

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ АЦЕТИЛЕНА В МАТРИЦАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. II

Н. И. Багданскис и М. О. Буланин

Исследованы инфракрасные спектры поглощения дейтеропроизводных ацетиленов в матрице из азота при 20° К. Отождествлены полосы мономерных молекул и молекул, входящих в состав димерных ассоциаций. Показано, что в матрице димеры ацетиленов, так же как и ряда других молекул, образующих водородные связи, имеют открытую структуру.

В нашей предыдущей работе [1] было показано, что в спектрах твердых растворов ацетиленов в инертных матрицах присутствует ряд полос поглощения, принадлежащих различным ассоциатам C_2H_2 . Способность к образованию водородных связей и к самоассоциации установлена в настоящее время, в том числе и спектроскопическими методами, для многих ацетиленовых соединений. Существуют, однако, противоречивые мнения по вопросу о наиболее вероятной структуре ассоциатов. Некоторые авторы [2, 3] предполагают, что ацетиленовые группы $C\equiv C-H$, вступая в ассоциации, образуют димеры циклического строения, в которых обе взаимодействующие группы должны возмущаться одинаковым образом. В других работах [4] предпочтение отдается структурам открытого («Т-образного») типа.

С целью получения более полных сведений о спектрах и строении димеров ацетиленов нами были изучены методом матричной изоляции инфракрасные спектры моно- и дидейтерозамещенных ацетиленов. В качестве вещества матрицы был выбран азот, так как в этом случае спектр в области частот валентных колебаний оказывается относительно наиболее простым и в наименьшей степени искажается за счет Ферми-резонансных взаимодействий. Конденсация исходных газовых смесей производилась при 20° К. Используемая экспериментальная аппаратура описана в [1]. Дейтероацетилены приготавливались действием смесей легкой и тяжелой воды на карбид кальция. Работа велась с образцами, содержащими все три изотопные формы ацетиленов; при определении концентрации (молярного отношения, M/R) газовых смесей учитывалось их суммарное давление.

Полученные результаты

Спектр образца с исходным значением $M/R=2000$ в области $3350 \div 3200$ cm^{-1} , куда попадают частоты колебаний $\nu_1 C_2HD$ и $\nu_3 C_2H_2$, изображен на рис. 1. Там же показаны спектры, полученные после последовательных отжигов (характеризуемых максимальной температурой T_a , до которой нагревается конденсат). Самая высокочастотная из наблюдающихся в этой области полос (3332.5 cm^{-1}) при отжигах уменьшается по интенсивности вплоть до полного исчезновения при $T_a=35^\circ$ К. Такое поведение, а также близость частоты этой полосы к частоте колебания $\nu_1 C_2HD$ в газовой фазе (3335.6 cm^{-1} [5]) позволяют приписать ее мономерным молекулам моно-

дейтероацетилен в матрице из азота. Основываясь на данных [1], мономерам C_2H_2 следует приписать полосы 3313 и 3283 cm^{-1} . Группа полос $3329 \div 3323$ cm^{-1} , усиливающаяся при отжигах, несомненно принадлежит ассоциатам. Такое же происхождение должны иметь и все полосы, расположенные со стороны меньших частот от 3283 cm^{-1} .

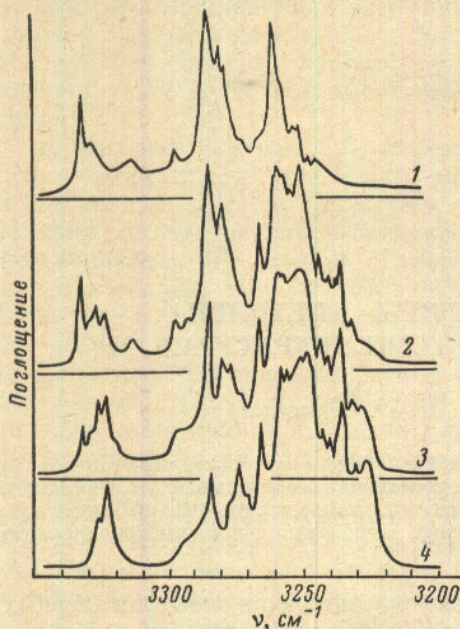


Рис. 1. Спектры C_2H_2 и C_2HD в матрице из азота при $20^\circ K$, $M/R=2000$.

1 — до отжига; T_a , $^\circ K$: 2 — 27, 3 — 34, 4 — 35.

качественно сходна с наблюдавшейся ранее [1] для системы $N_2-C_2H_2$. Полоса 2435 cm^{-1} , практически исчезающая уже после второго отжига до $T_a=34^\circ K$, должна принадлежать мономерным молекулам C_2D_2 . В га-

В районе частоты колебания $\nu_3 C_2HD$, которая в газовой фазе составляет 2583.6 cm^{-1} [5], при $M/R=2000$ наблюдаются четкий максимум 2580 cm^{-1} и две очень слабые группы полос около 2576 и 2557 cm^{-1} . В изображенном на рис. 2 спектре конденсата с концентрацией $M/R=500$ обе указанные группы полос проявляются более отчетливо. Отжиги приводят к дальнейшему росту их интенсивности и одновременно к усилению низкочастотных компонент в каждой группе (полосы 2572 и 2550 cm^{-1}). Напротив, как видно из рис. 2, интенсивность полосы 2580 cm^{-1} при отжигах уменьшается. На этом основании мы приписываем полосу 2580 cm^{-1} колебанию ν_3 мономеров C_2HD в матрице, а остальные полосы — ассоциатам различного строения.

Структура спектра в области частоты колебания $\nu_3 C_2D_2$ (рис. 2) ка-

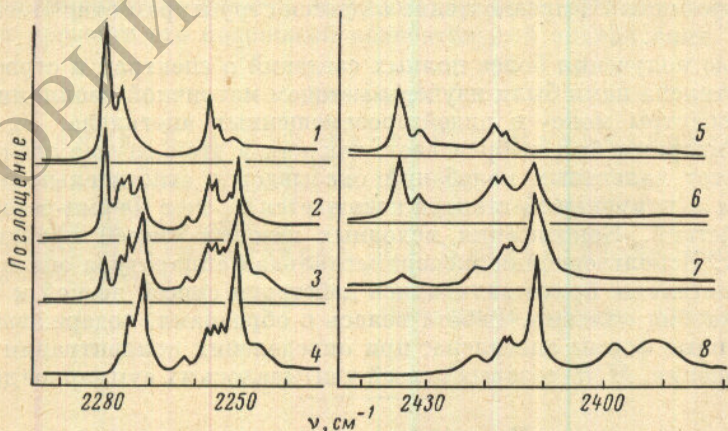


Рис. 2. Спектры C_2HD и C_2D_2 в матрице из азота при $20^\circ K$, $M/R=500$.

1, 5 — до отжига; T_a , $^\circ K$: 2, 6 — 29, 3, 7 — 34, 4, 8 — 35.

зовой фазе частота $\nu_3 C_2D_2$ равна 2439.2 cm^{-1} [6]. Расположенные со стороны низких частот от мономерной полосы спутник 2432 cm^{-1} и дубль $2419 \div 2417$ cm^{-1} , которые усиливаются после отжига, а также возникающие при этом другие полосы относятся к ассоциатам.

Были получены также спектры поглощения в области дважды вырожденного деформационного колебания $\nu_3 C_2HD$, которое в газе имеет частоту

Таблица 1
Частоты полос поглощения ацетилена и его дейтерированных в матрице из азота при 20° К (см⁻¹)

M/R = 2000	Отжиг			M/R = 500	Интерпретация	Отжиг			Интерпретация
	T _a , °K					T _a , °K			
	27	34	35			29	34	35	
3332.5	3332.5	3332.5	—	2580*	M ν ₁ C ₂ HD	2580	2580	—	M ν ₃ C ₂ HD
3329	3329	3329	3326.5*	2576.5*	Д	2576	2576	2576	Д
—	3326	3326	3323	—	Д	2574	2574	2574	Д
—	3323	3323	—	—	Д	2572	2572	2572	Д
3313	3312	3312	—	—	M ν ₂ + ν ₄ + ν ₆ C ₂ H ₂	2562	2562	2562	Π
3296	3296	3296	3296	2557.5*	Д	2557	2557	2557	Д
3283	3283	3282	3282	2556*	M ν ₃ C ₂ H ₂	2556	2556	2556	Д
3279	3279	3279	3279	—	крист. ν ₁ C ₂ HD	2550	2550	2550	Π
3277	3277	3276	3275	—	Д	2546	2546	2546	крист. ν ₃ C ₂ HD
3272	3272	3272	3272	—	Д	2435	2435	—	М ν ₃ C ₂ D ₂
3265	3265	3265	3265	2432	Д	2432	—	—	Д
3259	3258	3258	3258	2419	—	2419	2422	2422	Д
3256	3256	3256	3256	2417	—	2417	2417	2417	Д
3250	3250	3248	3248	—	Π	—	2416	2416	Π
3243	3242	3242	3242	—	—	2412	2412	2412	—
—	3239	3239	3239	—	—	—	—	—	—
—	3235	3235	3235	—	—	—	—	—	—
—	3232	3232	3232	—	—	—	—	—	—
—	3227	3227	3227	—	—	—	—	—	—
705	—	—	—	—	Крист. ν ₃ C ₂ Π ₂	—	—	—	крист. ν C ₂ D ₂
694.5	—	—	—	—	Д, Π	—	—	—	—
689.5	—	—	—	—	М ν ₅ C ₂ HD	—	—	—	—

Примечание. Д — димеры, Π — полимеры. Звездочкой отмечены полосы, которые наблюдаются и при M/R = 2000.

677.8 см^{-1} [5]. В азоте при $M/R=2000$ мономерная составляющая имеет вид дублета 689.5 \div 694.5 см^{-1} с компонентами близкой интенсивности. **Соотношение между интенсивностью компонент не зависит от концентрации и условий конденсации газовой смеси.** Аналогичная картина имела место и на колебании $\nu_5 \text{C}_2\text{H}_2$ в N_2 . Таким образом, результаты исследования спектра C_2HD подтверждают факт расщепления полос вырожденных **колебаний линейных молекул, внедренных в решетку азота.** Для проверки была произведена съемка спектра монодейтероацетилена в матрице из криптона. В согласии с ожидавшимся оказалось, что в этой системе мономерам C_2HD отвечает одиночная полоса ($\nu_5=679 \text{ см}^{-1}$). Размытые полосы деформационных колебаний ассоциатов расположены около 705 см^{-1} в азоте и 687 см^{-1} в криптоне.

Сводка данных о частотах максимумов всех обнаруженных полос поглощения приведена в табл. 1.

Структура димеров ацетилена

Происходящие при изменении концентрации и отжигах дискретные изменения в спектрах ацетилена и его дейтеропроизводных однозначно указывают на образование и стабилизацию в матрице различных молекулярных ассоциаций на основе водородной связи. О том же свидетельствует и значительное (более, чем на порядок) возрастание общей интенсивности, наблюдающееся по мере возникновения полос валентных колебаний ассоциатов. В настоящее время не представляется возможным дать полную интерпретацию всей сложной структуры полученных спектров. Мы ограничимся частичным анализом картины только в области валентных колебаний, для которой имеются наиболее полные данные.

Как отмечалось, в первую очередь представляет интерес отнесение полос поглощения димерных ассоциаций. Основываясь на результатах предыдущих исследований молекул, образующих водородные связи [7-9], можно считать, что полосы димеров располагаются в промежутке между полосами мономеров и полосами в спектрах соответствующих кристаллов и при последовательных отжигах сначала усиливаются, а затем ослабляются по интенсивности.

В области каждого из валентных колебаний у всех ацетиленов этим условиям удовлетворяют по две полосы (или дублета, см. ниже), одна из которых находится на расстоянии 3 \div 6 см^{-1} , а другая — на расстоянии 20 \div 40 см^{-1} со стороны низких частот от мономерных составляющих. Только в случае колебания $\nu_1 \text{C}_2\text{HD}$ не удается с определенностью выделить сильно смещенную компоненту из-за наложения интенсивной полосы ν_1 мономеров C_2H_2 . Такое расположение димерных полос говорит о *T*-образной структуре димеров ацетилена, где одна молекула выступает в функции акцептора, а другая — в функции донора протона (дейтона). Под влиянием слабой водородной связи с участием π -электронов группы $\text{C}\equiv\text{C}$ частоты валентных CH (CD) колебаний молекул-акцепторов должны понижаться лишь незначительно. Колебания доноров, напротив, должны испытывать большие возмущения, приводя к появлению в спектре более сильно смещенных полос. Величина низкочастотного сдвига полос, относимых нами к колебаниям доноров в матрице, близка к наблюдавшейся в спектрах димерных ассоциаций монозамещенного ацетилена (октина-1) в растворах [10].

Дополнительным аргументом в пользу *T*-образного строения димера является структура мало смещенных полос. Как видно из рис. 2, близости от мономерной полосы $\nu_3 \text{C}_2\text{D}_2$ наблюдается только одна полоса 2432 см^{-1} . (В спектре C_2H_2 , изображенном на рис. 1, на соответствующую область налагается поглощение C_2HD). Это показывает, что частота валентного колебания акцепторного партнера практически не чувствительна к изотопному составу донора. Вместе с тем, полосы, прилежащие к мономерным составляющим ν_1 и $\nu_3 \text{C}_2\text{HD}$, имеют дублетную структуру. Естественное объяснение этого факта состоит в следующем. Введение в состав

молекулы одного атома дейтерия приводит к тому, что рассматриваемые колебания становятся в значительной мере характеристичными по форме [11], т. е. ν_1 отвечает главным образом колебанию группы СН, а ν_3 — колебанию группы CD. Из-за малого взаимодействия между этими колебаниями участие донора в водородной связи через посредство, например, группы СН будет весьма слабо влиять на частоту колебаний группы CD, и наоборот. Таким образом, мало смещенные полосы в спектре C_2HD относятся не только к колебаниям акцепторов, но и к колебаниям концевых групп доноров.¹ Последние, вероятно, входят в состав не только димеров, но и более сложных ассоциаций. На это указывает, в частности, наблюдающееся при отжигах перераспределение интенсивности между компонентами 3329, 3326 cm^{-1} и 2576, 2574 cm^{-1} . Наконец, расположенные поблизости полосы 3323 и 2572 cm^{-1} , которые усиливаются при отжигах, можно предположительно приписать концевым группам молекул, выступающих в роли акцептора и донора одновременно.

В предлагаемой модели строения димера отсутствует центр симметрии, что должно было бы привести к появлению в инфракрасном спектре полос запрещенных колебаний. Однако интенсивность соответствующих индуцированных полос несомненно очень мала, поэтому неудивительно, что при больших M/R их наблюдать не удастся. Обнаруженное в спектре $N_2-C_2H_2$ поглощение в области частот колебаний типа Σ^+ не может быть достоверно приписано димерным ассоциациям [1].

Таблица 2

Частоты валентных колебаний АН димеров в матрице из азота (cm^{-1})

Молекула	Колебание	ν			Литература
		мономер	акцептор	донор	
HN_3	ν_1 (NH)	3324	10	150	[12]
HCN	ν_3 (CH)	3287.6	5.6	82.7	[9]
DCN	ν_3 (CD)	2617.8	1.8	43.4	[9]
H_2O	ν_1 (OH)	3632.5	6.9	85	[13]
D_2O	ν_1 (OD)	2655	5.0	56	[13]
HDO	ν_1 (OD)	2705	4.8	88.5	[13]
H_2S	ν_1 (SH)	2619.5	1.7	39.2	[14]
C_2H_2	ν_3 (CH)	3282	6	24	} Настоящая работа
C_2HD	ν_1 (CH)	3332.5	4 *	36?	
C_2HD	ν_3 (CD)	2580	5 *	23	
C_2D_2	ν_3 (CD)	2435	3	17	

* Средняя частота дублета.

Представляет интерес сравнить частотные сдвиги при образовании димеров ацетиленов с имеющимися данными относительно спектров других димерных ассоциаций молекул в матрицах. Такое сопоставление дается в табл. 2, где приведены литературные данные, являющиеся, по нашему мнению, наиболее достоверными. Видно, что во всех случаях имеет место сходная картина: существуют две полосы ν (АН) димера, одна из которых находится вблизи полосы мономера и принадлежит акцептору, а вторая, сильнее сдвинутая к низким частотам, принадлежит донору протона (дейтона). Отсюда следует вывод, что типичной структурой димеров с водородной связью является именно открытая структура, а не циклическая, как это предполагалось ранее [8]. Открытая структура димеров метанола и этанола была недавно подтверждена также Барисом и Хэлломом [15].

Нельзя, разумеется, отрицать возможность образования циклических ассоциаций состава более сложного, чем димерный. Например, тот факт,

¹ Отсутствие данных о силовом поле димера не позволяет рассчитать частоту колебаний концевых групп. Следует иметь в виду, что необходимая точность расчета не может быть достигнута с применением квадратичной потенциальной функции.

что присутствие в матрице дейтеропроизводных ацетилена приводит к заметным изменениям поглощения высших ассоциатов в области частоты $\nu_3\text{C}_2\text{H}_2$ (рис. 1) по сравнению с наблюдаемым в спектре чистого C_2H_2 в N_2 [1] может рассматриваться как косвенное указание на циклическое строение ассоциатов. По данным [16], в низкотемпературной фазе кристаллического ацетилена соседние молекулы ориентированы под прямыми углами друг к другу, образуя двухмерную сетку водородных связей с ячейкой в виде четырех молекул, центры которых располагаются на вершинах квадрата.

Литература

- [1] Н. И. Багданскис, М. О. Буланин, Ю. В. Фадеев. *Опт. и спектр.*, 29, 687, 1970.
- [2] Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякина, М. Н. Колосов, Т. С. Рябчинова. Сб. «Строение вещества и спектроскопия», 36. Изд. АН СССР, М., 1960.
- [3] Д. Н. Шигорин. Сб. «Водородная связь», 195. Изд. «Наука», М., 1964.
- [4] J. V. Hutton, R. E. Richards. *Trans. Farad. Soc.*, 57, 1, 1961.
- [5] W. G. Lafferty, E. K. Plyler, E. D. Tidwell. *J. Chem. Phys.*, 37, 1981, 1962.
- [6] E. K. Plyler, N. Gailar. *J. Res. N. B. S.*, 47, 248, 1951.
- [7] E. D. Becker, G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, 25, 224, 1956.
- [8] M. Van Thiel, E. D. Becker, G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, 27, 486, 1957.
- [9] C. M. King, E. R. Nixon. *J. Chem. Phys.*, 48, 1685, 1968.
- [10] B. Wojtkowiak, R. Romanet. *C. r.*, 250, 3980, 1960; 251, 62, 1960.
- [11] Е. М. Попов, Л. А. Грибов. *Опт. и спектр.*, 12, 703, 1962.
- [12] G. C. Pimentel, S. W. Charles, K. Rosengren. *J. Chem. Phys.*, 44, 3029, 1966.
- [13] A. J. Tursi, E. R. Nixon. *J. Chem. Phys.*, 52, 1524, 1970.
- [14] A. J. Tursi, E. R. Nixon. *J. Chem. Phys.*, 53, 518, 1970.
- [15] A. J. Barnes, H. E. Hallam. *Trans. Farad. Soc.*, 66, 1920; 1932, 1970.
- [16] M. Ito, T. Yokoyama, M. Suzuki. *Spectrochim. Acta*, 26A, 695, 1970.

Поступило в Редакцию 19 мая 1971 г.