Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ш. Ш. РАСКИН

О СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТРЕХХЛОРИСТУЮ СУРЬМУ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 IX 1954)

Исследование молекулярных соединений представляет интерес для теории каталитических процессов (1). Мы попытались применить методику комбинационного рассеяния света к некоторым проблемам гомогенного катализа. В качестве одного из объектов исследования мы выбрали системы $SbCl_3$ с некоторыми соединениями, преимущественно производными бензола. Как известно, $SbCl_3$, как и другие хлориды, например $AlCl_3$, являются катализаторами.

Системы с $SbCl_3$ были тщательно изучены Б. Н. Меншуткиным (2) методом термического анализа, причем было доказано существование молекулярных соединений определенного стехиометрического состава. Им же количественно изучалась каталитическая активность $SbCl_3$ при синтезе ароматических кетонов.

Исследование спектров комбинационного рассеяния молекулярных соединений, в частности с $SbCl_3$, представляет как уже отмечалось в литературе (3), ряд трудностей. Большинство молекулярных соединений окрашено (галохромия); немногие бесцветные соединения в результате фотохимических процессов при получении часто быстро окрашиваются. Почти всегда имеет место значительная флуоресценция. Кроме того, в ряде случаев наблюдается выпадение металла в коллоидальном состоянии (Ag, Sb) при воздействии света в ходе работы. Поэтому получение полноценных спектрограмм требует дополнительной методической работы. Однако уже в процессе разработки методики нами были получены спектрограммы некоторых молекулярных соединений удовлетворительного качества.

Был исследован ряд систем, в частности: $AgClO_4$ — толуол; H_2SO_4 — фенол; H_2SO_4 — *n*-крезол; $SbCl_3$ — фенол; $SbCl_3$ — бензол; $SbCl_3$ — ацетофенон; $SbCl_3$ — H_2O и $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

В настоящей заметке приводятся лишь предварительные данные изучения систем с $SbCl_3$*, причем системы изучались в виде соединений состава $2SbCl_3 \cdot C_6H_6$ и $2SbCl_3 \cdot C_6H_5OH$. Соединение $SbCl_3$ — ацетофенон изучалось в растворе ацетофенона. Система $SbCl_3 \cdot H_2O$ изучалась при количествах воды, не превышавших 3—4 вес.% во избежание разложения.

Нами установлено, что частоты спектра $SbCl_3$ в этих системах заметно меняются. Как известно, в спектре частот $SbCl_3$ наблюдаются 4 линии, лежащие в области от 130 до 360 $см^{-1}$. Различия в значениях соответствующих частот $SbCl_3$ в изучавшихся системах достигают

* Полученные нами и Е. В. Першиной результаты при изучении систем: серная кислота + фенол и серная кислота + *n*-крезол см. (6).

20 $см^{-1}$, максимальное отклонение наблюдалось у линии с наименьшей частотой (см. табл. 1).

Таблица 1

Частоты Δν (в $см^{-1}$) $SbCl_3$ в различных системах

$SbCl_3$ [4]	$2SbCl_3 \cdot C_6H_6$ (раствор)	$2SbCl_3 \cdot C_6H_5OH$	$SbCl_3 \cdot C_6H_5COCH_3$ (раствор)	$SbCl_3$—H_2O
134	131	125—140	154	120—145
164	161	155—170	171	150—160
320	343	305—345	320	305—345
360	375	355—375	357	350—370

Представляет интерес и то обстоятельство, что в случае соединения $2SbCl_3 \cdot C_6H_6OH$ наблюдается сильное уширение линии спектра $SbCl_3$. Это же явление имеет место и в спектре системы $SbCl_3$— H_2O. Частоты спектров в этих системах представляются полосами, ширина которых варьирует от 15 до 40 $см^{-1}$.

Здесь следует упомянуть, что обычно внутримолекулярные частоты мало зависят от междумолекулярного взаимодействия, за исключением таких частот, как OH, NH, C = O и т. д. Таким образом, спектр колебаний молекулы $SbCl_3$ является примером, где в результате присоединения катализирующего агента к молекуле, частоты заметно изменяются (величина максимального изменения частот спектра $SbCl_3$ в изученных системах достигает 17%). Этот факт, как нам кажется, представляет интерес дла выяснения природы промежуточных комплексов при гомогенном катализе.

Отметим еще, что в системе $2SbCl_3 \cdot C_6H_5OH$ в области частот OH нами обнаружена пока только одна линия с частотой 3540 $см^{-1}$ (ширина ее несколько менее ширины линии CH фенола), в то время как в спектре чистого фенола как в жидком, так и в кристаллическом состояниях наблюдается широкая полоса водородной связи протяженностью примерно в 300 $см^{-1}$, лежащая в области 3200—3600 $см^{-1}$. На стадии предварительного изучения спектра этой системы нам кажется вероятным, что этот факт говорит о том, что силы между молекулами $SbCl_3$ и фенола больше сил водородной связи в феноле.

В случае системы $SbCl_3$— ацетофенон наблюдалось уменьшение частоты C = O с 1684 до 1660 $см^{-1}$, уширение этой линии и, возможно, уменьшение ее интенсивности*.

Эти исследования сейчас продолжаются на базе более тонкой методики, что даст возможность уточнить полученные результаты и значительно их дополнить.

Автор выражает искреннюю признательность А. Н. Теренину за постоянный интерес к нашим исследованиям, а также Н. В. Руденко за помощь в работе.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
15 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Теренин, Вестн. ЛГУ, № 11, сер. матем., физ., хим., в. 4, 143 (1953). [2] Б. Н. Меншуткин, О влиянии заместителей на некоторые реакции бензола и его замещенных производных, 1912. [3] М. С. Ашкинази, Н. В. Курносова, В. С. Финкельштейн, ЖФХ, **7**, 438 (1936). [4] К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, 1952. [5] G. Briegleb, W. Lauppe, Zs. phys. Chem., **35**, 42 (1937). [6] Ш. Ш. Раскин, Е. В. Першина, ДАН, **100**, № 1 (1955).

* Спектроскопическое изучение некоторых систем с $SbCl_3$ проводилось ранее [3]. Из изученных нами систем ранее исследовалось только $2SbCl_3 \cdot C_6H_6$.