

УДК 535.34-15+539.194 : 541.49

ИК СПЕКТРЫ Н-КОМПЛЕКСОВ
ПЕРФТОРТРЕТБУТАНОЛА ВО ФРЕОНЕ (20–200 К)*Искандеров Т. А., Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М.,
Йогансен А. В., Розенберг М. Ш.*

Измерены полосы ν (ОН) в ИК спектре Н-комплексов перфтортретбутанола с ацетонитрилом и диметилловым эфиром в смеси фреонов (П+114В2) при 300–20 К, а также в газе при 300 К. Показано, что ширина полос во фреоне в 2–3 раза больше, чем в газе, а последняя примерно совпадает с измеренной ранее шириной полос в жидком ксеноне при близкой температуре (270 К). Наблюдавшееся ранее уменьшение (в 2–4 раза) ширины полос Н-комплексов в сжиженных благородных газах (Хе, Кг) при 125–270 К по сравнению с растворами в CCl_4 при 300 К не объяснимо разностью температур.

Согласно [1, 2], ширина ИК полос ν (ОН) Н-комплексов перфтортретбутанола $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ (I) с рядом оснований в сжиженных при 125–270 К благородных газах (Кг, Хе) в 2–4 раза меньше, чем в обычном растворителе (CCl_4 при 300 К).¹ Чтобы сопоставить частоты и ширины полос в разных средах при равных температурах, были измерены от 300 до 120 К ν (ОН)-полосы тех же комплексов I с ацетонитрилом CD_3CN (I) и диметилловым эфиром $(\text{CD}_3)_2\text{O}$ (2) в жидкой до ~120 К смеси фреона П (CFCl_3) и фреона 114В2 ($\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$) («фреон») [3]. Для сравнения с растворами измерены полосы ν (ОН) изолированных Н-комплексов (I–I) и (I–2) в газовой фазе в 10-сантиметровой кювете при концентрациях реагентов $(1\text{--}5) \cdot 10^{-3}$ М. Растворы с концентрацией 0.1–0.7 М (I–I) и (I–2) содержали трехкратный избыток основания.

Спектры растворов, охлажденных с помощью криомашины «Дисплекс» в кюветах на оптическом контакте толщиной 0.1–0.3 мм из CaF_2 , записывали на спектрометре Перкин—Эльмер-325. Однократно были измерены спектры разбавленного (10^{-3} М) раствора комплекса I–I в слое 3 мм; полюсу ν (ОН) в этом случае выделили графически, вычитая из суммарного спектра записанное отдельно при той же температуре (сравнимое) поглощение растворителя. Параметры полос измеренных спектров (рис. 1 и 2) приведены в таблице вместе с данными [1, 2]. Приведена также частота центра тяжести (первого момента) полосы в тех случаях, когда она значительно отличалась от частоты максимума (в основном из-за значительных Ферми-спутников). Для определения второго момента недоставало точности измерения «крыльев» полос. Результаты для комплекса I–I при 100 и 300 К совпали с [4].

Из результатов (см. таблицу) следует, что ширина полос исследованных комплексов в газовой фазе (при 300 К) близка к ширине полос в растворах в благородных газах при 250–270 К (рис. 1, 2). Перенос Н-комплекса при той же температуре в обычный растворитель (CCl_4 при 300 К или фреон при более низких температурах) приводит к сильному расширению полос, что подтверждается литературными данными. Так, измеренная при 90 К в N_2 [5] и в Ar [6] ширина полосы ν (HCl) комплекса $\text{HCl}-\text{C}_2\text{H}_4$ составляет 20–25 см^{-1} , а во фреоне — 80 см^{-1} при 150 К [7].

Слабая температурная зависимость ширины полос во фреоне показывает, что разность температур не может быть причиной различия ширины в бла-

¹ То же наблюдалось [1] с метанолом и трифторэтанолом.

городном газе и в обычном растворителе. Подчеркнем, что и в разбавленном растворе во фреоне полоса все же оставалась более широкой, чем в растворе в Хе.

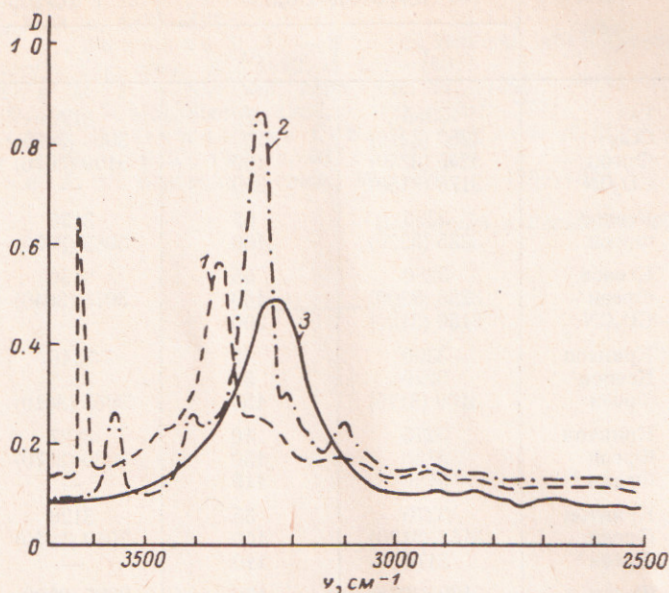


Рис. 1. ИК спектры $(CF_3)_3COH-CD_3CN$.

1 — газовая фаза, 300 К, 2 — раствор в Хе, 270 К, 3 — раствор во фреоне, 300 К.

Из таблицы видно, что ширины $\nu(OH)$ -полос комплексов I—1 и I—2 в растворах в Хе и Кг различаются много больше (приблизительно в 2.5–3 раза), чем в растворах во фреоне (приблизительно в 1.2 раза) при одинаковых температурах. Таким образом, природа основания более четко проявляется в рас-

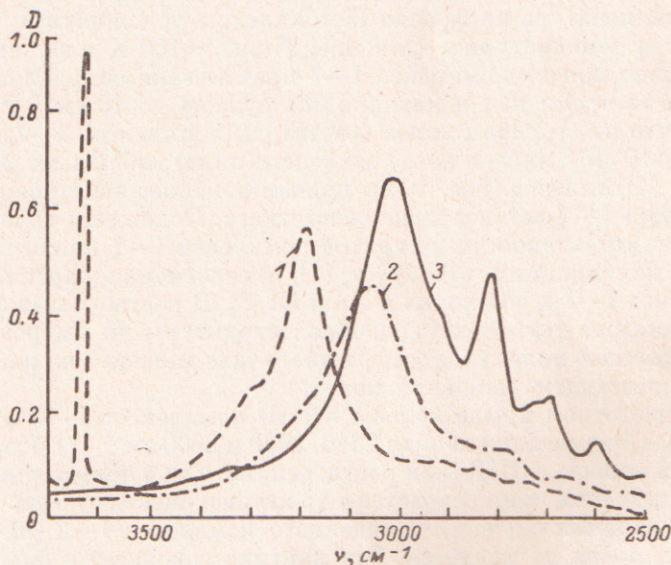


Рис. 2. ИК спектры $(CF_3)_3COH-(CD_3)_2O$.

1 — газовая фаза, 300 К, 2 — раствор во фреоне, 300 К, 3 — раствор во фреоне, 125 К.

творах в сжиженных благородных газах, чем в обычных растворителях. С другой стороны, температурный сдвиг $\nu(OH)$ -полосы Н-комплексов в растворах в жидких Хе и Кг несколько меньше, чем во фреоне. По-видимому, это связано с большей шириной полосы в последнем случае.

Частоты и ширины полос $\nu(\text{OH})$ бинарных Н-комплексов
в различных средах¹

T, K	Среда	$(\text{CF}_3)_2\text{COH}-\text{CD}_3\text{CN}$		$(\text{CF}_3)_2\text{COH}-(\text{CD}_3)_2\text{O}$		
		ν	$\nu_{1/2}$	ν	$\nu_{1/2}$	
300	{	Газ	3355	70	3190	120
		CCl_4	3250 (3210)	160	3090 (3065)	220
		Фреон	3245 (3240)	160	3100 (3070)	200
		CD_3CN	3175 (3150)	240	—	—
270	{	Ксенон	3285	65	3135	130
		Фреон	3235 (3220)	160	3085 (3055)	195
250	{	Ксенон	3280	65	3130	130
		Фреон	3230 (3200)	160	3075 (3040)	185
		CD_3CN	3150 (3130)	200	—	—
200	{	Криптон	3290	45	3140	115
		Ксенон	3270	50	3125	120
		Фреон	3190 (3170)	155	3055 (3010)	180
150	{	Криптон	3275	40	3127	110
		Фреон	3150	150	3030 (2970)	180
		Фреон ²	3180	115	—	—
125	{	Криптон	3270	35	3120	105
		Фреон	3150 (3130)	150	3010 (2940)	180
		Фреон ²	3170	110	—	—
90		Фреон	3100 (3075)	130	2995 (2900)	180
20		Фреон	3095 (3070)	120	2990 (2900)	170

Примечание. ¹ ν — частота максимума (в скобках), $\nu_{1/2}$ — ширина полосы. ² 10^{-6} М раствор, ошибка ± 20 см^{-1} .

Обращает на себя внимание возрастающее с понижением температуры отношение ширины полос во фреоне и сжиженном благородном газе. Возможно, что при низкой температуре во фреоне Н-комплексы усложняются и это частично компенсирует и температурное сужение. Ниже ~ 100 К в застеклованном растворе во фреоне полоса комплекса I—I практически сохраняет свою ширину ~ 120 см^{-1} , в то время как в матрице она сужена до 10 см^{-1} [4].

Отметим, что по сторонам полос в спектрах комплексов I—I, I—2 в газовой фазе (на 80 и 110 см^{-1} ниже и выше основного пика) наблюдаются, как и в других системах [8], «плечи» (рис. 1, 2), причем наиболее заметное низкочастотное «плечо» в спектре I—I сильнее высокочастотного. Положение «плеч» согласуется, а соотношение интенсивности в спектре комплекса I—I не согласуется с отношением их к комбинациям $\nu(\text{OH}) \pm \nu$ [8]. Аналогичная картина наблюдалась и для комплекса I—I в растворах в Хе и Кг [2]. В растворах во фреоне в исследованном диапазоне температур подобной структуры не наблюдалось. Вообще ни в каком обычном молекулярном растворителе «плечи» не наблюдаются, что может быть следствием уширения полос.

На низкочастотном крыле полосы $\nu(\text{OH})$ комплексов I—I и I—2 наблюдаются известные Ферми-пики вблизи 2840 , 2680 и 2600 см^{-1} [9]. По мере смещения вниз основной полосы $\nu(\text{OH})$ (как растворением, так и понижением температуры раствора) упомянутые пики возрастают по интенсивности от едва заметных в газе до ~ 20 % в крайнем случае охлажденного комплекса I—2 (рис. 2); при этом положение их почти не меняется. Эта картина совпадает с ожидаемой от обострения Ферми-резонанса и лишней раз подтверждает природу возмущения $\nu(\text{OH})$ [10].

Литература

- [1] Искандеров Т. А., Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М. — В кн.: XIX Всесоюз. съезд по спектроскопии: Тез. докл. Ч. III. Томск, 1983. с. 59—61.
- [2] Искандеров Т. А., Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М. — В кн.: III советско-польский симпозиум по водородной связи: Тез. докл. М., 1985, с. 9—10.

- [3] Sandorfy C. — The hydrogen bond-recent developments in theory and experiments, II. Chapter 13/Ed. by P. Schuster e. a. North-Holland, Amsterdam, 1976, p. 615—654.
- [4] Burneau A., Loutellier A., Schriver L. — J. Mol. Struct., 1980, v. 61, p. 397—402.
- [5] Кимельфельд Я. М., Искандеров Т. А., Смирнова Е. М. — ЖФХ, 1978, т. 52, № 8, с. 1875—1878.
- [6] Мурадов Г., Тохадзе К. Г. — В кн.: II Всесоюз. науч. совещ. по химии низких температур: Тез. докл. М., 1982, с. 167—169.
- [7] Машьянов М. Н. — Автореф. канд. дис. М., 1985.
- [8] Millen D. J. — J. Mol. Struct., 1983, v. 100, p. 351—377.
- [9] Глазунов В. П., Одинокое С. Е., Иогансен А. В., Куркчи Г. А., Фурман В. М. — ЖПС, 1980, т. 38, с. 107—113.
- [10] Иогансен А. В. Водородная связь. М., 1981, с. 128—131.

Поступило в Редакцию 28 января 1986 г.
