

РЕЗОНАНСНЫЕ СПЕКТРЫ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (РСКР) АНИОН-РАДИКАЛОВ И ДИАНИОНОВ В РАСТВОРЕ

И. В. Александров, Я. С. Бобович, В. Г. Маслов,

А. Н. Сидоров

Исследованы резонансные спектры СКР молекулярных анионов. Установлены и интерпретированы систематическое смещение спектральных линий по сравнению с нейтральными молекулами и активизация некоторых антисимметричных колебаний. Отмечается перспективность таких исследований в связи с разными проблемами молекулярной спектроскопии.

Существует весьма обширный класс соединений – молекулярные ионы, в частности анион-радикалы (АР) и дианионы (ДА), которые в качестве промежуточных короткоживущих образований определяют многие химические процессы. Нам удалось впервые реализовать условия получения спектров РСКР в таких системах. Цель настоящей заметки заключается в том, чтобы на конкретных примерах показать, что принципиально нового для спектроскопии в целом могут дать эти эксперименты.

Исследованные нами АР и ДА антрацена, дифенила, терфенила, дифенилбутадиена, перилена и бензофенона были получены по известной методике путем приведения тетрагидрофурановых растворов этих соединений ($C = 10^{-3} - 10^{-4} M$) в контакт с металлическим натрием при $20^\circ C$ [1]. Идентификация ионов, процесс их получения, а также их стабильность в ходе эксперимента контролировались по характерным электронным спектрам поглощения [1, 2]. Спектры РСКР возбуждались излучением гелий-неонового лазера ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Спектральный прибор – двойной монохроматор фирмы "Кодерг". Спектры исследованных молекулярных ионов, а также исходных, нейтральных молекул в схематическом виде изображены на рисунке.

Согласно представлениям квантовой химии, добавочные электроны в АР и ДА заполняют разрыхляющие орбитали молекулы. Это неизбежно должно привести к изменению упругих постоянных связей, и в частности к уменьшению упругих постоянных кратных связей. Соответственно этому должны сместиться и частоты в колебательных спектрах.

Анализ полученных данных действительно показывает, что присоединение одного электрона к исходной молекуле (образование АР) сопровождается столь существенными изменениями спектра РСКР, что в отдельных случаях становится трудным сопоставление частот колебаний иона и нейтральной молекулы без предварительных теоретических расчетов. Тем не менее обнаруживается общая тенденция снижения частот большинства колебаний при переходе "нейтральная молекула → АР".

Присоединение второго электрона – образование дианиона – влечет за собой дальнейшие спектральные изменения, которые иногда не

менее значительны, чем в АР (по отношению к нейтральной молекуле). Примером является бензофенон и его ионы. В случае АР и ДА терфенила наблюдаются практически идентичные спектры РСКР, несмотря на существенную разницу их электронных спектров поглощения. Большое сходство обнаруживают также спектры РСКР обоих анионов дифенилбутадиена. Следовательно, присоединение к молекуле второго электрона может не оказывать ощутимого влияния на ее химические связи. В терминах квантовой химии это означает, что второй электрон занял несвязывающую орбиталь.

Изменения в спектрах РСКР бензофенона при образовании его АР и ДА могут быть объяснены, если учесть локализацию добавочных электронов. Значительный вклад в формирование низшей свободной орбитали этих молекул вносит группа $C = O$ [3]. Поэтому естественно предположить, что первый электрон локализуется именно на ней, вследствие чего уменьшается порядок связи между атомами углерода и кислорода. Это влечет за собой исчезновение линии, свойственной колебаниям карбонильной группы, или сильное смещение ее частоты, а также некоторые изменения спектра скелетных колебаний колец. Второй электрон, вероятно, влияет на кольца уже не косвенным образом, а прямо, что приводит к еще более глубоким изменениям всего спектра в целом.

Как видно из рисунка, в спектрах молекулярных ионов наряду с колебаниями, которым можно найти аналоги в спектре соответствующих нейтральных молекул, иногда возбуждаются некие новые колебания. Например, для АР бензофенона характерны две "лишние" линии в области $\sim 1400 - 1480 \text{ см}^{-1}$, для ДА — одна в области $1240 - 1324 \text{ см}^{-1}$ и т. д. Поскольку принято считать, что симметрия ядерной конфигурации при образовании молекулярного иона не нарушается, для объяснения этих явлений приходится апеллировать к резонансной специфике возбуждения спектров СКР.

Общие соображения [4], детальная теория РСКР [5], а также обширный экспериментальный материал показывают, что резонансные условия возбуждения спектров радикально изменяют правила отбора. Вообще говоря, в РСКР должны быть особенно интенсивными полносимметричные колебания [4] (так же, как и в прямых дипольных переходах). Установлено, однако, что взаимодействие ("смешение") близко расположенных электронных состояний, вызванное некоторыми антисимметричными колебаниями, может способствовать резкой активизации последних в СКР по мере приближения частоты возбуждающего света к полосам поглощения этих электронных состояний [5]. Справедливость теоретических предпосылок и выводов, вытекающих из них, недавно получили прямое подтверждение [6].

Хорошей иллюстрацией применимости этих представлений к нашей проблеме может служить поведение линий в области около 600 см^{-1} , связанных с антисимметричными колебаниями. Будучи весьма слабыми для нейтральных молекул терфенила и дифенилбутадиена (618 и 613 см^{-1} соответственно), они смешаются к меньшим частотам и резко усиливаются в спектрах анионов. По литературным данным очень слабая линия близкой частоты должна быть в спектре антрацена. Нам, однако, не удалось ее обнаружить ни для растворенного, ни для кристаллического вещества. Но в спектре его анионов в этой области зарегистри-

рованы линии средней и большой интенсивности. Такова же иногда картина, наблюдаемая в случае линий около 1160 см^{-1} . Всем названным выше анионам свойственна сложная структура полос поглощения, внутри или вблизи которых возбуждается рассеяние. Этим самым, вероятно, и создаются благоприятные условия для "смещения" тесно группирующихся электронных состояний.

Из всего изложенного вытекает, что молекулярные ионы, подобно изотопически замещенным соединениям, могут быть широко использованы для интерпретации колебательных спектров. Это направление кажется особенно перспективным потому, что изучению с помощью РСКР, по-видимому, легко доступно множество соединений этого класса. С другой стороны, их спектры РСКР дают уникальную информацию и об особенностях возбужденных электронных состояний, как мы пытались показать в настоящей статье. Такие эксперименты также могут быть распространены на молекулы в триплетном состоянии, что представляет собой важную самостоятельную задачу.

Государственный
оптический институт
им. С.И.Вавилова

Поступила в редакцию
13 февраля 1973 г.

Литература

- [1] E. De Boer Adv. in Organometallic, Chem. 2, N.Y. Acad. Press. 1964. Ed. by F. G. A. Stone, R. West, p. 115.
- [2] С.Н.Рао, В.Калианараман, М.В.Джордж. Успехи химии, 41, 940.1972.
- [3] С.П.Солодовников, А.И.Прокофьев. Успехи химии, 39, 1276, 1970.
- [4] И.Брандмюллер, Г.Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М., Мир, 1964.
- [5] A. C. Albrecht. I. Chem. Phys., 33, 156, 1960; 34, 1476, 1961.
- [6] M. Ito, I. Suzuka. Y. Udagawa, N. Mikami, K. Kaya. Chem. Phys. Lett., 16, 211, 1972.