ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIV, № 5, 1981

УДК 543.24+541.49+547.402

ИК СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРОВ МЕДИ С ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Т. С. КУРТИКЯН и С. Г. КАЗАРЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 19 III 1981

Исследовано взаимодействие паров меди с двуокисью углерода при низких температурах (80°К). ИК спектральным методом показано, что молекула двуокиси углерода координируется нульвалентной медью. Исходя из анализа ИК спектров можно отдать предпочтение π-координированной структуре образуемого комплекса.

Рис. 1, библ. ссылок 15.

Активация двуокиси углерода в настоящее время представляет одну из наиболее важных проблем химии. Перспективно получение многих органических соединений на основе CO_2, среди которых важное значение имеют каталитические синтезы с участием CO_2 и комплексов переходных металлов [1, 2].

Изучение механизма таких реакций тесно связано с вопросом о способе координирования CO_2 атомами переходных металлов. В относительно небольшом числе известных комплексов переходных металлов, содержащих в качестве одного из лигандов CO_2, за неименпем рентгеноструктурных данных способ координации CO_2 определяется в основном на основании ИК спектров [1], интерпретация которых усложнена из-за наличия других лигандов.

В известных устойчивых комплексах координация CO_2 облегчена за счет стабилизирующей роли связанных с металлом лигандов типа трифенилфосфина. В то же самое время имеются теоретические расчеты стабильностей различных моделей комплексов CO_2 с атомами металлов, в том числе и с Cu [3—5], которые указывают на возможность координации CO_2 и в отсутствие посторонних лигандов.

Поэтому интересно было исследовать непосредственное взаимодействие паров металла с CO_2, используя метод матричной изоляции, успехи которого в изучении взаимодействия металлов с небольшими молекулами хорошо известны [6].

В данной работе методом ИК спектроскопии исследовано взаимодействие паров Cu с CO_2. В литературе мы не встречали описания такой

системы. Озин с сотр., изучая взаимодействие паров Ag с CO_2 при 10—25°К, пришли к выводу об образовании слабосвязанного комплекса $AgCO_2$ [7]. С использованием техники низкотемпературного синтеза исследовано взаимодействие паров Ni с CO_2 и обнаружена следующая реакция:

$$Ni + CO_2 \longrightarrow NiO + CO + Ni(CO)_4$$

Система не была исследована спектральными методами и координации Ni с CO_2 не было обнаружено [8].

Экспериментальная часть

Образцы получали при совместном осаждении CO_2 и паров меди на охлаждаемую жидким азотом подложку из KBr в вакуумном стеклянном криостате, давление в котором поддерживали откачкой при 10^{-5} *тор*. Скорость подачи CO_2 из резервуара регулировалась при помощи игольчатого вентиля и контролировалась вакуумной термопарной лампой. Предварительно осажденную электролитически медь испаряли с поверхности резистивно-нагреваемой вольфрамовой спирали. Для контроля процесса испарения металла был применен резистивный датчик. На вольфрамовые вводы, введенные в испаритель, была припаяна стеклянная пластинка, а ее поверхность, направленная в сторону спирали, тщательно отшлифована совместно с выходами вводов. На этой подложке при испарении образовывался тонкий слой меди, сопротивление которого измеряли по мостовой схеме. Количество осажденной на подложку меди оценивали взвешиванием вольфрамовой спирали до и после испарения с учетом апертуры испарителя. Общее количество осажденного CO_2 контролировалось по изменению давления в резервуаре. ИК спектры измеряли на спектрофотометре UR-20 в области 400—3800 $см^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

ИК спектр поглощения осажденной на подложку (T=80°K) CO_2 в области антисимметричных валентных колебаний ν_3 представлен на рис. а. Частоты полос поглощения твердой CO_2, представляющие собой полосы изотопных молекул в их естественном содержании, а также комбинации решеточных мод с ν_3 совпадают с таковыми работ [9, 10].

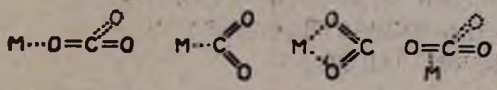
На рис. б приведен спектр соконденсата Cu с CO_2 в соотношении $\sim 1 : 200$. Спектры приведены лишь в области ν_3, поскольку в остальных областях спектра по сравнению с рис.а новых полос не наблюдалось. Как это видно из рис.б, соконденсация паров Cu и CO_2 приводит к появлению в ИК спектре новой полосы поглощения при 2090 $см^{-1}$, свидетельствующей о взаимодействии Cu с CO_2:

Все полосы карбонильных комплексов меди $Cu(CO)_n$ (n=1,2,3) и $Cu_2(CO)_6$ лежат ниже 2010 $см^{-1}$ [11], что исключает возможность реакций, описанных в [8]. Таким образом, полученные данные дают ос-

нование предположить образование комплекса CO_2 с атомами меди, хотя полностью нельзя исключить возможности образования и биядерного комплекса.

При осторожном повышении температуры до 200°К удалось практически полностью откачать избыток лиганда и выделить спектр комплекса в более чистом виде. При этом из-за частичного отлипания слоя комплекса несколько уменьшилась и интенсивность полосы при 2090 $см^{-1}$, но в более чистом спектре удалось обнаружить и новую слабую полосу при 745 $см^{-1}$, которая может быть отнесена к деформационному колебанию ν_2 координированного CO_2.

Для комплекса меди с CO_2 могут быть предложены четыре основных типа структур [5].



I II III IV

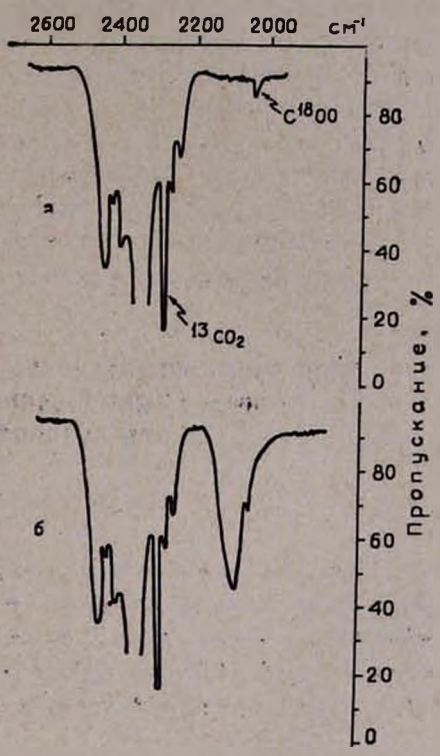


Рис. а. ИК спектр твердой CO_2 при $T = 80°К$ в области колебания ν_3; б. спектр соконденсата $Cu : CO_2 \simeq \simeq 1 : 200$ при 80°К.

Образование комплекса со структурой типа I, исходя из наших данных, кажется маловероятным по следующим причинам. Отсутствие полос поглощения в области 1000—1600 $см^{-1}$ говорит о том, что если при координации молекула CO_2 и изгибается, то весьма незначительно. В противном случае должно было бы стать ИК активным симметричное валентное колебание ν_1, лежащее в этой области. С другой стороны, если при координации по типу I молекула CO_2 существенно не изгибается, то из-за действия кинематических факторов скорее надо было ожидать повышения частоты ν_3 координированного лиганда. Это наблюдается во всех случаях линейной координации [12, 13], когда обратная подача электронов металла на разрыхляющие орбитали лиганда незначительна. Металлы же первой группы обычно принимают слабое участие в дативной компоненте связывания, что показано на примере изонитрильных комплексов нульвалентных меди и серебра [14].

Полоса поглощения при 2090 $см^{-1}$ не может быть приписана и колебанию комплекса со структурами II и III из-за отсутствия в спектре полосы симметричного валентного колебания ν_1.

Таким образом, полученные данные говорят в пользу структуры π-комплекса типа IV, возможно и с небольшим изгибом молекулы CO_2. Предлагаемый способ координации не вступает в противоречие с теоретически рассчитанными [5].

В некоторых экспериментах по нагреву соконденсата до комнатной температуры наблюдались новые широкие полосы поглощения при 1430 и 1560 $см^{-1}$. Не исключая возможности их принадлежности к комплексам CO_2 с другим характером координации (полоса 2090 $см^{-1}$ в таких спектрах отсутствует), нам кажется все же более вероятным отнести их к колебаниям ν_1 и ν_3 молекул CO_2, хемосорбированных на агломератах меди. Полосы симметричного и антисимметричного валентных колебаний изогнутой молекулы CO_2, хемосорбированной на Ni, располагаются соответственно при 1410 и 1560 $см^{-1}$ [15].

Авторы выражают глубокую благодарность академику АН Арм. ССР А. Т. Бабаян за внимание и интерес к работе.

ՅԱՇՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ՊՂՆՁԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ԱՇԽԱՔՑՈՒ ԳԱԶԻ ՀԵՏ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ և Ս. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Յածր ջերմաստիճանների պայմաններում (80°K) հետազոտվել է պղնձի գոլորշիների փոխազդեցությունը ածխաքթու գազի հետ՝ իկ սպեկտրոսկոպիական եղանակով ցույց է տրված, որ ածխաքթու գազը կոորդինացիայի մեջ է մտնում գրովալենտ պղնձի հետ՝ իկ սպեկտրի անալիզը նախապատվություն է տալիս ստացված կոմպլեքսի π-կոորդինացված կառուցվածքին։

AN IR STUDY OF LOW-TEMPERATURE INTERACTION OF COPPER VAPOURS WITH CARBON DIOXIDE

T. S. KURTIKIAN and S. G. KAZARIAN

It has been shown by IR spectroscopy that copper vapours interact with carbon dioxide at low temperatures forming a π-coordinated complex.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Л. Лапидус, Ян Юн* Бин, Усп. хим., 50, III (1981).
2. *И. С. Коломников, М. Х. Григорян*, Усп. хим., 47, 603 (1978).
3. *И. С. Коломников, Ю. А. Борисов*, Коорд. хим., 4, 954 (1978).
4. *Ю. А. Борисов, Ю. С. Некрасов, И. С. Коломников, Т. В. Лысяк, Ю. Я. Харитонов*, Коорд. хим., 4, 1512 (1978).
5. *И. С. Коломников, Ю. С. Некрасов, Т. В. Лысяк, Ю. А. Борисов, Ю. Я. Харитонов*, Коорд. хим., 4, 1318 (1978).

6. Криохимия, Под ред. М. Московица и Ж. Озина, Изд. «Мир», М., 1979.
7. *G. Ozin, H. Huber, D. McIntosh*, Inorg. Chem., 17, 1472 (1978).
8. *P. L. Timms*, Adv. Inorg. Radiochem., 14, 121 (1972).
9. *W. Osberg, D. Hornig*, J. Chem. Phys., 20, 1345 (1952).
10. *D. Dows*, Spectrochim. Acta, 13, 308 (1959).
11. *E. Kündig, M. Moskovits, G. Ozin*, Angew. Chem. Inter. Edit, 14, 292 (1975).
12. *T. Brown, M. Kubota*, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4175 (1961).
13. *P. Purcell*, J. Amer. Chem. Soc., 89, 247 (1967).
14. *Т. С. Куртикян, Г. М. Кузьянц, В. Т. Алексанян*, Коорд. хим., 3, 1482 (1977).
15. *Л. Литтл*, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, Изд. «Мир», М., 1969.