.)	ν_{25} (A_u) ν_9 (A_g) ν_{21} (B_u)
705	C	617 (сл.) 637 (сл.) 717 (сл.)	617 (ср.) 645 (сл.) 717 (сл.)	I < II I > II	740 (с.)	Примесь T_{2d} ν_8 (A_g) ν_{20} (B_u)
744	$A-B$	746 (с.) 769 (сл.)	744 (с.) 767 (ср.)	I < II I < II	795 (ср.)	Примесь T_{2d} ν_{27} (B_g) ν_{23} (A_u)
831	$A-B$	840 (ср.)	819 (ср.) 849 (ср.) 855 (ср.) 870 (сл.)	I II I=II	855 (сл.) 910 (ср.)	ν_{19} (B_u) Примесь T_{2d} ν_7 (A_g) Примесь T_{2d} ν_{17} (B_u)
985	$A-B$	956 (сл.) 978 (ср.)	955 (сл.) 975 (ср.) 1057 (о. сл.) 1080 (о. сл.) 1142 (ср.) 1159 (сл.)	I \geq II I I=II	1165 (ср.)	Примесь T_{2d} ν_6 (A_g)
1170 1179	$A-B$	1176 (с.)	1167 (с.) 1187 (сл.)	I < II	1245 (о. сл.) 1305 (с.)	ν_{16} (B_u) Примесь T_{2d}
1326	$A-B$	1326 (ср.) 1429 (с.)	1323 (ср.) 1340 (сл.) 1427 (с.) 1477 (сл.)	I > II I < II I < II	1420 (о. с.) 1480 (с.)	ν_5 (A_g) ν_{15} (B_u) Примесь T_{2d} ν_4 (A_g) ν_{14} (B_u) ν_3 (A_g)
		2299 (ср.)	1692 (сл.) 2292 (пл.) 2299 (с.)	II I	2300 (сл.)	ν_{13} (B_u) ν (A_g)
		3096 (ср.)	2313 (ср.) 3099 (ср.)	I < II	3100 (ср.)	ν_{12} (B_u) ν_2 (A_g)

рии для T_0 не позволили точно определить расстояние между максимумами P - и R -ветвей $\Delta\nu$ (PR)-полос типа A и C по графикам [8, 9]. Однако в работе [9] показано, что $\Delta\nu$ (PR)-полос типа C должно быть почти в полтора раза больше, чем $\Delta\nu$ (PR)-полос типа $A-B$. Кроме того, обычно полосы типа C имеют очень интенсивную Q -ветвь. В ИК спектре газообразного T_0 полосы 664 и 866 см^{-1} имеют расстояние между P - и R -ветвями $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ и очень интенсивную Q -ветвь, а полосы 1101, 1195, 1357 см^{-1} имеют $\Delta\nu$ (PR) $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, а). Следовательно, первые являются полосами типа C (класс A_u), а вторые полосами типа $A-B$ (класс B). Вследствие высоких значений частот валентные колебания связей CN 3087 и 3101 см^{-1} и полосе 1447 см^{-1} также следует отнести к колебаниям класса B_u . Хотя полосы 785 и 928 см^{-1} имеют недостаточно отчетливый контур, тем не ме-

нее отсутствие интенсивной Q -ветви позволяет отнести их к классу B_u (табл. 1, 4, рис. 2, а). Подобным же образом интерпретирован ИК спектр $T_{2,5d_2}$ (табл. 2, 4, рис. 3, а).

Исследование ИК спектров газообразных T_0 и $T_{2,5d_2}$ позволяет интерпретировать только часть полос ИК спектра. Поэтому мы попытались получить дополнительную информацию, исследовав ИК спектры ориентированных поликристаллических пленок T_0 , T_{2d} и $T_{2,5d_2}$ в поляризованном свете. Определив поляризацию части полос спектра, отнесение которых было сделано по контуру в газовой фазе, мы интерпретировали и остальные полосы поглощения исследуемых соединений подобно тому, как это было сделано в ряде работ [10, 11]. Таким образом, были отнесены к классу A_u поляризованные полосы 513 и 903 см^{-1} в спектре T_0 , а полосы

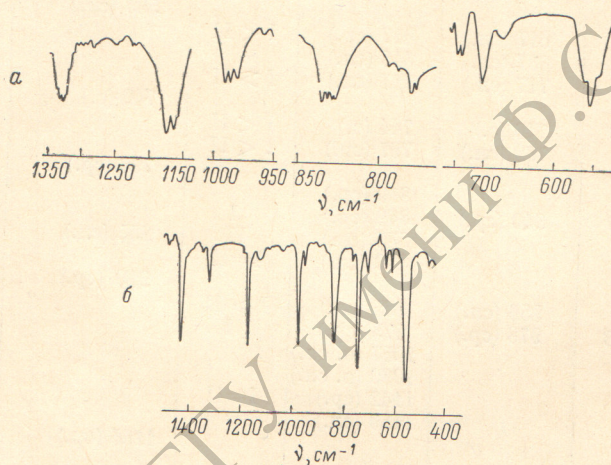


Рис. 3. Инфракрасные спектры 2,5- d_2 -тиено-[3,2-в]-тиофена.

а — пары, б — жидкость.

625 и 968 см^{-1} к классу B_u (табл. 1). В спектре $T_{2,5d_2}$ таким же образом была интерпретирована полоса 617 см^{-1} (ν_{21}) (табл. 2). Совместный анализ ИК спектров T_0 и $T_{2,5d_2}$ в газообразном и кристаллическом состоянии позволит провести интерпретацию всех полос класса B_u и большинства полос класса A_u . Мы не смогли в ИК спектре найти полосу, которую можно было бы отнести к неплоскому колебанию кольца ν_{24} , по-видимому, вследствие ее малой интенсивности.

В ИК спектре $T_{2,5d_2}$ не проявляется полоса, соответствующая колебанию ν_{18} , хотя она проявляется с достаточной интенсивностью в T_0 . Значение частоты этого колебания было вычислено по правилу произведений частот и оказалось равным 898 см^{-1} . Найденное значение находится в согласии с соответствующей частотой для T_{2d} (табл. 4) и, на наш взгляд, свидетельствует о правильности предложенного отнесения для полос класса B_u молекулы T_0 .

Заметим, что наиболее четко выраженным в ИК спектре газа полосам 664 см^{-1} (T_0) и 557 см^{-1} ($T_{2,5d_2}$), имеющим контур типа C , в кристалле соответствуют дублетные полосы с противоположно поляризованными компонентами. Это расщепление полос и противоположная поляризация компонентов вызваны, вероятно, резонансным взаимодействием молекул в кристалле (давидовское расщепление).

Колебания молекулы T_{2d} . T_{2d} имеет симметрию C_8 и в отличие от T_0 и $T_{2,5d_2}$ все его колебания разрешены как в ИК, так и в КР спектрах, причем колебания класса A' , которые происходят из колебаний A_g и B_u , должны иметь более сильные линии в спектре КР и гибри-

Таблица 3
Спектры ИК поглощения и КР 2-d-тиено-[3,2-в]-тиофена

газ	ИК спектр				Спектр КР		Отнесение
	контур полосы	жидкость	кристалл	поляризация	жидкость		
559	C	495 (сл.)	500 (ср.)	I	437 (0—1)	ν_{30} (A'')	
		517 (сл.)			462 (4)		ν_{11} (A')
		560 (с.)	533 (сл.)	I > II	494 (0)	515 (0)	ν_{10} (A')
			572 (о. с.)		542 (0)	565 (1)	ν_{29} (A'')
					615 (0)	615 (0)	ν_9 (A') (Примесь $T_{2,5d_2}$)
641	C	619 (сл.)	619 (ср.)	II	640 (0)	ν_{21} (A')	
		635 (с.)	645 (с.)	I > II		ν_{25} (A'')	
705	C	671 (сл.)	689 (ср.)	I > II	710 (0)	Примесь T_0	
		707 (с.)	717 (о. с.)	I > II		ν_{28} (A'')	
772	A—B	738 (ср.)	738 (с.)	I < II	723 (0)	ν_8 (A')	
		746 (ср.)	745 (с.)	I < II	740 (4)		Примесь $T_{2,5d_2}$
		769 (с.)	768 (с.)	I < II	770 (4)	ν_{20} (A')	
		785 (оч. сл.)	786 (сл.)	II	787 (0)	Примесь T_0	
834	C	801 (оч. сл.)	800 (ср.)	II	802 (0)	ν_{27} (A'') Примесь $T_{2,5d_2}$	
		812 (ср.)	812 (ср.)	II	818 (0)		
		837 (с.)	852 (с.)	I > II	842 (0)		
864	A—B	869 (с.)	870 (с.)	I > II	870 (1—2)	ν_{19} (A')	
874	A—B		880 (с.)	I ≤ II	903 (2)	ν_{18} (A')	
963	A—B	922 (сл.)	921 (сл.)	I > II	958 (2)	Примесь T_0	
		956 (оч. с.)	955 (о. с.)	I > II		ν_7 (A')	
985	A—B	964 (оч. сл.)	964 (о. сл.)	I	1073 (0)	Примесь $T_{2,5d_2}$	
		978 (ср.)	976 (ср.)				
			1012 (сл.)				
		1058 (сл.)					
1088	A—B	1090 (с.)	1083 (с.)	I < II	1090 (2)	ν_{17} (A')	
1099			1089 (ср. пл.)				
1120	A—B	1130 (сл.)			1117 (0)		
1172	A—B	1145 (ср.)	1145 (ср.)	I = II	1148 (0)	ν_6 (A')	
		1161 (с.)	1159 (с.)	I ≤ II	1166 (0—1)		
1196	A—B	1170 (ср.)	1167 (с.)	I ≤ II	1192 (0—1)	Примесь $T_{2,5d_2}$	
		1186 (с.)	1185 (с.)	I ≤ II	1240 (0)	ν_{16} (A')	
1351	A—B	1276 (сл.)			1258 (0)	Примесь $T_{2,5d_2}$	
		1289 (сл.)			1281 (0)		
		1314 (сл.)	1316 (ср.)	I ≥ II	1297 (3)	1316 (5)	
		1325 (ср.)	1323 (ср.)	I > II			Примесь $T_{2,5d_2}$
		1342 (оч. с.)	1342 (оч. с.)	I > II	1346 (3)	ν_{15} (A')	
		1362 (сл.)	1364 (сл.)	I	1370 (1)		
		1425 (с. пл.)	1425 (с.)	II			
		1433 (с.)	1433 (с.)	I < II	1421 (10)	ν_4 (A')	
		1451 (сл.)	1458 (сл.)	II		ν_{14} (A')	
		1515 (сл.)	1520 (ср.)	I = II	1483 (7)	ν_3 (A')	
1570 (сл.)			1510 (0)				
		1592 (с.)	I = II				
	1161 (ср.)						
	1689 (ср.)	1695 (ср.)	I < II				
	1724 (ср.)	1748 (ср.)	I ≤ II				

Таблица 3 (продолжение)

газ	ИК спектр				Спектр КР		Отнесение
	контур полосы	жидкость	кристалл	поляризация	жидкость		
		2305 (ср.)	2299 (с.)	$I \ll II$	2318 (1-2) 2747 (0) 2785 (3)	$\nu_{13} (A')$	
		2865 (сл.) 2937 (сл.)					
		3100 (с.)	3096 (с.)	$I < II$	3084 (3) 3100 (3)	$\nu_2 (A')$ $\nu_1 (A')$ $\nu_{12} (A'')$	

ные AB -полосы в ИК спектре газа. Колебания класса A'' , происходящие из колебаний классов B_g и A_u , должны иметь слабые линии в спектре КР и полосы типа C в ИК спектре газа. Линии 2318, 3084, 3100 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей CH и CD , а сильные линии спектра КР 1316, 1346, 1421 и 1483 см^{-1} относятся к колебаниям A' кольца T_{2g} . К колебанию кольца T_{2g} отнесена интенсивная полоса ИК спектра 1433 см^{-1} , которой соответствуют также интенсивные полосы в ИК спектре T_0 и $T_{2,5d_2}$. Полосы 1172 и 1196 см^{-1} имеют в ИК спектре газа контур AB

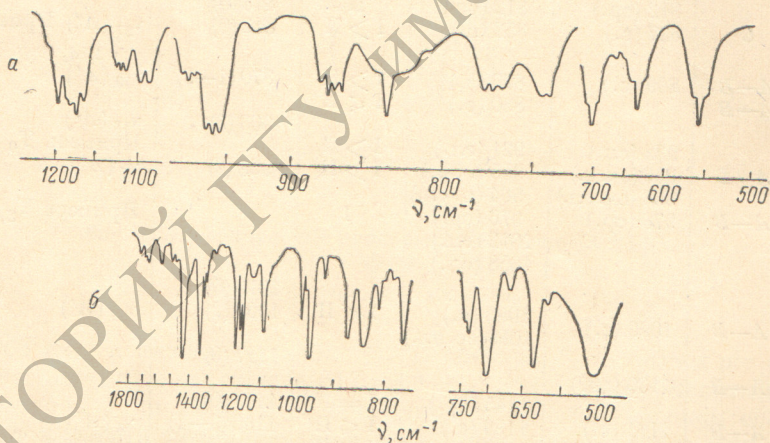


Рис. 4. Инфракрасные спектры 2-д-тиено-[3,2-в]-тиофена.

а — пары, б — жидкость.

(рис. 4, а). Величина частот (по аналогии с тиофеном) позволяет отнести их к плоским деформационным колебаниям связей CH . В этой молекуле частоты трех деформационных колебаний связей CH сдвинуты незначительно по сравнению с T_0 (табл. 1), в то время как четвертое колебание должно быть существенно сдвинуто в сторону меньших частот. Мы относим к этому колебанию линию 958 см^{-1} спектра КР и полосу 963 см^{-1} в ИК спектре, имеющую контур типа AB . Остальные колебания класса A' относятся к валентным и деформационным колебаниям кольца (табл. 3 и 4).

Колебания ν_9 и ν_{21} , имеющие низкие частоты, мало смешаны по форме с деформационными колебаниями связей CH и для них следует ожидать малых сдвигов при дейтерировании, причем значения частот T_{2g} должны быть промежуточными между значениями частот для T_0 и $T_{2,5d_2}$. Поэтому к колебанию ν_9 отнесена слабая линия спектра КР 615 см^{-1} , а к колебанию ν_{21} полоса 619 см^{-1} в ИК спектре.

Полосы 559, 641, 705 и 834 см^{-1} имеют отчетливый контур типа C и отнесены к колебаниям класса A'' (рис. 4, а). Часть полос ИК поглоще-

Таблица 4
Основные колебания тиено-[3,2-в]-тиофена
и его дейтеропроизводных

Класс	Номер колебания	Форма колебания	T_0	$T_{2,5d_2}$	Класс	T_{2d}		
A_g	ν_1	$\nu_{C-H(D)}$	3099	2300*	A'	3100		
	ν_2	$\nu_{C-H(D)}$	3081	3100*		3080		
	ν_3	$\nu_{C=C}$	1486	1480*		1483		
	ν_4	$\nu_{C=C}$	1421	1420*		1421		
	ν_5	ν_{C-C}	1331	1305*		1316		
	ν_6	δ_{C-H}	1179	1165*		1161		
	ν_7	δ_{C-H}	1074	910*		958		
	ν_8	ν_{C-S}	758	740*		740		
	ν_9	ν_{C-S}	632	585*		615		
	ν_{10}	δ_K	545	540*		542		
	ν_{11}	δ_K	459	452*		462		
B_u	ν_{12}	$\nu_{C-H(D)}$	3101	3096	A''	3100		
	ν_{13}	$\nu_{C-H(D)}$	3087	2299		2305		
	ν_{14}	$\nu_{C=C}$	1447	1429		1433		
	ν_{15}	ν_{C-C}	1353	1326		1346		
	ν_{16}	$\delta_{C-H(D)}$	1192	1176		1186		
	ν_{17}	$\delta_{C-H(D)}$	1099	978		1090		
	ν_{18}	ν_{C-S}	953	(898)		903		
	ν_{19}	ν_{C-S}	923	840		870		
	ν_{20}	δ_K	785	746		770		
	ν_{21}	δ_K	625	617		619		
	A_u	ν_{22}	$\gamma_{CH(D)}$	906		A''	635	
ν_{23}		$\gamma_{CH(D)}$	869	819				
ν_{24}		γ_K	672	556	500*			
ν_{25}		γ_K			480			837
ν_{26}		γ_K			513			480
B_g	ν_{27}	$\gamma_{CH(D)}$	846	795*	707			
	ν_{28}	$\gamma_{CH(D)}$	729	A''	560			
	ν_{29}	γ_K	450		449*	437		
	ν_{30}	γ_K				450	449*	

Примечание. В таблице приведены значения частот для жидкости, звездочкой отмечены частоты для кристаллического состояния.

ния T_{2d} удалось интерпретировать по дихроизму монокристаллического образца. Все перечисленные выше полосы класса A'' поляризованы одинаково (табл. 4). Полоса 500 см^{-1} имеет тот же знак поляризации и, по-видимому, может также быть отнесена к классу A'' . Это находится в соответствии с отношением полосы 513 см^{-1} T_0 к классу A_u (табл. 1). Напротив, полосу 619 см^{-1} , значительно усилившуюся в спектре кристалла, можно по поляризации отнести к классу A' . Полученные данные о поляризации полос в ИК спектре молекулы T_{2d} лучше интерпретируются в предположении о плоском строении молекулы с симметрией C_s в кристаллическом состоянии, хотя известно, что в кристалле симметрия этой молекулы должна была бы быть C_1 [2]. Однако есть и некоторые противоречия с этой моделью. Так, полоса 963 см^{-1} в ИК спектре газа имеет контур типа A , а по поляризации ее следовало бы отнести к классу A'' . Отметим также, что в спектрах T_0 , T_{2d} и $T_{2,5d_2}$ полосы, отнесенные к колебанию ν_{15} (частоты 1323 , 1346 и 1350 см^{-1} соответственно), имеют поляризацию,

отличную от поляризации вблизи расположенных полос, относимых к колебаниям этого же класса.

Резюмируя данные по колебательным спектрам T_0 , T_{2d} и $T_{2,5d_2}$, можно сказать, что изменение симметрии молекулы в кристалле, предсказанное рентгеноструктурными данными [2], не проявляется в колебательных спектрах.

Сопоставление ИК спектров молекул в газообразном и кристаллическом состояниях позволяет получить дополнительную информацию о принадлежности полос к колебаниям той или иной симметрии. Однако следует иметь в виду и те трудности, которые возникают из-за взаимодействия молекул в кристалле. С ними мы и столкнулись при анализе спектров трех изотопозамещенных молекул.

Литература

- [1] S. Gronowitz, P. Moses. *Acta chem. Scand.*, **16**, 155, 1962.
- [2] E. G. Cox, R. J. J. Gillot, G. A. Jeffrey. *Acta Crystallog.*, **2**, 356, 1949.
- [3] В. Т. Алексанян, Я. М. Кимельфельд, Н. Н. Магдесиева, Ю. К. Юрьев. *Опт. и спектр.*, **22**, 216, 1967.
- [4] Я. М. Кимельфельд, М. А. Москалева, Г. Н. Жижин, В. Т. Алексанян. *ЖСХ*, **274**, 1969.
- [5] Я. Л. Гольдфарб, В. П. Литвинов, С. А. Озолинь. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **510**, 1965.
- [6] S. Gronowitz, P. Moses, R. Makanson. *Arkiv Kemi*, **16**, 279, 1960.
- [7] В. Т. Алексанян, Я. М. Кимельфельд, Н. Н. Магдесиева, Ю. К. Юрьев. *Опт. и спектр.*, **Сб. 3 «Молекулярная спектроскопия»**, 168, 1967.
- [8] R. M. Badger, J. R. Zumwalt. *J. Chem. Phys.*, **6**, 711, 1938.
- [9] W. A. Seth Paul, G. Dijkstra. *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2861, 1967.
- [10] S. Califano. *J. Chem. Phys.*, **36**, 903, 1962.
- [11] S. Califano, G. Abbondanza. *J. Chem. Phys.*, **39**, 1016, 1963.

Поступило в Редакцию 13 февраля 1969 г.