

Я. М. КИМЕЛЬФЕЛЬД, А. Б. МОСТОВОЙ, Л. М. МОСТОВАЯ

О ПЕРЕНОСЕ ЗАРЯДА В КОМПЛЕКСАХ ОЛЕФИНОВ С ГАЛОГЕНАМИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 19 II 1975)

Дискуссия (^{1, 2}) относительно природы взаимодействия в донорно-акцепторных комплексах привела к выводу о том, что в $n-\sigma$ (амины — галогены) и $n-\nu$ (амины — галогениды металлов) комплексах основной вклад в стабильность делают силы переноса заряда (п.з.), в то время как в более слабых $\pi-\pi$ (системы с π -электронами) и $\pi-\sigma$ -комплексах преобладающую роль играют силы электростатического взаимодействия. В то же время надежные экспериментальные данные, позволяющие судить о степени п.з. в $\pi-\sigma$ -комплексах, получены до сих пор практически только для комплексов бензола и его производных.

Применение низкотемпературной методики открыло возможность исследования колебательных спектров комплексов олефинов с галогенами (X_2). Так, в работах (³⁻⁵) исследованы и.-к. спектры и спектры к.р. комплексов олефинов с Br_2 и Cl_2 . Исследование и.-к. спектров ряда комплексов олефинов с Cl_2 обнаружило большие сдвиги частоты колебания $Cl-Cl$ (⁴), однако не для всех комплексов это колебание проявилось в спектре. Данные о частоте колебаний $Br-Br$ в комплексах олефинов с Br_2 вообще отсутствовали в литературе.

В настоящей работе исследованы спектры к.р. комплексов ряда олефинов и бензола с Cl_2 и Br_2 с целью получения информации об изменении частот и интенсивностей полос галогенов при комплексообразовании с π -донорами.

Комплексы были получены одновременным напылением компонентов на подложку оптического криостата, охлаждаемую жидким азотом. Подробно методика получения комплексов описана в работе (⁶). Спектры возбуждались He—Ne лазером ЛГ-38 ($\lambda=6328 \text{ \AA}$, $W=40 \text{ мВт}$) и регистрировались с помощью спектрометра ДФС-32. Точность измерения частот составляла $\pm 3 \text{ см}^{-1}$.

При измерении интенсивности полос X_2 в качестве внутреннего стандарта использовалась SF_6 . Соотношение площадей под контурами полос X_2 и 772 см^{-1} SF_6 в спектре твердой смеси SF_6-X_2 было пропорционально составу газовой смеси при изменении соотношения компонентов от 10:1 до 1:1 с точностью $\sim 20\%$. Изменение интенсивности полосы X_2 при комплексообразовании после введения в криостат из одного ввода донора, а из другого — смеси SF_6-X_2 определялось измерением площадей под контурами полос свободного и комплексносвязанного X_2 относительно полосы 772 см^{-1} SF_6 . Для комплексов Cl_2 учитывался также вклад полосы 522 см^{-1} SF_6 в интенсивность полосы свободного Cl_2 .

Полученные в настоящей работе частоты полосы Cl_2 и валентного колебания $C=C$ -связей доноров в комплексах олефинов с Cl_2 (табл. 1) в основном совпадают с полученными в работе (⁴) частотами и.-к. спектров. Вместе с тем интенсивная в спектре к.р. полоса $Cl-Cl$ в комплексах Cl_2 с этиленом и пропиленом проявляется при частотах примерно на 15 см^{-1} меньших, чем соответствующая полоса в и.-к. спектре. Наряду с полосой 480 см^{-1} , зарегистрированной также в и.-к. спектре, в спектре к.р. комплекса триметилэтилена с Cl_2 мы наблюдали более интенсивную полосу

450 см⁻¹, которую теперь относим к колебанию Cl—Cl в этом комплексе. В и.-к. спектрах комплексов Cl₂ с циклогексеном и тетраметилэтиленом наблюдались полосы валентного колебания C=C-связи, сдвинутые в сторону меньших частот по сравнению с соответствующими величинами для свободных олефинов; полосы связи Cl—Cl не проявились. В спектрах к.р. наряду с теми же частотами комплексносвязанных циклогексена и тетраметилэтилена мы наблюдали интенсивные полосы Cl₂ — 464 и 435 см⁻¹, соответственно. В настоящей работе впервые (за исключением комплекса

Таблица 1

Параметры комплексов олефинов с хлором и бромом

Донор	ν_{Cl-Cl} , см ⁻¹	$\nu_{C=C}$, см ⁻¹	ν_{C-Cl} , см ⁻¹	$\nu_{C-Cl}^{компл} - \nu_{C-Cl}^{своб}$	$b^2 + abS_{01}$	a	b	a/b	$\nu_{C=C}^{компл}$, см ⁻¹
Хлор									
Бензол	9,25	—	517	0,0444	0,104	0,918	0,279	3,29	—
Этилен	10,52	1619	503	0,0702	0,164	0,871	0,363	2,40	1601
Пропилен	9,73	1642	488	0,0979	0,228	0,822	0,438	1,88	1625
Циклогексен	8,94	1655	464	0,1420	0,332	0,730	0,540	1,35	1626
Триметилэтилен	8,67	1680	450	0,1680	0,392	0,725 *	0,448 *	1,62 *	{1640—
Тетраметилэтилен	8,30	1673	435	0,1960	0,457	0,673	0,593	1,13	1660}
						0,676 *	0,505 *	1,34 *	{1630—
						0,601	0,546 *	0,93	1660}
Бром									
Бензол	9,25	—	291	0,0722	0,180	0,885	0,383	2,31	—
Этилен	10,52	1619	281	0,0993	0,248	0,845	0,458	1,84	1592
Пропилен	9,73	1642	270	0,1350	0,338	0,792	0,543	1,46	1614, 1623
Циклогексен	8,94	1655	265	0,1510	0,378	0,761	0,578	1,32	1605, 1626
Триметилэтилен	8,67	1680	257	0,1760	0,440	0,696 *	0,491 *	1,42 *	—
Тетраметилэтилен	8,30	1673	—	—	—	0,712	0,629	1,13	1652
						0,647 *	0,546 *	1,18 *	—

* Для $S_{01}=0,4$.

Br₂ — циклогексен, исследованного ранее (3)) получены частоты колебания Br—Br в комплексах Br₂ с вышеперечисленными олефинами (табл. 1). Комплекс Br₂ с тетраметилэтиленом нам зарегистрировать не удалось. Возможно, он не образуется в твердом состоянии из-за стерических препятствий. По относительному сдвигу частоты колебания X—X согласно процедуре, изложенной в (6), можно оценить степень п.з. $F=b^2+abS_{01}$ по уравнению

$$b^2+abS_{01}=\frac{2K_{x-x}^0}{(K_{x-x}^0-K_{x-x}')} \cdot \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right),$$

где K'_{x-x} — силовой коэффициент в дативной структуре, равный $1/5 K^0_{Br-Br}$ и $1/7 K^0_{Cl-Cl}$ (7). При расчете коэффициентов a и b волновой функции основного состояния комплекса с учетом условия нормировки этой функции мы пользовались значением 0,1 для интеграла перекрывания S_{01} , принятым (6) для комплексов J₂ с ароматическими соединениями, которые обнаруживают как малые величины ΔH и $\Delta\mu$, так и очень малые сдвиги частот. Наблюдаемые нами сдвиги частот X₂ при комплексообразовании с олефинами

примерно такие же, как и в комплексах с аминами ⁽⁸⁾, по-видимому, позволяют приписать существенно большее значение для S_{01} , например, 0,4 (как у комплексов X_2 с аминами ⁽⁶⁾). Это должно привести к несколько меньшим величинам коэффициента b (табл. 1).

Как видно из данных табл. 1, замещение атомов водорода этилена на метильную группу приводит к резкому сдвигу полосы $X-X$ в сторону меньших частот. Если принять, что сдвиг частоты $X-X$ в исследованных комплексах определяется переносом заря-

да, то должна наблюдаться линейная зависимость a/b от потенциала ионизации донора (I_D) ⁽⁹⁾. Такая зависимость действительно имеет место (рис. 1). Не исключено также, что по мере алкильного замещения этилена должно увеличиваться электростатическое взаимодействие донора с X_2 . Однако Ханна ⁽⁴⁾ показал, что значения энергии электростатического взаимодействия бензола и *n*-ксилола с Cl_2 близки, т. е. электростатический вклад, обусловленный метильным замещением, не должен определять наблюдаемое сильное понижение частоты колебания $X-X$.

Действительно, понижение частоты X_2 в комплексах с олефинами примерно такое же, как и в комплексах с аминами ⁽⁸⁾, а для последних, как признается в настоящее время ⁽²⁾, превалирующую роль играют силы переноса заряда. Таким образом, сильный сдвиг полосы X_2 в сторону

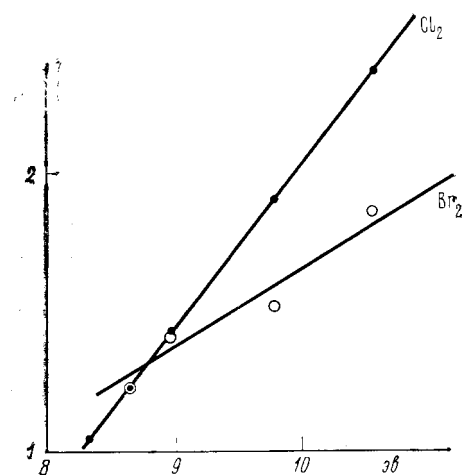


Рис. 1. Зависимость отношения коэффициентов a/b от потенциала ионизации донора для молекулярных комплексов олефинов с Cl_2 и Br_2

меньших частот в комплексах с алкилзамещенными этилена, по-видимому, указывает на существенный перенос заряда в этих системах.

В отличие от комплексов X_2 с аминами, где относительный сдвиг частоты Cl_2 существенно меньше, чем Br_2 , в комплексах олефинов относительные сдвиги полос Cl_2 и Br_2 для одного и того же донора очень близки. По-видимому, для комплексов олефинов не характерен обратный перенос заряда ⁽⁸⁾, и относительный сдвиг полосы X_2 для одного донора должен определяться сродством к электрону акцептора, а оно, согласно последним данным ⁽¹⁰⁾, примерно одинаково для Cl_2 и Br_2 .

Полученные значения b , a и F (табл. 1) носят сугубо ориентировочный характер, так как для комплексов со значительным переносом заряда вряд ли вполне применима оценка на основе двухатомной модели для комплексно-связанного X_2 . Однако мы в настоящее время лишены возможности использования более точных моделей, так как нам не удалось зарегистрировать полосу межмолекулярной связи олефин — X_2 .

Отметим, что полосы переноса заряда наблюдались для комплексов олефинов с X_2 в растворах ⁽¹¹⁾, в матрице азота ⁽⁵⁾ и в твердом состоянии ⁽¹²⁾. Представляет интерес проведение систематического исследования зависимости положения полос переноса заряда в этих комплексах от потенциала ионизации олефина для оценки параметров комплексов в электронно-возбужденном состоянии.

Несмотря на более высокий потенциал ионизации этилена по сравнению с бензолом, в комплексах последнего ⁽¹³⁾ наблюдается меньший сдвиг полосы X_2 . Возможной причиной этого эффекта может быть либо различная конфигурация π -электронного облака доноров, обеспечивающая различное перекрывание при комплексообразовании, либо различное электростатиче-

ское взаимодействие с X_2 . Судя по экспериментальным данным (¹⁴, ¹⁵), в ряду комплексов X_2 с бензолом, толуолом и ксилолом не наблюдается резкого снижения частоты X_2 , в полном соответствии с концепцией о преимущественной роли электростатического взаимодействия в комплексах бензола и его производных с X_2 (¹). Новые данные о комплексах полизамещенных бензолов с X_2 , по-видимому, могут дать ответ на вопрос о природе взаимодействия.

Применив методику внутреннего стандарта, мы смогли зарегистрировать изменение интенсивности полос X_2 при комплексообразовании: в комплексах с пропиленом и циклогексеном интенсивность полосы Cl_2 увеличилась в ~ 10 раз, а Br_2 в ~ 5 раз, в комплексах с этиленом интенсивность полосы Cl_2 увеличилась в ~ 6 раз, а Br_2 ~ 3 раза, в комплексах с бензолом в ~ 3 и ~ 2 раза, соответственно. Использование вместо олефина циклогексана не приводило к изменению интенсивности полос X_2 относительно SF_6 .

Наблюдаемое увеличение интенсивности полос X_2 , по-видимому, объясняется изменением состояния X_2 в комплексе, хотя нельзя полностью исключить резонансные эффекты, обусловленные сдвигом полос поглощения в видимой области при комплексообразовании (¹²).

Увеличение интенсивности полосы X_2 в спектре к.р. согласуется с представлениями, развитыми для комплексов переноса заряда, согласно которым перенос электрона на антисвязывающую орбиталь галогена приводит к разрыхлению связи $X-X$ и некоторому увеличению межатомного расстояния, что, в свою очередь, вызывает как увеличение поляризуемости связи $X-X$, так и производной поляризуемости по нормальной координате. Увеличение интенсивности полосы X_2 для ряда олефинов пропорционально понижению ее частоты при комплексообразовании. Естественно, что при интерпретации изменения интенсивности также следует учитывать образование межмолекулярной связи, т. е. изменение формы колебаний X_2 при образовании комплекса.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР
Академгородок Московской обл.

Поступило
12 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. W. Hanna, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 285 (1968); M. W. Hanna, D. E. Williams, *ibid.*, v. 90, 5353 (1968); J. L. Lippert, M. W. Hanna, P. J. Trotter, *ibid.*, v. 91, 4035 (1969).
² R. S. Mulliken, W. B. Person, *ibid.*, v. 91, 3409 (1969). ³ Я. М. Кумельфельд, А. Б. Мостовой и др., Теоретич. и эксп. хим., т. 10, 408 (1974). ⁴ Я. М. Кумельфельд, Э. В. Лумер, А. П. Шведчиков, ДАН, т. 214, 142 (1974). ⁵ L. Fredin, B. Melander, J. Mol. Structure, v. 16, 205 (1973). ⁶ R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular Complexes, N. Y., 1969. ⁷ W. B. Person, J. Chem. Phys., v. 38, 109 (1963). ⁸ Я. М. Кумельфельд, А. Б. Мостовой, Л. М. Мостовая, ЖФХ, т. 49, 284 (1975). ⁹ H. Ratajczak, Z. Mielke, W. J. Orville-Thomas, J. Mol. Structure, v. 14, 165 (1972). ¹⁰ Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, М., 1974. ¹¹ J. E. Dubois, F. Garnier, Spectrochim. acta, v. 23A, 2279 (1967). ¹² Г. Б. Сергеев, Сб.: Современные проблемы физической химии, т. 4, МГУ, стр. 20. ¹³ J.-P. Viennot, G. G. Dumas, C. R., v. 271B, 328 (1970). ¹⁴ Ю. Г. Бородько, Я. К. Сыркин, ЖСХ, т. 2, 480 (1961). ¹⁵ P. Klaboe, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 3667 (1967).