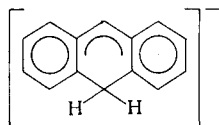


И. В. АЛЕКСАНДРОВ, Я. С. БОБОВИЧ, В. Г. МАСЛОВ,  
А. Н. СИДОРОВ

**СПЕКТРЫ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ  
АНИОН-РАДИКАЛОВ, ДИАНИОНОВ И КАРБАНИОНОВ  
АНТРАЦЕНА И ЕГО ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ**

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 22 VII 1974)

В развитие проводившихся нами ранее работ <sup>(1)</sup> мы предприняли исследование спектров спонтанного комбинационного рассеяния (с.к.р.) моно- и дианионов антрацена (А), 9,10-дидейтероантрацена (А-d<sub>2</sub>), декадейтероантрацена (А-d<sub>10</sub>) и их карбанионов, т. е. продуктов типа



(АН<sup>-</sup>). Представляя интерес в чисто структурном отношении, в частности, в связи с проблемой влияния на колебательные спектры частичного разобщения системы π-электронов, такое исследование может быть полезным при идентификации типов симметрии колебаний и спектров с.к.р. самих анионов, поскольку процесс восстановления исходных молекул часто сопровождается образованием некоторого количества АН<sup>-</sup> за счет трудноустраняемых примесей протонодонорных молекул.

АН<sup>-</sup> получали следующим способом. Раствор антрацена в тетрагидрофуране (ТГФ) приводили в контакт с Na. После завершения процесса обра-

Таблица 1

Спектры с.к.р. моно- и дианионов обычного и дейтерированных антраценов. λ<sub>возб</sub> = 632,8 нм

Частота линий, см <sup>-1</sup>					
Моноанионы			Дианионы		
А <sup>-</sup>	(А - d <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	(А - d <sub>10</sub> ) <sup>2-</sup>	А <sup>2-</sup>	(А - d <sub>2</sub> ) <sup>2-</sup>	(А - d <sub>10</sub> ) <sup>-</sup>
392 (3)			293 (1) 389 (1) 466 (1)	289 (1) 388 (1)	
610 (8)	601 (6)	589 (7)	597 (4)	592 (3) 570 (1)	577 (4)
739 (3)	729 (2)	697 (1)	725 (3)	716 (2)	687 (2)
781 (4)	781 (2)	756 (2)			
1164 (3)	1157 (2)				
1232 (10)	1231 (7)	1138 (6)			
1360 (10)	1360 (10)	1367 (3)	1329 (2) 1346 (10)	1309 (1) 1346 (10)	1335 (10) 1369 (2) 1401 (2)
		1403 (10)			
1484 (1)?	1481 (2)		1447 (1)		
1544 (4)	1541 (3)	1523 (3)	1539 (1)	1539 (1)	1521 (1)?

зования моноанионов  $A^-$  к раствору добавляли обычный или дейтерированный метанол, в результате чего получалась смесь приблизительно равных количеств антрацена и дигидроантрацена. Эту смесь выпаривали в вакууме, остаток растворяли в новой порции ТГФ и приводили снова в контакт с Na. Образующиеся при этом дианионы  $A^{2-}$  при взаимодействии с дигидроантраценом дают карбанионы (<sup>2</sup>). Методика приготовления  $A^-$  и  $A^{2-}$  обычная.

Спектры с.к.р. возбуждались излучениями лазеров на смесях He+Cd и He+Ne (длины волн 441,6 и 632,8 нм соответственно) и регистрировались с помощью приборов ДФС-24 и «Кодерг».

Значения частот и относительных интенсивностей линий понов  $A$ ,  $A-d_2$  и  $A-d_{10}$  приводятся в табл. 1. В большинстве случаев наблюдается разумная корреляция между частотами в спектрах перечисленных соединений. Обнаруживается, что частоты некоторых колебаний при дейтерировании понижаются — факт, который может быть объяснен определенной степенью участия атомов H в этих колебаниях.

Величина смещения различна для различных колебаний и зависит от структуры дейтерированного продукта. Так, например, интенсивная линия моноаниона антрацена с частотой  $1232\text{ см}^{-1}$  практически не сдвигается при дейтерировании в положениях 9, 10, но, по-видимому, смещается до значения  $1138\text{ см}^{-1}$  при полном дейтерировании. Отсюда следует, что в данное колебание вносят значительный вклад атомы H, находящиеся в положениях 1—8, в то время как вклад атомов H в положениях 9, 10 мал.

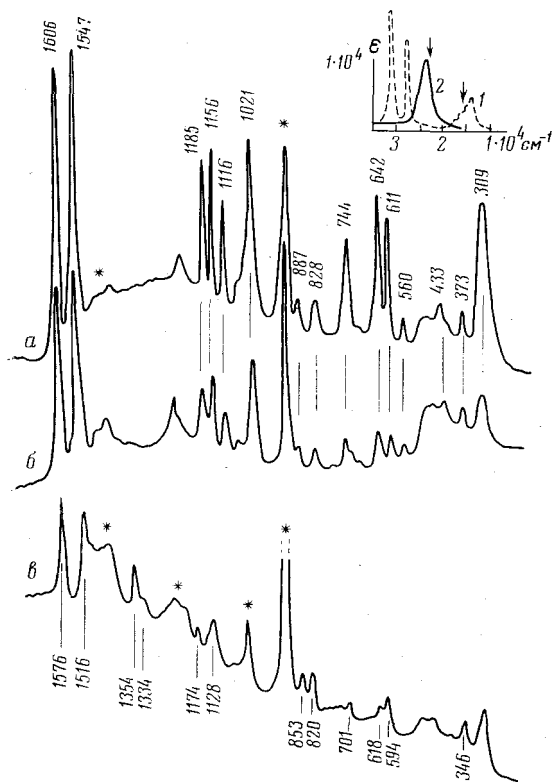


Рис. 1. Спектры с.к.р. карбанионов антрацена: *a* —  $AN^-$ , *b* —  $AD^-$ , *в* —  $(A-d_{10})N^-$ . Числа означают частоту линий в  $\text{см}^{-1}$ . Вверху — электронные спектры поглощения  $A^-$  (1) и  $AN^-$  (2). Стрелки соответствуют положению возбуждающих линий, звездочками отмечены линии растворителя (ТГФ)

найти объяснение в рамках вибронной теории с.к.р. (<sup>3</sup>), если принять во внимание, что при дейтерировании падает способность некоторых колебаний смешивать различные электронные состояния (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). С этой точки зрения, однако, непонятно появление новых линий, например, линии  $1403\text{ см}^{-1}$  в спектре  $(A-d_{10})^-$  (см. табл. 1), не имеющей аналогов в спектрах  $A^-$  и  $(A-d_2)^-$ . Не исключено, что рассматриваемая линия, присутствующая также в спектре  $(A-d_{10})^{2-}$  (см. табл. 1), связана с наличием примеси в  $A-d_{10}$ , который у нас был.

Согласно литературным данным, спектр электронного поглощения  $AN^-$  весьма существенным образом отличается от спектров как  $A^-$ , так и  $A^{2-}$ . Мало черт сходства обнаруживают и спектры с.к.р. этих соединений, о чем можно судить, сопоставляя данные табл. 1 с рис. 1, *a*, на котором воспроиз-

веден спектр с.к.р. карбанионов  $\text{АН}^-$ . В целом последний гораздо богаче линиями, что естественно поставить в связь с понижением симметрии остова  $\text{АН}^-$  и с изменением условий движения  $\pi$ -электронов, т. е. характера сопряжения в исследованной системе.

Наличие в спектре электронного поглощения  $\text{АН}^-$  интенсивной полосы в области 420–480 нм приводит к тому, что при возбуждении с.к.р. синим или зеленым излучениями могут обнаруживаться незначительные примеси карбанионов в растворах моноанионов антрацена при практически полном отсутствии линий  $\text{А}^-$ . Именно этим объясняются резкие различия между спектром с.к.р. раствора  $\text{А}^-$ , возбуждаемого светом 632,8 нм (табл. 1), и спектрами твердых слоев<sup>(6)</sup> и растворов<sup>(7)</sup> моноанионов антрацена, полученными при возбуждении аргоновым лазером. Ошибочность отнесения приведенных в указанных работах спектров с.к.р. к моноанионам антрацена вполне очевидна, так как они практически идентичны спектру, изображенному на рис. 1, а, и, следовательно, принадлежат карбанионам антрацена, присутствующим в образцах в виде примеси.

Как видно из рис. 1, б, использование в реакции протонирования тяжелого метанола вместо обычного приводит к образованию продукта, спектр с.к.р. которого практически идентичен показанному на рис. 1, а. Обращает на себя, однако, внимание заметное ослабление в нем некоторых линий (611, 642 и 744  $\text{см}^{-1}$ ) при точном сохранении их спектрального положения, факт, которому мы пока затрудняемся дать удовлетворительное истолкование. Спектры с.к.р. карбанионов дейтерированного антрацена ( $\text{А-d}_{10}$ ) $^-$  отличаются от спектров  $\text{АН}^-$  только смещенными к меньшим значениям колебательными частотами, что находится в полном согласии с ожидавшимися изменениями.

Авторы выражают благодарность И. Я. Качкуровой за любезное предоставление для исследования дейтерированных образцов антрацена.

Поступило  
21 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. В. Александров, Я. С. Бобович и др., Письма ЖЭТФ, т. 18, 305 (1973); Оптика и спектроскопия, т. 35, 264 (1973). <sup>2</sup> N. H. Velthorst, G. J. Hoijtink, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 4529 (1965). <sup>3</sup> I. Targ, A. C. Albrecht, In: Raman Spectroscopy, v. 2, N.Y., 1970, p. 33. <sup>4</sup> Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М., 1969. <sup>5</sup> K. K. Innes, J. D. Simmons, S. G. Tilford, J. Mol. Spectr., v. 11, 257 (1963). <sup>6</sup> P. C. Li, J. P. Devlin, H. A. Pohl, J. Chem. Phys., v. 76, 1026 (1972). <sup>7</sup> C. Takahashi, S. Maeda, Chem. Phys. Lett., v. 22, 364 (1973).