

И. Я. КАЧУРОВА

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОАНИОНОВ
И ДИАНИОНОВ ТЕТРАЦЕНА И ПЕНТАЦЕНА**

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 30 XII 1971)

В настоящей работе получены и.-к. спектры моноанионов и дианионов тетрацена и пентацена. Рассмотрение этих спектров позволило проследить влияние двух последовательно добавляемых электронов на некоторые колебания в молекуле. Поскольку, как это показано в (1), симметрия радикал-анионов совпадает с симметрией исходных углеводородов, то все изменения в спектре аниона по отношению к нейтральной молекуле можно

Таблица 1

Частоты ν и интенсивности I анионов тетрацена и пентацена

Тетрацен ⁻		Тетрацен ⁼		Пентацен ⁻		Пентацен ⁼	
ν , см ⁻¹	I	ν , см ⁻¹		ν , см ⁻¹	I	ν , см ⁻¹	I
463	3	458	3	462	4	467	7
549	3	543	5	478 *	6	714	6
731	5	714	5	620	3	814	10
827	5	777	7	721	5	824	3
1165	2	870	3	808	1	1032	4
1338	10	1025	3	828	1	1050	3
1383	8	1178	2	848	6	1171	2
1525	3	1310	5	1055	5	1321	6
3030—		1410	2	1156	1	1435	3
3045	2	1430	6	1178	1	1540	5
		1455	7	1216	1	3030—	
		1530	5	1240	1	3045	2
		1570	2	1283	1		
		3030—		1341	7		
		3045	2	1420	3		
				1525	2		
				1540	5		
				3030—	2		
				3045			

* Полоса обнаруживается только в и.-к. спектре раствора моноаниона пентацена.

отнести за счет добавочного электрона, а не за счет изменения строения молекулы. В работе (2) уже были выделены некоторые и.-к. полосы моноанионов нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена в растворах и было показано, что полоса моноаниона в области 700—800 см⁻¹ уменьшает свою частоту по сравнению с частотой нейтрального углеводорода и что сдвиг частоты тем больше, чем меньше молекула.

Анионы получались реакцией углеводорода с калием в тетрагидрофуране (ТГФ) под вакуумом (2, 3). И.-к. спектры снимались на спектрометре UR-10 в области 400—3200 см⁻¹. На различных стадиях реакции записывались и.-к. спектры растворов реакционной смеси и их пленок, которые об-

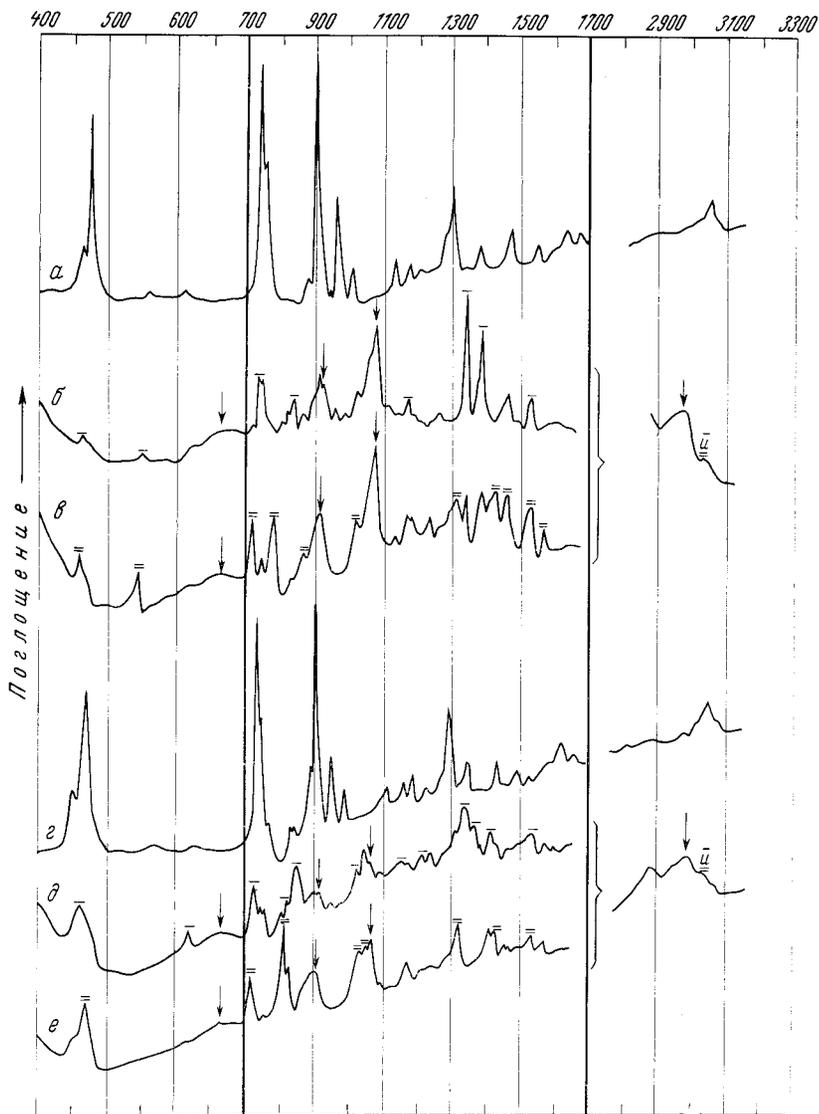


Рис. 1. И.-к. спектры тетрацена и пентацена и их анионов: *a* — тетрацен в КВг-таблетке, *b* — пленка с преимущественным содержанием моноаниона тетрацена, *в* — пленка с преимущественным содержанием дианиона тетрацена, *г* — пентацен в КВг-таблетке, *д* — пленка с преимущественным содержанием моноаниона пентацена, *е* — пленка с преимущественным содержанием дианиона пентацена. Стрелками указаны полосы поглощения ТГФ, одной чертой помечены полосы моноаниона, двумя — полосы дианиона

разуются на внутренних стенках кюветы, если из кюветы с раствором выпарить растворитель. Использование пленок позволяет проработать те области спектра, которые в растворе закрыты полным поглощением растворителя ($800-1500$ и $2700-3000$ см^{-1}); в спектрах же пленок есть только отдельные полосы ТГФ — 670 , 910 , 1070 и $2800-3000$ см^{-1} . Кроме того, использование пленок позволяет получить спектры анионов, которые можно сравнить со спектрами чистых углеводородов, запрессованных в КВг (рис. 1).

Степень проведения реакции контролировалась на глаз по окраске раствора (моноанион — зеленого цвета, дианион — синего (⁴)), в некоторых

случаях реакция прослеживалась по изменению спектра э.п.р. раствора (моноанион парамагнитен, дианион диамагнитен ⁽⁵⁾) или по изменению электронного спектра в видимой области. Моноанион получался как последовательным добавлением электрона: $Ag + K \rightarrow Ag^- + K^+$ (Ag — углеводород), так и реакцией взаимодействия дианиона с углеводородом: $Ag + Ag^{2-} \rightarrow 2Ag^-$. Концентрации были неопределенными, однако сопоставление многочисленных спектров растворов и пленок, полученных на разных стадиях реакции и в разное время, позволило выделить частоты и относительные интенсивности полос анионов (рис. 1 и табл. 1).

И.-к. спектры самих тетрацена и пентацена исследованы мало. В работе ⁽⁶⁾ лишь даны некоторые частоты этих веществ в области 700—900 cm^{-1} . И.-к. спектры тетрацена и пентацена похожи и очень характерны для ряда линейных конденсированных углеводородов (нафталин, антрацен).

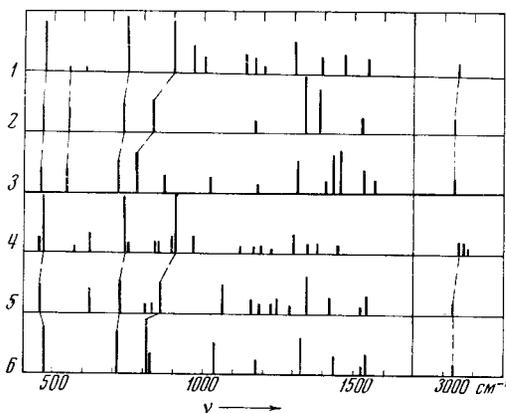


Рис. 2. Схема и.-к. спектров тетрацена (1), пентацена (4) и их анионов: 2 — тетрацен⁻, 3 — тетрацен²⁻, 5 — пентацен⁻, 6 — пентацен²⁻. Штриховые линии соединяют полосы, относящиеся к одному колебанию

ных спектров нафталина и антрацена ⁽⁸⁾ эти три полосы в спектрах тетрацена и пентацена можно отнести к неплоским колебаниям B_{1u} .

Для спектров анионов тетрацена и пентацена тоже можно отметить некоторые общие закономерности. Они становятся отчетливее, если сопоставить спектры анионов тетрацена и пентацена в виде спектра — схемы (рис. 2). В и.-к. спектрах анионов в области 400—1000 cm^{-1} характерные три полосы неплоских колебаний углеводородов сохраняются, но сдвигаются в сторону меньших частот; частоты у дианионов еще ниже, чем у моноанионов. Замеченные в ряду углеводород — моноанион — дианион серии полос, относящиеся к одному колебанию, выделены в табл. 2, а на схеме соединены линиями. Для этих серий приведены смещения соответ-

Таблица 2

Смещение частот анионов относительно полос углеводородов

Углеводород ν , cm^{-1}	Моноанион		Дианион		Углеводород ν , cm^{-1}	Моноанион		Дианион	
	ν , cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	ν , cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}		ν , cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	ν , cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}
Тетрацен					Пентацен				
468	463	5	458	10	470	462	8	467	3
553	549	5	543	10					
751	731	20	714	37	732	721	11	714	18
900	827	73	777	123	906	848	58	814	92
3048	~3035	~13	~3035	~13	3048	~3035	~13	~3035	~13

вующих полос $\Delta\nu$ от прибавления одного и двух электронов. Смещения отсчитывались от частот веществ в пленке и в таблетках KBr, но для двух полос тетрацена использовались частоты, известные из спектра раствора (468 и 751 см^{-1}). Смещение частот неплоских колебаний C—H для анионов пентацена получились меньшими, чем для анионов тетрацена, так как до-бавочный электрон распределился по большему числу углеводов.

В области валентных колебаний C—H в промежутке между полосами растворителя и исходного углеводорода наблюдается поглощение 3030—3045 см^{-1} . Оно есть как в спектре моноаниона, так и дианиона.

Таким образом, на дианионах углеводов обнаруживается та же тенденция, что и в предыдущих работах на моноанионах (^{2, 3}): частота ряда полос понижается по мере увеличения электронной плотности на углеродах кольца.

В анионах тетрацена полоса в области 550 см^{-1} становится более интенсивной, чем в исходном углеводороде; у анионов пентацена она отсутствует. Аналогичное увеличение интенсивности этого колебания происходит у анионов нафталина, тогда как у аниона антрацена это поглощение не обнаружено (³). Полосы поглощения, выделенные в спектрах растворов, имеют те же частоты, что и на спектрах пленок. И только в спектре пленки моноаниона пентацена практически исчезает интенсивная и резкая полоса 478 см^{-1} .

В области 1300—1600 см^{-1} полосы у анионов становятся гораздо более интенсивными и соизмеримыми по интенсивности с полосами неплоских колебаний C—H, а у моноаниона тетрацена даже более интенсивными (1338 и 1383 см^{-1}) (рис. 16). Эти полосы характерны для каждого аниона, но их не удалось привязать к определенным частотам углеводорода, так как изменения частот в ряду углеводород — моноанион — дианион и в ряду нафталин — антрацен — тетрацен — пентацен пока не поддаются систематизации.

В заключение автор выражает благодарность акад. И. В. Обреимову за обсуждение работы и Т. В. Медведевой и Н. А. Минаевой за помощь при съемке спектров.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, 1961, стр. 189. ² И. Я. Качкурова, ДАН, 163, 1198 (1965). ³ И. Я. Качкурова, Теоретич. и эксп. хим., 3, 498 (1967). ⁴ K. H. J. Buschow, G. J. Hoijtink, J. Chem. Phys., 40, 2501 (1964). ⁵ R. G. Lawler, G. V. Ristagno, J. Am. Chem. Soc., 91, 1534 (1969). ⁶ S. T. Wiberly, R. D. Gonzalez, Appl. Spectr., 15, 174 (1961). ⁷ Y. M. Robertson, V. C. Sinclair, Y. Trotter, Acta crystallogr., 14, 697, 705 (1961). ⁸ Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970, стр. 325.