

- [1] Б. Е. Хайкин, В. С. Хитрова. Опт. и спектр., 30, 375, 1971.
 [2] Б. Е. Хайкин, В. С. Хитрова. Ученые зап. Ереван. унив., 2, 27, 1971.
 [3] L. B. Lessem et al. IBM Journ. Res. and Develop., 13, 150, 1969.

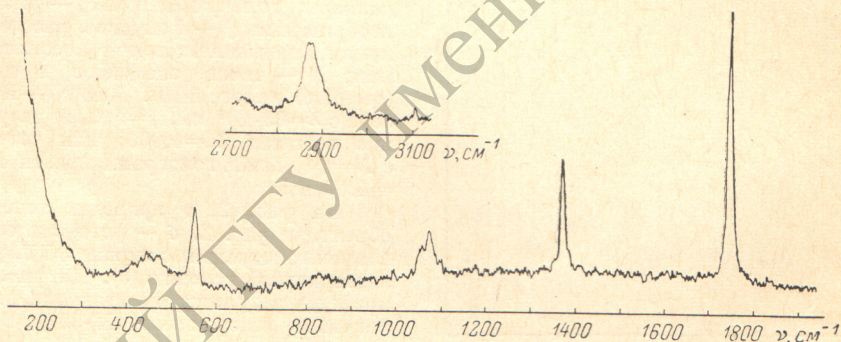
Поступило в Редакцию 5 апреля 1972 г.

УДК 535.375.5

СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ЖИДКОГО ГЛИОКСАЛЯ $C_2O_2H_2$

Ле Хыу Хо и В. И. Тюлин

Глиоксаль $C_2O_2H_2$ — одно из простейших органических соединений — изучен явно недостаточно. Считается, например, что молекула глиоксала принадлежит симметрии C_{2h} [1-4], но прямого доказательства этого положения до сих пор не дано.¹ Поскольку ИК спектр газа изучен [1-3], можно было бы попытаться получить такое доказательство, изучив спектр комбинационного рассеяния газообразного глиоксала и проверив выполнение правила альтернативного запрета, однако сделать это оказалось нелегко. Попытки получить спектр комбинационного рассеяния с применением ртутной лампы не были успешными: глиоксаль, имея ряд сильных полос поглощения в синей области спектра, под действием ртутной лампы сильно флуоресцирует [1] и



быстро полимеризуется. Полимеризация на свету идет даже в газовой фазе при низком давлении. С использованием гелий-неонового лазера удалось получить спектр комбинационного рассеяния поликристаллического глиоксала [5]. Этот спектр позволил получить ряд ценных сведений для кристаллического состояния, но, во-первых, не дал основных частот симметрии A_g и B_g свободной молекулы, а во-вторых, такая важная характеристика, как степень деполяризации линий комбинационного рассеяния, в этом спектре не была измерена. В самое последнее время была сделана попытка получить спектр комбинационного рассеяния газообразного глиоксала с помощью аргонового лазера [6]; этот эксперимент дал ряд интересных результатов, но основная цель — получение фундаментальных частот симметрии A_g и B_g для транс-глиоксала прямым путем — снова не была достигнута, из шести искомых частот была найдена только одна ($\nu_1 = 2843 \text{ см}^{-1}$). Значения пяти других основных частот симметрии A_g и B_g получены либо приближенно из анализа составных полос ИК спектра [3], либо из анализа вращательно-колебательной структуры полос поглощения в видимой области [7], однако в последнем случае принадлежность отдельных полос к фундаментальной частоте определенной симметрии не доказывается.

Спектры жидкого глиоксала фактически не изучены.² Это обусловлено определенными физическими и химическими свойствами этого вещества. Глиоксаль длительное время может существовать не полимеризуясь только в газообразном состоянии (и в темноте!), а при легком охлаждении³ переходит в кристаллическое состояние, в котором процесс полимеризации идет довольно быстро. Несмотря на эти трудности, нам удалось впервые получить спектр комбинационного рассеяния жидкого глиоксала и измерить степень деполяризации линий этого спектра.

¹ Основные аргументы: плоское строение [4, 7] и отсутствие поглощения в микроволновой области [10].

² Правда, в работе [8] был получен УФ спектр поглощения, но он оказался очень низкого качества.

³ Температура плавления глиоксала $+15^\circ \text{C}$.

Глиоксаль был синтезирован из моногидрата глиоксаля, как и в работе [5], в вакуумной системе, используя P_2O_5 как водоотнимающее средство. После тщательной очистки газообразный глиоксаль, разбавленный азотом в 5—8 раз,⁴ сохранялся в течение длительного времени в затемненном стеклянном баллоне при комнатной температуре. Для получения спектра комбинационного рассеяния жидкого глиоксаля был приготовлен капилляр диаметром ~1.5 мм с небольшим шариком, который необходим для сбора вещества первоначально в твердом виде. После размораживания в шарике создается соответствующее комнатной температуре давление насыщенных паров, при котором все вещество превращается в бурюю жидкость, которая затем переливается в капилляр.

Спектр комбинационного рассеяния жидкого глиоксаля получен на Раман-спектрометре РН—О фирмы Кодег (Франция) с использованием гелий-неонового лазера. Полученный спектр приведен на рисунке, частоты и относительные интенсивности (измерены по площади контуров линий), а также степени деполяризации приведены в табл. 1. Точность измерения частот интенсивных линий 1—2 cm^{-1} , средней интенсивности — 3 cm^{-1} , слабых полос — до 6 cm^{-1} . Полосы в области 450 и 3100 cm^{-1} связаны с эффектом капилляра и исключены из спектра.

Т а б л и ц а 1
Спектр комбинационного рассеяния глиоксаля $C_2O_2H_2$
(в обратных сантиметрах)

Твердый [°]		Жидкость (настоящая работа)				Газ [°]	
$ \Delta\nu $	I_{∞}	$ \Delta\nu $	I_{∞}	ρ	отнесение	$ \Delta\nu $	
64	s				} Колебания кристаллической решетки		
84.5	m						
101.3	w						
114.5	w						
126.5	vw						
136.8	w						
160.5	m						
171.4	s						
548.0	vw	178	0.1	p		$\nu_{12}-\nu_7$	
554.0	s	543	3	0.2		ν_5	
563.5	m	823	0.6	0.5	$\nu_3-\nu_5$ (?)		
1045.0	m	1047	0.8	0.7	ν_8		
1051.5	s	1069	2	0.4	ν_4	1065±2	
1079.5	s	1365	3	0.3	ν_3		
1082.5	sh	1600	0.6	p	$2\nu_6$		
1361.5	s	1732	10	0.3	ν_2	1745±2	
1365.5	m	1817	0.2	p	?		
1366.5	m	1893	0.1	p	$\nu_{10}+\nu_7, \nu_3+\nu_5$		
1724.5	w	2117	1	p	$\nu_6+\nu_{11}, \nu_4+\nu_8$		
1729.5	vs	2202	0.8	p	$\nu_{12}+\nu_{10}$		
1732.5	s	2322	0.5	p	$\nu_2+\nu_5$		
1736.5	m	2641	0.4	p	$2\nu_{11}$		
		2715	0.4	p	$2\nu_3$		
2861	s	2861	8	0.2	ν_1	2843±3	
2864	vvs	3031	0.1	p	$\nu_{10}+\nu_{11}$		
2866	sh	3441	0.05	p	$2\nu_2$		
2868	s						

Пр и м е ч а н и е. I_{∞} — интегральная интенсивность, p — поляризована, s — сильная, vs — очень сильная, m — средней интенсивности, w — слабая, vw — очень слабая, sh — слабая линия, лежащая на плече сильной.

⁴ В таких условиях потери глиоксаля из-за полимеризации были невелики и составляли около 20% в месяц.

Согласно предполагаемой для глиоксала точечной группе симметрии C_{2h} , двенадцать нормальных колебаний глиоксала классифицируются следующим образом

$$\Gamma = 5A_g + B_g + 2A_u + 4B_u.$$

Шесть фундаментальных частот, а также обертоны, составные и разностные частоты, симметрии A_g и B_g должны быть активны в спектре комбинационного рассеяния. В полученном нами спектре найдены все шесть фундаментальных частот. Пять из них (а именно, $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5$) (табл. 1) имеют высокую интенсивность и поляризованы и, следовательно, принадлежат симметрии A_g , а шестая частота $\nu_8 = 1047 \text{ см}^{-1}$ деполаризована и имеет меньшую интенсивность, следовательно, принадлежит неплоскому колебанию симметрии B_g . Из анализа обертонов и составных частот, найденных в спектре комбинационного рассеяния, можно оценить и другие фундаментальные частоты жидкого глиоксала (симметрии A_u и B_u), поскольку ИК спектр жидкости еще не получен. Таким образом, нам удалось найти значения всех основных частот (часть из них определена точно, другая — приближенно) жидкого глиоксала.

Таблица 2

Фундаментальные частоты глиоксала $C_2O_2H_2$ (в обратных сантиметрах)

Симметрия и нумерация частот	Твердый [°]	Жидкость (настоящая работа)	Газ [°]	
A_g {	ν_1	2864	2860	2843 ± 3
	ν_2	1729	1732	1745 ± 2
	ν_3	1361.5	1365	1338
	ν_4	1079.5	1069	1065 ± 2
	ν_5	554	543	550, 53
A_u {	ν_6	842.0	(802)	801.36
	ν_7	184	(177)	126.7
B_g	ν_8	1051.5	1047 ± 3	1047.91
B_u {	ν_9	2879.4	(~2860)	2835.07
	ν_{10}	1713.0	(1716)	1732
	ν_{11}	1334.8	(1315)	1312.4
	ν_{12}	375.6	(355)	338.5

Примечание. Значения частот, приведенные в скобках, оценены из обертонов и составных частот, найденных в спектре комбинационного рассеяния жидкого глиоксала (табл. 1).

Сравнение фундаментальных частот кристаллического, жидкого и газообразного глиоксала (табл. 2) показывает, что основные частоты при изменении агрегатного состояния вещества изменяются вполне закономерно и соответствующий сдвиг согласуется со значениями основных частот, принятыми для газа в настоящее время, за исключением двух частот симметрии A_g , а именно, ν_3 и ν_5 . Эти частоты для газообразного глиоксала не были найдены непосредственно в спектре комбинационного рассеяния. Значение $\nu_3 = 1338 \text{ см}^{-1}$ вычислено Харрисом [3] из одной частоты составного типа, найденной в ИК спектре газа, а $\nu_5 = 550.53 \text{ см}^{-1}$ — из анализа вращательной структуры соответствующей полосы в спектре поглощения в видимой области [7]. Оба эти значения для газообразного глиоксала вызывают сомнения, учитывая значения этих частот для жидкого состояния, найденные нами, и тот факт, что во всех исследованных до сих пор случаях частоты жидкого вещества всегда занимают некоторое промежуточное положение по отношению к частотам твердого и газообразного состояния [9]. Заметим, что все оставшиеся значения основных частот газа, особенно найденные непосредственно в ИК спектре газообразного глиоксала (табл. 2), хорошо подтверждают это эмпирическое правило. Однако окончательное решение может дать лишь непосредственное наблюдение этих фундаментальных частот в спектре комбинационного рассеяния газа, и поэтому задача получения этого спектра остается весьма актуальной.

Авторы благодарят Ю. Д. Тимошенкову за помощь в работе.

Литература

- [1] Н. В. Thompson. Trans. Farad. Soc., 36, 988, 1940.
- [2] A. G. Gaydon. Trans. Farad. Soc., 43, 36, 1947.
- [3] R. K. Harris. Spectrochim. Acta., 20, 1129, 1964.
- [4] J. Paldus, D. A. Ramsay. Canad. J. Phys., 45, 1389, 1967.
- [5] F. D. Verderame, E. Castellucci, S. Califano. J. Chem. Phys., 52, 719, 1970.
- [6] W. Holzer, D. A. Ramsay. Canad. J. Phys., 48, 1759, 1970.
- [7] F. W. Birss, J. M. Brown, A. R. Cole, A. Lofthus, S. L. M. G. Krishnamachari, G. A. Osborne, J. Paldus, D. A. Ramsay, L. Watmann. Canad. J. Phys., 48, 1230, 1970.
- [8] I. E. Purvis, N. P. McClelland. J. Chem. Soc., 1810, 1912.
- [9] А. В. Сечкарев, Автореф. докт. дисс., Новосибирск, 1966.
- [10] W. A. Cherinak, C. C. Costain. J. Chem. Phys., 45, 104, 1966.

Поступило в Редакцию 21 ноября 1972 г.