

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ РЕШЕТОЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ СИММЕТРИЧНЫХ 1,2,3-ТРИГАЛОИДБЕНЗОЛОВ

А. И. Рубайло, В. Ф. Шабанов и В. Е. Волков

С целью установления изоморфности кристаллов изучены спектры КР малых частот ряда тригаллоидбензолов. Сравнение результатов проведенных теоретических расчетов с экспериментом позволило установить неизоморфность кристаллических решеток некоторых из этих соединений.

Многие вещества, имеющие приближенно изоморфные молекулы, образуют подобные кристаллические решетки [1]. Установление изоморфности кристаллов является достаточно важным вопросом органической кристаллохимии.

Изучение спектров комбинационного рассеяния (КР) света малых частот парадигалоидбензолов [2, 3] и 1,3,5-тригаллоидбензолов [4] показало, что этот метод позволяет надежно устанавливать наличие изоморфизма. С другой стороны, закономерное изменение частот в спектрах изоморфных кристаллов позволяет в некоторых случаях производить отнесение линий к вращательным качаниям молекул относительно определенных моментов инерции [2, 3] без решения динамической задачи. Этот метод отнесения полезен при изучении спектров КР малых частот рядов кристаллов, для которых неизвестны кристаллографические параметры и данные по силовым коэффициентам.

Настоящая работа посвящена изучению спектров КР малых частот последовательных тригаллоидбензолов: 1,3-дихлор-2-Х- и 1,3-дибром-2-Х-бензолов (где Х = F, Cl, Br, J). 1,3-Дихлор-2-иодбензол исследовался ранее в работе [5].

Рентгенографические данные имеются только для 1,3-дибром-2-хлор-, 1,2,3-трибром- и 1,3-дибром-2-иодбензолов [6]. Для остальных веществ, насколько нам известно, структурные данные отсутствуют. Перечисленные выше соединения кристаллизуются в пространственной группе C_{2h}^5 и изоморфны между собой. Положение молекул в ячейке общее. Число молекул в ячейке 1,3-дибром-2-иодбензола равно четырем, а в двух остальных веществах — восьми. Наличие удвоенного числа молекул в ячейках двух из трех изоморфных веществ авторы объясняют наличием «ассоциации» молекул в кристалле [6]. Физическая природа подобной «ассоциации» не совсем ясна, так как данные молекулы не содержат групп, способных к сильному донорно-акцепторному взаимодействию.

Используя приведенные выше кристаллографические данные и учитывая, что молекулы в кристалле не имеют центра инверсии, нами был проведен теоретико-групповой анализ и определено число нормальных колебаний каждого типа симметрии внешних решеточных колебаний для случаев $Z=4$ и $Z=8$. Поворотн-колебательное представление симметричных преобразований смещений молекул элементарной ячейки для $Z=4$ имеет вид

$$\Gamma_{\text{пов.}} = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u,$$

а трансляционно-колебательное

$$\Gamma_{\text{тр.}} = 3A_g + 2A_u + 3B_g + B_u.$$

Для $Z=8$ соответствующие представления будут

$$\Gamma_{\text{пов.}} = 6A_g + 6A_u + 6B_g + 6B_u.$$

$$\Gamma_{\text{тр.}} = 6A_g + 5A_u + 6B_g + 4B_u.$$

Согласно правил отбора [7], в спектрах КР первого порядка кристаллов группы симметрии C_{2h}^5 активны колебания типа A_g и B_g . Поэтому в спектрах КР малых частот могут проявиться в случае $Z=4$ шесть ориентационных и шесть трансляционных колебаний, а в случае $Z=8$ — по двенадцати колебаний соответственно. Ввиду малой интенсивности линий, отвечающих трансляционным колебаниям [8], в спектрах этих соединений следует ожидать либо шесть достаточно интенсивных линий ($Z=4$), либо двенадцать ($Z=8$), соответствующих вращательным качениям.

Частоты линий и их относительные интенсивности в спектрах КР малого смещения приведены в таблице. Методика выращивания монокристаллов, съемки и обработки спектров описаны в [9]. Приведенные в таблице данные получены съемкой монокристаллов, исключая спектр низкотемпературной модификации 1,3-дихлор-2-бромбензола, который имеет полиморфный переход при 34°C [10]. Спектр высокотемпературной модификации был снят на монокристалле при температуре 45°C , а низкотемпературная модификация снималась в виде поликристалла при 20°C . Все остальные спектры получены также при 20°C .

Частоты и относительные интенсивности линий КР малых частот 1,2,3-тригалогидбензола

Название вещества	Частоты, см^{-1}						
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7
1,3-Дихлор-2-фторбензол	25.5 (5)	36.5 (10)	49.0 (4)	52.5 (5)	—	—	—
1,2,3-Трихлорбензол	29.0 (5)	37.0 (10)	46.0 (9)	55.0 (3)	84.5 (4)	113.0 (3)	—
1,3-Дихлор-2-бромбензол (высокотемпературная модификация)	18.0 (4)	27.0 (10)	39.0 (8)	50.0 (4)	80.0 (3)	105.0 (4)	—
1,3-Дихлор-2-бромбензол (низкотемпературная модификация)	30.0 (4)	36.0 (10)	41.0 (7)	52.0 (4)	62.0 (3)	97.0 (4)	—
1,3-Дибром-2-фторбензол	13.5 (6)	28.5 (10)	38.0 (4)	47.0 (5)	—	—	—
1,3-Дибром-2-хлорбензол	15.0 (3)	29.0 (10)	37.0 (5)	45.0 (3)	75.0 (6)	—	103.5 (3)
1,2,3-Трибромбензол	12.0 (3)	28.5 (10)	36.0 (5)	45.0 (4)	58.0 (5)	74.0 (1)	97.0 (5)
1,3-Дибром-2-иодбензол	13.5 (3)	25.0 (4)	30.5 (10)	37.0 (6)	47.0 (4)	58.0 (2)	92.5 (9)

Спектры трех изоморфных, согласно [6], дибромбензолов имеют по шесть интенсивных линий. Линии ν_6 в спектрах 1,2,3-трибромбензола и 1,3-дибром-2-иодбензола имеют сравнительно малую интенсивность и были отнесены к трансляционным колебаниям решетки. Остальные линии обусловлены вращательными качениями молекул. Этот факт позволил сделать заключение о том, что элементарные ячейки всех трех кристаллов содержат по четыре молекулы.

Квазиупругие постоянные изоморфных кристаллов можно считать близкими по величине. Поэтому, учитывая соотношение $\nu_{ij} \sim \sqrt{k_{ij}/I_i}$, следует ожидать линейную зависимость между ν_{ij}^2 и $1/I_i$ для соответственных линий. Такая зависимость наблюдалась в изоморфных парадигалогидзамещенных бензола для линии ν_7 в работе [2].

Исходя из средних значений длин связей, характерных для производных ароматического ряда, нами были рассчитаны значения моментов инерции I_1 , I_2 и I_3 , где I_1 — момент инерции относительно молекулярной оси симметрии второго порядка, I_2 — момент инерции относительно оси, лежащей в плоскости бензольного кольца перпендикулярно первой, I_3 — момент инерции относительно оси, перпендикулярной первым двум.

Эти значения (здесь и далее моменты инерции измеряются в единицах 10^{-40} г см²) равны, соответственно, для 1,3-дибром-2-хлорбензола — 2250, 580, 2830, для 1,2,3-трибромбензола — 2250, 850, 3100, для 1,3-дибром-2-иодбензола — 2250, 1150, 3400. Моменты инерции I_1 и I_3 существенно больше I_2 и весьма слабо меняются от молекулы к молекуле, в то же время I_2 изменяется значительно сильнее.

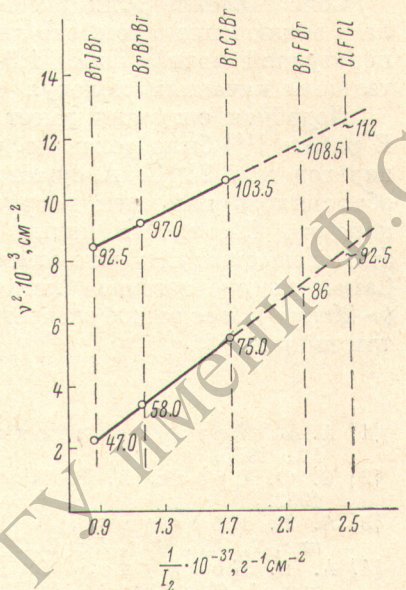
В связи с вышесказанным частоты ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 следует, по-видимому, отнести к вращательным качаниям молекул с моментами инерции I_1 и I_3 . На рисунке представлены зависимости ν_5^2 и ν_7^2 от $1/I_2$. Линейные зависимости этих величин, по нашему мнению, позволяют отнести эти линии к вращательным качаниям с моментом инерции I_2 .

Необходимо заметить, что однозначность отнесения линий к вращательным качаниям относительно определенного момента инерции в изоморфных кристаллах зависит в основном от соотношения величин «конкурирующих» моментов инерции. В частности, отнесение линий ν_8 и ν_9 в парадигалоидбензолах [2], где $I_1 \sim I_2 \gg I_3$, к моменту инерции I_3 вполне однозначно, в то время как отнесение линий ν_3 , ν_5 , ν_6 , ν_7 возможно к любому из близких по величине моментов инерции I_1 и I_2 . Эта неоднозначность подтверждена в теоретической работе [11]. В нашем случае $I_1 \sim I_3 \gg I_2$. Поэтому отнесение линий ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 возможно лишь при решении динамической задачи.

В спектрах 1,3-дихлор- и 1,3-дибром-2-фторбензолов проявилось только по четыре линии, близких к возбуждающей. Необходимо, однако, отметить, что по интенсивности и положению эти линии подобны первым четырем линиям в спектрах трех рассмотренных выше изоморфных кристаллов. Частоты в спектре 1,3-дихлор-2-фторбензола смещены в более высокочастотную область в связи с тем, что моменты инерции I_1 и I_3 у молекул этого вещества значительно меньше, чем у 1,3-дибром-2-фторбензола, I_1 равен 985 и 2250, а I_3 — 1390 и 2710 соответственно.

Используя данное в работе [12] спектроскопическое определение изоморфности органических кристаллов, мы высказали предположение об изоморфности решеток обоих фторидов и ранее рассмотренных веществ и экстраполяцией получили возможные значения частот отсутствующих линий. Они равны ~ 86 и 108 см⁻¹ для 1,3-дибром-2-фторбензола и ~ 92 и 112 см⁻¹ для 1,3-дихлор-2-фторбензола (см. рисунок). Моменты инерции I_2 соответствующих вращательных качаний равны 460 и 405. Отсутствие этих линий можно связать с тем, что компоненты тензора рассеяния света в изучаемом направлении кристалла имеют малую величину. Поляризационные измерения в других направлениях позволяют, по-видимому, в дальнейшем выявить эти линии.

Спектры 1,2,3-трихлорбензола и обеих модификаций 1,3-дихлор-2-бромбензола имеют по шесть интенсивных линий, относящихся к вращательным качаниям молекул. Сравнивая частоты и интенсивности линий



Зависимости ν_5^2 и ν_7^2 от $1/I_2$.

спектров этих веществ и спектров, рассмотренных ранее, следует заключить, что их кристаллические решетки не изоморфны.

Интересно отметить, что в спектре КР малых частот высокотемпературной модификации 1,3-дихлор-2-бромбензола линии 80 и 105 см^{-1} имеют значительно большую ширину (18 и 20 см^{-1} соответственно), чем остальные линии этого спектра, а также спектра низкотемпературной модификации. Аномальное уширение линий объясняется появлением реориентаций молекул в высокотемпературной модификации вещества [13]. Проведенное ранее изучение температурной зависимости спектров ПМР [10] показало, что в результате фазового перехода происходит резкое изменение состояния подвижности молекул — появляется реориентация вокруг собственных осей второго порядка.

Сопоставление этих экспериментальных результатов позволяет сделать заключение о том, что линии с частотами 80 и 105 см^{-1} в высокотемпературной модификации 1,3-дихлор-2-бромбензола относятся к вращательным качаниям молекул с моментом инерции I_1 .

Подобная ситуация имеет место и в случае 1,3-дихлор-2-иодбензола. В работе [14] было показано, что это вещество также имеет полиморфный переход при 28° С. А сужение линий ПМР при фазовом превращении объяснялось наличием реориентаций молекул вокруг их осей второго порядка. Спектр КР малых частот высокотемпературной модификации этого вещества, как уже отмечалось, получен в [5] и имеет четыре линии. Самая высокочастотная линия (90 см^{-1}) имеет наибольшую ширину (~20 см^{-1}), и ее также следует отнести к вращательным качаниям с моментом инерции I_1 .

Литература

- [1] А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. Изд. АН СССР, М., 1955.
- [2] Е. Ф. Гросс, А. В. Коршунов, В. А. Селькин. ЖЭТФ, 22, 576, 1952.
- [3] А. В. Коршунов, В. Е. Волков. Физические проблемы спектроскопии, 1, 398. Изд. АН СССР, 1962.
- [4] А. В. Коршунов, В. Е. Волков. Физические проблемы спектроскопии, 1, 400. Изд. АН СССР, 1962.
- [5] А. В. Коршунов, В. Е. Волков, В. С. Коробков. Применение молекулярной спектроскопии в химии, 230. Изд. «Наука», М., 1966.
- [6] С. Л. Соленова, Т. Л. Хоцянова, Ю. Т. Стручков. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 2, 322, 1960.
- [7] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.
- [8] S. Bhagavantam. Proc. Indian Acad. Sci., 19A, 543, 1941.
- [9] В. Ф. Шабанов. Автореф. канд. дисс., Красноярск, 1970.
- [10] А. И. Рубайло, С. П. Габуда, В. Е. Волков. ЖСХ, 10, 740, 1969.
- [11] Н. Н. Порфирьева. ЖЭТФ, 22, 590, 1952.
- [12] А. В. Коршунов, В. Е. Волков. Труды Сиб. технолог. инст., 24, 1959.
- [13] А. И. Рубайло, В. Е. Волков, В. Ф. Шабанов. Тез. докл. VII Сибирского совещ. по спектроскопии, 42, Кемерово, 1969.
- [14] A. I. Rubailo, S. P. Habuda, A. G. Lundin. Phys. stat. sol., 41, K113, 1970.

Поступило в Редакцию 24 января 1972 г.