

ж е в с к и й,  
г о р е л о в .

s. Chem., 71,

8; В. А. З у-

ж е в с к и й,  
д и л е н к о,  
о., Кемерово,

ября 1970 г.

УДК 539.194

## ОБ ОДНОЙ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИКЛОБУТАНА И ЦИКЛОБУТАНА- $d_1$

В. Т. Алексанян

В области полосы маятниковых колебаний в ИК спектрах газообразного циклобутана обнаружена структура с несколькими  $Q$ -ветвями, которым в спектре жидкости и кристалла соответствует лишь одна полоса. Аналогичная структура найдена и в спектрах циклобутана- $d_1$  с тем отличием, что число компонент удвоено из-за конформационной изомерии. Найденные дополнительные  $Q$ -ветви в спектре газа отнесены к переходам из возбужденных уровней неплоского колебания молекулы. Исчезновение их в спектре конденсированной фазы объясняется значительно меньшим временем жизни возбужденных уровней неплоского колебания кольца по сравнению с другими колебательными уровнями.

В работе исследованы ИК спектры поглощения циклобутана и циклобутана- $d_1$  в трех агрегатных состояниях и их температурная зависимость.<sup>1</sup>

В спектре газообразного циклобутана в области 600—700  $\text{см}^{-1}$  обнаружена интересная структура, состоящая из трех достаточно интенсивных  $Q$ -ветвей с полушириной  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$  и нескольких более слабых спутников (см. таблицу, рис. 1). В спектре жидкого циклобутана ( $T = -60^\circ \text{C}$ ), а также в спектре первой ( $T_{\text{пл.}} = -90^\circ \text{C}$ ) и второй кристаллических модификаций (точка фазового перехода  $-126.4^\circ \text{C}$ ) сохраняется только одна полоса поглощения, положение которой соответствует самой интенсивной  $Q$ -ветви в спектре газа.<sup>2</sup> Отсутствие каких-либо следов поглощения при частотах  $\sim 639$  и  $\sim 650 \text{ см}^{-1}$  (две менее интенсивные  $Q$ -ветви в спектре газа) особенно хорошо видно в спектре кристалла II, в котором полоса поглощения очень узка ( $\delta \sim 1.5 \text{ см}^{-1}$ ).

В спектре газообразного циклобутана- $d_1$  найдены четыре интенсивные  $Q$ -ветви, которым в спектре жидкости и кристаллов I и II соответствуют лишь две полосы поглощения (см. таблицу, рис. 2). Их частоты близки к частотам двух наиболее интенсивных  $Q$ -ветвей в спектре газа. Присутствие двух полос обусловлено, как показывает расчет, конформерами молекулы с экваториальным и аксиальным положениями связи C—D.

Таким образом, спектры обеих молекул в этом отношении обнаруживают удивительное сходство, которое подчеркивается близостью частотных интервалов между главной  $Q$ -ветвью и ближайшим «исчезающим» спутником ( $\sim 13 \text{ см}^{-1}$  в циклобутане, 9.9 и 10.5  $\text{см}^{-1}$  в циклобутане- $d_1$ ).

Полоса поглощения при 628  $\text{см}^{-1}$  отнесена в работе [2] к маятниковым колебаниям класса  $B_2 (A_{2u})$ .<sup>3</sup> Другое отнесение — к колебаниям кольца класса  $E (E_u)$ , — предложенное в работах [3–5], плохо согласуется с параллельной структурой полосы в спектре газа и с ее большим изотопическим сдвигом в циклобутане- $d_1$  и циклобутане- $d_8$  (483  $\text{см}^{-1}$  [2]).

<sup>1</sup> Измерения произведены на спектрофотометре Хитачи—Перкин—Эльмер-225 со спектральной шириной щели  $\sim 0.4\text{--}0.5 \text{ см}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Полоса 636  $\text{см}^{-1}$ , указанная в работе [1], на самом деле принадлежала небольшой примеси циклобутана (3%), удаленной гидрированием при комнатной температуре.

<sup>3</sup> Типы симметрии для неплоской ( $D_{2d}$ ) и плоской ( $D_{4h}$ ) моделей молекулы.



Область 600—700  $\text{см}^{-1}$  в спектрах ИК поглощения циклобутана и циклобутана- $d_1$ 

Газ ( $T = 50^\circ \text{C}$ )	Жидкость ( $T = -60^\circ \text{C}$ )	Кристалл I ( $T = -95^\circ \text{C}$ )	Кристалл II ( $T = -180^\circ \text{C}$ )
Циклобутан			
623.4 (сл.)			
625.6 (с., 1.00 *)	628 (с.)	628 (с.)	624.5 (с.)
635.8 (оч. сл.)			
638.6 (с., 0.40)			
639.0 (с., 0.40)			
649.3 (ср.; 0.09)			
653.4 (сл.)			
654.9 (сл.)			
684 (сл.)			
Циклобутан- $d_1$			
584.0 (с., 0.80)	587 (с.)	587 (с.)	584 (с.)
593.9 (с., 0.39)			
599 (сл.)			
606.7 (с., 1.00)	609 (с.)	610 (с.)	607 (с.)
613 (сл.)			
617.2 (с., 0.44)			
623.5 (оч. сл.)			
625.6 (ср.) **	628 (ср.)	628 (ср.)	626 (ср.)
628.2 (сл.)			
635.2 (сл.) ***	636 (сл.)	636 (сл.)	636 (ср.)
638 (ср.)			
649.1 (сл.) **			
684 (оч. сл.)			

\* В скобках даны относительные интенсивности  $Q$ -ветвей.

\*\* Примесь циклобутана ( $\sim 10\%$ ).

\*\*\* Примесь циклобутена ( $\sim 3\%$ ).

Появление достаточно интенсивных дополнительных  $Q$ -ветвей в ИК спектре газов обычно вызвано различными резонансными взаимодействиями или «горячими» переходами из возбужденных колебательных

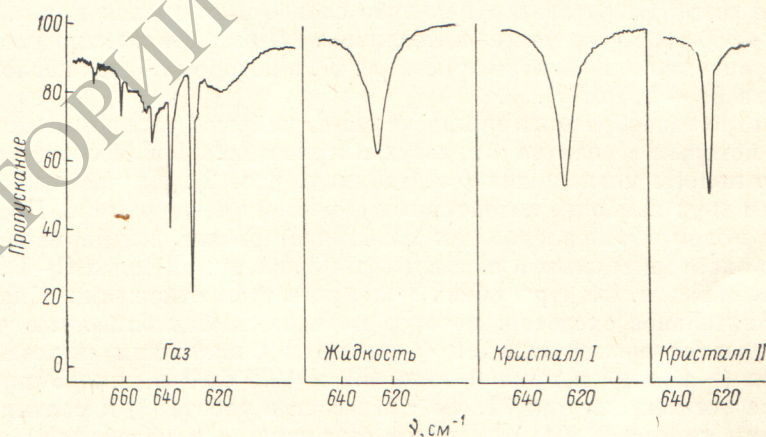


Рис. 1. Область 600—700  $\text{см}^{-1}$  ИК спектров поглощения циклобутана в разных агрегатных состояниях.

уровней с низкой частотой. Как известно, такими являются уровни неплоского колебания в циклобутане и других четырехчленных циклах<sup>[6-9]</sup>.

Резонансные взаимодействия как причина наблюдаемой структуры должны быть исключены хотя бы из соображений симметрии. Все уровни неплоского колебания принадлежат полносимметричному классу  $A_1$ , т. е. резонанс с колебанием  $B_2 (A_{2n})$  невозможен. Не соблюдаются и условия



для кориолисового резонанса — произведение типов симметрии  $A_1 \times B_2 = B_2$  не содержит вращения.

Мы пока не видим иной возможности, как объяснить наблюдаемую структуру горячими переходами с возбужденных уровней неплоского ко-

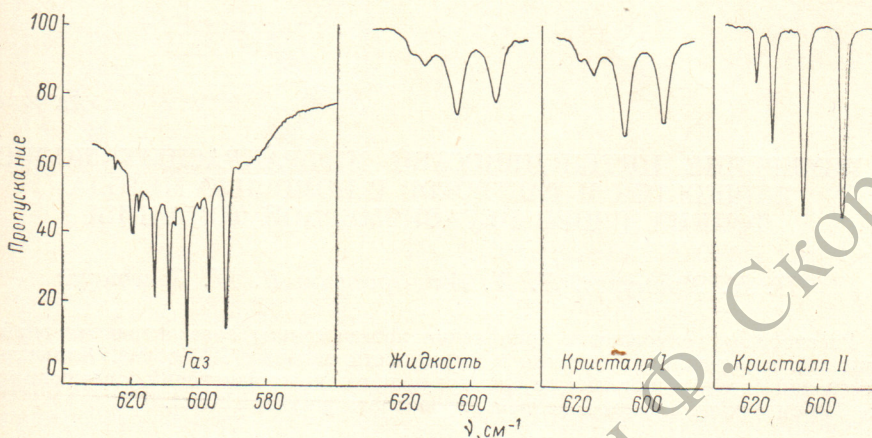


Рис. 2. Область 550—650  $\text{см}^{-1}$  ИК спектров поглощения циклобутана- $d_1$  в разных агрегатных состояниях.

лебания. Отсутствие поглощения в спектре жидкости и кристалла, соответствующего этим переходам в спектре газа, можно объяснить, допустив, что в конденсированной фазе времена жизни возбужденных уровней неплоского колебания существенно меньше по сравнению с временами жизни других колебательных уровней, и соответствующие полосы имеют значительную ширину и незаметны в спектре. Заметим, что похожие эффекты наблюдаются также для некоторых полос в ИК спектрах поглощения других четырехчленных циклов, в частности, азетидина и оксетана.

#### Литература

- [1] В. Т. Александян, Г. М. Кузьмин, М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Э. И. Востокова. Ж. структ. химии, 9, 141, 1968.
- [2] R. C. Lord, D. G. Rea. Неопубликованные данные; цитируются в работе R. C. Lord, I. Nakagawa. J. Chem. Phys., 39, 2951, 1963.
- [3] T. P. Wilson. J. Chem. Phys., 11, 369, 1943.
- [4] W. D. Rathjens, T. Freeman, W. D. Gwinn, K. S. Pitzer. J. Am. Chem. Soc., 75, 5634, 1953.
- [5] K. Schäfer, E. Monter, E. Wolff-Nitscherlich. Z. Electrochem., 65, 2, 1961.
- [6] T. Ueda, T. Shimanouti. J. Chem. Phys., 49, 470, 1968.
- [7] A. Danto, W. J. Lafferty, R. C. Lord. J. Chem. Phys., 33, 294, 1960.
- [8] T. R. Dürig, R. C. Lord. J. Chem. Phys., 45, 61, 1966.
- [9] T. R. Borgers, H. L. Stauss. J. Chem. Phys., 45, 947, 1966.

Поступило в Редакцию 9 февраля 1970 г