

УДК 547.314.2:543.422.4

ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

О. В. НОВОСЕЛОВА, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

В настоящее время актуальной является задача определения структуры соединений по данным об их молекулярных, в частности инфракрасных, спектрах и дополнительной информации, полученной с помощью системы искусственного интеллекта [17]. Можно также исходя из структурной формулы вещества получить его расчетные спектральные кривые, максимально приближенные к экспериментальным. Эти задачи могут быть решены в том случае, если установлена физическая связь между наблюдаемым спектром и строением исследуемого вещества. Строение изучаемой молекулы принято характеризовать набором параметров. В молекулярной спектроскопии параметрами, характеризующими свойства отдельных структурных элементов молекулы, являются силовые постоянные молекул и электрооптические параметры (дипольные моменты связей, производные от дипольных моментов связей по растяжениям последних и изменениям валентных углов).

Нами была сделана попытка определить наборы подобных параметров для ряда молекул типа полиацетиленов, которые можно ввести в библиотеку стандартных фрагментов с целью автоматизации последующих расчетов спектров. К настоящему времени имеется большое число работ, посвященных исследованиям и расчетам колебательных спектров полиацетиленов [7, 14, 20, 25]. Однако эти расчеты выполнены с различными силовыми полями и иногда в различных системах координат. Особо следует отметить недостаточную изученность распределения интенсивностей в спектрах рассматриваемых соединений. Имеются единичные попытки определения совокупности электрооптических параметров, чаще всего в виде линейных комбинаций. Знание же электрооптических параметров отдельных групп необходимо для предварительных расчетов спектров сложных молекул. Анализ полученных результатов [7, 14, 20, 25] позволил выявить некоторые закономерности в силовых и электрооптических полях полиацетиленов и их производных. Поскольку доказано, что силовые и электрооптические параметры [4] органических соединений обладают трансляционными свойствами, если аддитивную группировку переносить без изменения из одной молекулы в другую, мы попытались подобрать единые силовые

и электрооптические постоянные для ряда полиацетиленов. Данный набор затем был проверен на переносимость в ряду родственных соединений.

Все последующие вычисления частот и форм полиацетиленов выполнены в системе естественных колебательных координат с использованием модели валентных сил по методу Ельяшевича—Вильсона [1, 2]. Интенсивность полос поглощения в инфракрасных (ИК) спектрах получена на основе валентно-оптической теории по методу, предложенному Л. А. Грибовым [3, 8]. Согласно этому методу интенсивности полос поглощения вычисляются по формуле, выражающей в явном виде производную от дипольного момента молекулы по нормальной координате через электрооптические параметры и форму колебаний. Известно, что интенсивность полос поглощения A_i определяется производной дипольного момента молекулы $(\partial\mu/\partial Q_i)$ по данной нормальной координате Q , как

$$A_i = \frac{\pi}{3c} \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0^2 \quad (1)$$

С учетом представления полного дипольного момента молекулы

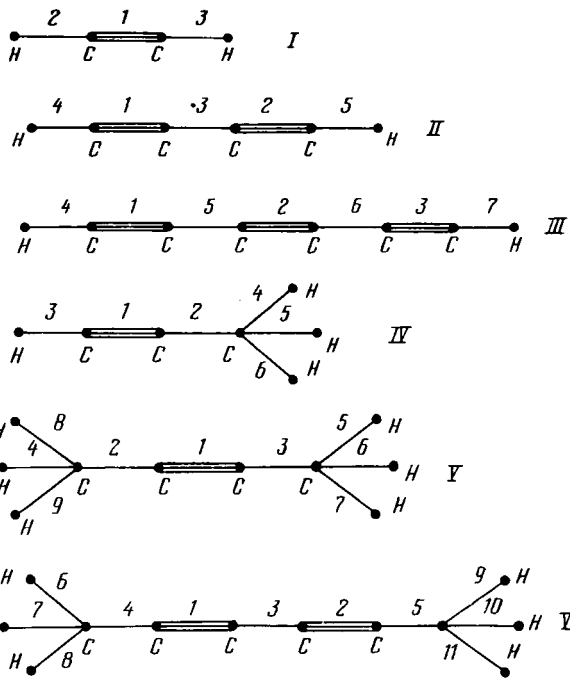
$$\bar{\mu} = \sum_k \bar{\mu}_k e_k \quad (2)$$

и в естественных координатах

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 = \left[\left\{ \rho \left| \frac{\partial \mu}{\partial q} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \gamma} \right| + \left\{ \mu \right\} \left| \frac{\partial \bar{e}}{\partial q} \frac{\partial \bar{e}}{\partial \gamma} \right| \right] \cdot \left\| \gamma \right\|_i N_i \quad (3)$$

(использованы обозначения из [3, 8]).

Расчеты колебательных спектров полиацетиленовых соединений сделаны с помощью комплекса программ В. А. Дементьева [6] на ЭВМ ЕС-1040. Программы позволяют решать задачи для молекул, содержащих до 160 колебательных координат, максимальное число блоков симметрии — 15, максимальный порядок каждого блока — 80 колебательных координат. В ЭВМ вводятся исходные данные — геометрия молекулы в форме структурной формулы с указанием значений длин связей, валентных углов, масс атомов, силовые и электрооптические параметры. В ходе решения ЭВМ



Строение молекул полиацетиленов.

I — ацетилен; II — диацетилен; III — триацетилен; IV — метилацетилен; V — диметилацетилен; VI — диметилдиацетилен.

формирует матрицу B (переход от смещенных атомов к естественным колебательным координатам), матрицу T (кинематических коэффициентов), отыскивает и исключает зависимые координаты, формирует матрицу силовых постоянных U и электрооптических параметров (строка дипольных моментов и матрица их производных по колебательным координатам). На первом этапе комплекс программ позволяет рассчитать частоты, формы колебаний и интенсивности в ИК спектре, т. е. решить прямую спектральную задачу. Затем может быть решена обратная механическая и электрооптическая задача по методу наименьших квадратов [9].

В приводимых расчетах все производные от дипольных моментов связей по естественной координате даны в $D/\text{Å}$, дипольные моменты — в D , значения силовых постоянных — $K_i \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Были исследованы соединения ряда полиацетиленов $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{H}$ от ацетилена ($n=1$) до триацетилена ($n=3$) совместно с соединениями, где атом водорода замещен группой CH_3 , а также дейтерозамещенные. Атомы углерода в молекулах данного ряда лежат на одной прямой. По классификации Е. М. Попова [13], ацетилен и высокомолекулярные полиацетилены относятся к различному типу силовых полей, что обуславливает некоторые расхождения силовых постоянных их связей $\text{C}\equiv\text{C}$ при равенстве длин кратных связей (у ацетилена $K_{\text{C}\equiv\text{C}} = 24,51$, а у диацетилена $K_{\text{C}\equiv\text{C}} = 22,25$ при $r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1,207 \text{ Å}$).

Так, ацетилен относится к несопряженному типу как соединение с изолированными кратными связями, а остальные полиацетилены, начиная с диацетилена, — к силовому полю мезомерного типа. Высокомолеку-

лярные полиацетилены имеют приблизительно такие же длины и порядки кратных и одинарных связей, как и диацетилен [13], и их колебания описываются силовыми постоянными, подобными диацетилену. Кроме того, в цепи полиацетиленов не происходит выравнивания кратных и одинарных связей по мере увеличения ее длины. Для данного типа силового поля характерны большие значения силовых постоянных взаимодействия тройной связи друг с другом ($-1,6$ у диацетилена) и с одинарной смежной, появление взаимодействия связей, не имеющих общего атома. С увеличением числа промежуточных звеньев взаимодействие между кратными связями ослабляется, с ростом n силовые постоянные кратных связей незначительно уменьшаются.

Ацетилен. Молекула ацетилена C_2H_2 (рисунок) линейная, группа симметрии $D_{\infty h}$ [16], колебания по типам симметрии разбиваются следующим образом: $\Gamma = 2\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_g + \Pi_u$. В качестве исходного взято силовое поле из работы [12] с учетом измененного значения длины связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (принято $r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1,207 \text{ Å}$ [28]), оставлено без изменения $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,06 \text{ Å}$ [12]. Значения силовых постоянных ацетилена определены с использованием экспериментальных значений частот C_2HD ($C_{\infty h}$, $\Gamma = 3A + 2E$) и C_2D_2 ($D_{\infty h}$, $\Gamma = 2\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_g + \Pi_u$) путем решения обратной спектральной задачи:

$$K_1 = 24,51^1; K_2 = 9,972; K_{12} = 0,33;$$

¹ Обозначение силовых постоянных, как в работе [4].

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные
и вычисленные значения частот
и производных $(\partial\mu/\partial Q_i)_0$ ацетилена

| Сим-метрия | Эксперимент [12] | | Расчет | |
|-----------------------------------|-------------------------|--|-------------------------|--|
| | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | $(\partial\mu/\partial Q_i)_0, (D/\text{Å})$ | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | $(\partial\mu/\partial Q_i)_0, (D/\text{Å})$ |
| C₂H₂ | | | | |
| Σ_g^+ | 3372,5 | | 3369 | |
| Σ_g^+ | 1973,5 | | 1975 | |
| Σ_u^+ | 3287,0 | 1,32±0,13 | 3298 | 1,32 |
| Π_u | 729,1 | 1,51±0,15 | 724 | 1,51 |
| Π_g | 613,5 | | 605 | |
| C₂D₂ | | | | |
| Σ_g^+ | 2703,8 | | 2696 | |
| Σ_g^+ | 1764,2 | | 1766 | |
| Σ_u^+ | 2427,0 | 0,88±0,09 | 2451 | 0,97 |
| Π_u | 539,1 | 0,94±0,09 | 538 | 1,13 |
| Π_g | 511,2 | | 510 | |
| C₂HD | | | | |
| A | 3335,6 | 0,79±0,08 | 3337 | 0,87 |
| A | 2583,6 | 0,69±0,07 | 2585 | 0,74 |
| A | 1853,8 | 0,13±0,07 | 1857 | 0,16 |
| E | 677,7 | 1,03±0,20 | 672 | 1,22 |
| E | 518,3 | 0,50±0,10 | 518 | 0,53 |

$$H_1^2 = 0,18; I_{12}^3 = 0,125.$$

Исходное электрооптическое поле [12] незначительно изменено в ходе решения обратной электрооптической задачи для C₂H₂,

C₂HD, C₂D₂. В силу симметрии принято $\mu_{C\equiv C} = 0$, кроме того, полагались равными нулю электрооптические параметры взаимодействия связей, не имеющих общего атома. Значения интенсивностей представлены в табл. 1.

Для ацетилен. Молекула диацетилена C₄H₂ (рисунок) линейная, группа симметрии $D_{\infty h}$ [16], колебания по симметрии разбиваются следующим образом:

$$\Gamma = 3\Sigma_g^+ + 3\Sigma_u^+ + 2\Pi_g + 2\Pi_u.$$

Геометрические параметры молекулы [23]:

$$r_{C\equiv C} = 1,207 \text{Å}, r_{C-C} = 1,376 \text{Å}.$$

В качестве исходных были приняты силовые постоянные из работы [14]. При решении обратной спектральной задачи использованы экспериментальные значения частот для C₄H₂ [24] и C₄D₂ [10], определенные при этом значения силовых постоянных:

$$K_1 = 22,25; K_3 = 11,80; K_4 = 9,972; K_{13} = 0,44; K_{14} = 0,29;$$

$$H_1^2 = -1,60; H_1^4 = 0,30; I_{13}^4 = 0,10;$$

$$I_{13}^3 = 0,01.$$

Интенсивности диацетилена для ИК спектра рассчитаны применительно к двум случаям: в первом случае исходные электрооптические параметры взяты из работ [11, 14], во втором — перенесены из ацетилена без изменения. При расчете интенсивностей сделаны следующие допущения: полагались нулю электрооптические коэффициенты взаимодействия связей, не имеющих общего атома; не принимались во внимание постоянные взаимодействия смежных связей C—H и C—C; в силу симметрии C₄H₂ было принято $\mu_{C-C} = 0$ и $\mu_{C\equiv C} = 0$; учитывались вольные моменты связей C—H; было введено согласно [13]

$$\partial\mu_{C\equiv C}/\partial Q_{C\equiv C} \partial\mu_{C-C}/\partial Q_{C-C}. \text{ После решения}$$

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и вычисленные значения частот
и производных $(\partial\mu/\partial Q_i)_0$ диацетилена

| Симметрия | Эксперимент [15,24] | | Расчет | |
|--------------|-------------------------|--|-------------------------|--|
| | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | $(\partial\mu/\partial Q_i)_0, (D/\text{Å})$ | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | $(\partial\mu/\partial Q_i)_0, (D/\text{Å})$ |
| Σ_u^+ | 3329 | 1,29 | 3328 | 1,291 |
| » | 2020 | 0,19 | 2017 | 0,194 |
| Σ_g^+ | 3329 | | 3322 | |
| » | 2184 | | 2184 | |
| » | 874 | | 871 | |
| Π_g | 627 | | 626 | |
| » | 482 | | 484 | |
| Π_u | 630 | 1,50 | 630 | 1,485 |
| » | 221,5 | (0,46)* | 223 | 0,430 |

* Теоретическое значение взято из работы [15].

Экспериментальные и вычисленные значения частот и абсолютных интенсивностей триацетилена

| Симметрия | Эксперимент [20] | | Расчет | |
|--------------|-------------------------|---------|-------------------------|-------------------------------|
| | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | A_i | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | $A_i), (\text{D}/\text{Å})^2$ |
| Σ_g^+ | 3313 | | 3325 | |
| » | 2201 | | 2213 | |
| » | 2019 | | 2027 | |
| » | 625 | | 610 | |
| Σ_u^+ | 3328 | С. | 3325 | 1,718 |
| » | 2125 | Сл. | 2107 | 0,017 |
| » | 1115 | Оч. сл. | 1128 | 0,001 |
| Π_g | 625 | | 619 | |
| » | 491 | | 503 | |
| » | 258 | | 243 | |
| Π_u | 622 | Оч. с. | 619 | 2,205 |
| » | 443 | Сл. | 430 | 0,071 |
| » | 105 | Сл. | 102 | 0,072 |

Примечание. Оценочные значения интенсивностей: с.— сильная, сл.— слабая, оч. сл.— очень слабая, оч. с.— очень сильная.

обратной электрооптической задачи для C_6H_2 во втором случае были получены значения: $\mu_{\text{C}\equiv\text{C}}=1,018\text{D}$, $\partial\mu_{\text{C}\equiv\text{C}}/\partial q_{\text{C}\equiv\text{C}}=0,890\text{D}/\text{Å}$;

$$\partial\mu_{\text{C}\equiv\text{C}}/\partial Q_{\text{C}\equiv\text{C}} = -0,15\text{D}/\text{Å};$$

$$\partial\mu_{\text{C}\equiv\text{C}}/\partial Q'_{\text{C}\equiv\text{C}} = -0,054\text{D}/\text{Å}.$$

Столь небольшие изменения электрооптических параметров дают основание утверждать, что электрооптическое поле ацетилена переносится практически без изменения. Значения интенсивностей приведены в табл. 2. В первом случае наблюдается худшее совпадение интенсивностей в ИК спектре для диацетилена. Подтвердилось предположение, что основной вклад в интенсивность ИК спектров в полиацетилене вносит в основном группа $\equiv\text{CH}$.

Триацетилен. Молекула триацетилена C_6H_2 линейная (рисунок), группа симметрии $D_{\infty h}$ [20], колебания разбиваются по симметрии согласно представлению $\Gamma = 4\Sigma_g^+ + 3\Sigma_u^+ + 3\Pi_g + 3\Pi_u$. Геометрия триацетилена [18]: $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,06\text{Å}$, $r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1,207\text{Å}$, $r_{\text{C}-\text{C}} = 1,365\text{Å}$, $r_{(\text{C}\equiv\text{C})_p} = 1,22\text{Å}$.

Колебательные частоты триацетилена представлены в работе [20]. Силовые постоянные триацетилена перенесены без изменения из силового поля диацетилена. Для лучшего совпадения с экспериментальными значениями дополнительно введены взаимодействия связей, не имеющих общего атома, по сравнению с диацетиленом увеличены взаимодействия смежных кратных и одинарных связей, а также одинарных связей, разделенных двумя атомами углерода. Используются те же электрооптиче-

ские параметры, что и для ацетилена и диацетилена: $\mu_{\text{C}\equiv\text{C}}=1,0\text{D}$; $\partial\mu_{\text{C}\equiv\text{C}}/\partial q_{\text{C}\equiv\text{C}} = 0,89\text{D}/\text{Å}$. Рассчитанные значения частот, интенсивностей приведены в табл. 3. Силовые постоянные триацетилена:

$$K_1 = 21,20; K_2 = 20,40; K_{15} = 0,36;$$

$$H_1^3 = -0,20; H_1^5 = 0,65; H_2^5 = 0,70;$$

$$H_5^6 = 0,80; l_{14}^{15} = 0,12; l_{25}^{26} = 0,10,$$

остальные постоянные, как в молекуле диацетилена.

К сожалению, невозможно точно оценить правильность расчета интенсивностей C_6H_2 из-за отсутствия экспериментальных данных, однако все же можно дать качественную оценку. Так, по табл. 3 можно судить, что характер распределения расчетных интенсивностей соответствует экспериментальному. Таким образом, в ряду полиацетиленов, помимо переносимости силовых постоянных, имеет место переносимость электрооптических параметров, причем основной вклад в интенсивность ИК спектра дает группа $\equiv\text{CH}$.

Метилацетилен. Молекула метилацетилена $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (рисунок) относится к группе симметрии C_{3v} , ее колебания разбиваются по группам следующим образом: $\Gamma = 5A_1 + 5E$. Атомы $-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ расположены на одной прямой. Дейтерозамещенные метилацетилена $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CD}$, $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CD}$ также принадлежат к группе симметрии C_{3v} . Расчет колебательных частот выполнен на основе экспериментальных данных [21, 25] по колебательным спектрам дейтерозамещенных метилацетилена. Используются следующие геометри-

Экспериментальные и вычисленные значения частот
и абсолютных интенсивностей метилацетилена

| Симметрия | Эксперимент [25]* | | Расчет | |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | $A_i (D/\text{Å})^2$ | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | $A_i (D/\text{Å})^2$ |
| CH₃C≡CH | | | | |
| A ₁ | 3334 | 1,151±0,079 | 3330 | 0,786 |
| » | 2930 | 0,384±0,092 | 2924 | 0,517 |
| » | 2142 | 0,136±0,008 | 2137 | 0,106 |
| » | 1380 | 0,038±0,026 | 1383 | 0,017 |
| » | 930 | 0,026±0,013 | 927 | 0,018 |
| E | 2981 | 0,452±0,089 | 2976 | 0,456 |
| » | 1452 | 0,457±0,041 | 1451 | 0,318 |
| » | 1052 | 0,010±0,007 | 1044 | 0,001 |
| » | 633 | 2,230±0,115 | 641 | 2,028 |
| » | 327 | 0,426±0,026 | 314 | 0,506 |
| CD₃C≡CH | | | | |
| A ₁ | 3336 | 1,144±0,061 | 3330 | 0,785 |
| » | 2142 | 0,327±0,018 | 2148 | 0,0005 |
| » | 2110 | 0,327±0,018 | 2105 | 0,363 |
| » | 1115 | 0,005±0,008 | 1117 | 0,0004 |
| » | 830 | 0,010±0,008 | 842 | 0,023 |
| E | 2233 | 0,202±0,018 | 2221 | 0,234 |
| » | 1048 | 0,270±0,023 | 1056 | 0,112 |
| » | 838 | 0,020±0,008 | 856 | 0,003 |
| » | 639 | 2,289±0,135 | 632 | 2,116 |
| » | 303 | 0,347±0,028 | 293 | 0,450 |
| CH₃C≡CD | | | | |
| A ₁ | 2931 | 0,386±0,081 | 2924 | 0,524 |
| » | 2616 | 0,830±0,031 | 2603 | 0,263 |
| A ₁ | 2008 | 0,013±0,013 | 2009 | 0,237 |
| » | 1380 | 0,434±0,036 | 1383 | 0,018 |
| E | 1452 | 0,434±0,036 | 1450 | 0,356 |
| A ₁ | 914 | 0,008±0,008 | 914 | 0,014 |
| E | 2980 | 0,406±0,031 | 2976 | 0,455 |
| » | 1052 | 0,026±0,013 | 1039 | 0,034 |
| » | 498 | 0,947±0,051 | 499 | 0,862 |
| » | 315 | 0,536±0,036 | 308 | 0,567 |
| CD₃C≡CD** | | | | |
| A ₁ | 2616 | | 2603 | |
| » | 2110 | | 2122 | |
| » | 2008 | | 2004 | |
| » | 1110 | | 1115 | |
| » | 820 | | 831 | |
| E | 2233 | | 2221 | |
| » | 1048 | | 1054 | |
| » | 838 | | 844 | |
| » | 492 | | 495 | |
| » | 294 | | 287 | |

* В работе [25] экспериментальные интенсивности B даны в км/моль, здесь значения $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$ переведены в единицы $(D/\text{Å})^2$ с помощью множителя $2,553 \cdot 10^{-2}$.

** Экспериментальные значения частот CD₃C≡CD из работы [21].

Таблица 5

Экспериментальные и вычисленные значения частот и абсолютных интенсивностей диметилацетилена

| Симметрия | Эксперимент [6,26] | | Расчет | |
|-----------|----------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | $A_i, (\text{D}/\text{Å})^2$ | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | $A_i, (\text{D}/\text{Å})^2$ |
| A_{1g} | 2916 | | 2924 | |
| » | 2240 | | 2266 | |
| » | 1379 | | 1377 | |
| » | 725 | | 711 | |
| A_{2u} | 2915 | 1,2996 | 2924 | 1,1041 |
| » | 1382 | 0,0625 | 1374 | 0,0671 |
| » | 1152 | 0,0064 | 1157 | 0,0062 |
| E_{1u} | 2973 | 0,5184 | 2976 | 0,5093 |
| » | 1456 | 0,3600 | 1468 | 0,3621 |
| » | 1054 | 0,0140 | 1032 | 0,0145 |
| » | 213 | — | 209 | 0,0111 |
| E_{1g} | 2996 | | 2976 | |
| » | 1448 | | 1442 | |
| » | 1029 | | 1020 | |
| A_{1u} | Св. вращение CH_3 | | | |

ческие параметры [21]: $r_{\text{C-H}} = 1,096 \text{Å}$; $r_{\text{≡CH}} = 1,060 \text{Å}$, $r_{\text{C-C}} = 1,46 \text{Å}$, $r_{\text{C=C}} = 1,207 \text{Å}$, углы

HCC и HCH приняты тетраэдрическими. В качестве исходного поля взяты силовое поле C_2H_2 и силовые постоянные группы CH_3 [5], поскольку частоты этой группы являются характеристическими. Силовые постоянные получены путем решения обратной спектральной задачи совместно для $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CD}$, $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CD}$. Окончательный вариант найден в результате решения обратной механической задачи для всего ряда:

$$K_1=24,30; K_2=8,28; K_3=8,972; K_4=8,14;$$

$$K_{13}=0,29; K_{12}=0,23; K_{24}=0,92; K_{45}=0,71;$$

$$H_1^2=0,29; H_1^3=0,30; H_2^4=0,09; h_4^5=$$

$$=0,10; a_2^7=0,52; a_4^7=0,35; a_4^{10}=$$

$$=0,38; l_{24}^{25}=-0,025; l_{12}^{13}=0,12; l_{12}^{24}=$$

$$=0,10; l_{24}^{45}=-0,034; l_{45}^{46}=-0,025.$$

В метилацетилене практически неизменными остаются силовые постоянные кратных связей ацетилена после замены атома водорода ($K_{\text{C=C}} = 24,51$) на группу CH_3 ($K_{\text{C=C}} = 24,3$). Для определения электрооптических параметров метилацетилена была решена обратная электрооптическая задача, где использовались экспериментальные [25] значения интенсивностей для $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CD}$. Для группы CH_3 метилацетилена взяты электрооптические параметры диметилацетилена, для группы $\equiv\text{CH}$ — из

Таблица 6

Экспериментальные и вычисленные значения частот и абсолютных интенсивностей диметилдиацетилена

| Симметрия | Эксперимент [22] | | Расчет | |
|-----------|----------------------------|---------|-------------------------|------------------------------|
| | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | A_i | $\nu_i, \text{см}^{-1}$ | $A_i, (\text{D}/\text{Å})^2$ |
| A_1' | 2914 | | 2924 | |
| » | 2265 | | 2260 | |
| » | 1381 | | 1378 | |
| » | 1255* | | 1267 | |
| » | 554 | | 534 | |
| A_1'' | Св. вращение CH_3 | | — | |
| A_2'' | 2914 | — | 2924 | 1,105 |
| » | 2163 | Сл. | 2169 | 0,0001 |
| » | 1379 | С. | 1377 | 0,071 |
| » | 941 | Ср. | 938 | 0,004 |
| E'' | 1472 | Ср. | 1468 | 0,365 |
| » | 2947 | С. | 2976 | 0,508 |
| » | 1030 | Оч. сл. | 1034 | 0,016 |
| » | 353 | С. | 361 | 0,010 |
| » | — | — | 107 | 0,005 |
| E' | 2953 | | 2976 | |
| » | 1428 | | 1442 | |
| » | 1027 | | 1018 | |
| » | 475 | | 478 | |
| » | 246 | | 240 | |

* Принято $\nu_4=1255 \text{см}^{-1}$ согласно [14].

ацетилена. Для $\mu_{\text{C=C}}$ и $\mu_{\text{C-C}}$ были приняты в качестве исходных значения дипольных моментов подобных связей в винилацетилене [15]. Для метилацетилена не принималось во внимание перекрытие электронных облаков групп $\equiv\text{CH}$ с $\text{C}\equiv\text{C}$ и CH_3 с C-C . После решения обратной электрооптической задачи получены значения:

$$\mu_{\text{C-C}} = 0,44\text{D}; \mu_{\text{C=C}} = -0,90\text{D};$$

$$\partial\mu_{\text{C-C}}/\partial Q_{\text{C-C}} = 0,50\text{D}/\text{Å}; \partial\mu_{\text{C=C}}/\partial Q_{\text{C=C}} = -0,20\text{D}/\text{Å},$$

расчетные значения частот и интенсивностей приведены в табл. 4.

Диметилацетилен. В молекуле диметилацетилена C_4H_6 (рисунок) атомы $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ лежат на одной прямой. В молекуле имеется свободное вращение групп CH_3 вследствие большой удаленности их друг от друга [21, 26]. Лучшее всего правила отбора отвечают группе симметрии D_{6h} , $\Gamma = 4A_{1g} + 3A_{2u} + 4E_{1u} + 4E_{1g}$. Геометрия молекулы [19]: $r_{\text{C=C}} = 1,207 \text{Å}$, $r_{\text{C-H}} = 1,097 \text{Å}$, $r_{\text{C-C}} = 1,46 \text{Å}$, углы HCH и HCC — тетраэдрические. В качестве исходного было взято силовое поле метилацетилена, определенное решением об-

ратной спектральной задаче для $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CD}$, $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CD}$. Окончательно силовые постоянные C_4H_6 были уточнены после решения обратной спектральной задачи для всего ряда: $l_{12}^3 = -0,12$, остальные постоянные, как в молекуле метилацетилена. В C_4H_6 значение $K_{\text{C}\equiv\text{C}} = 22,1$ несколько ниже, чем в C_4H_2 ($K_{\text{C}\equiv\text{C}} = 22,25$), после замещения атомов водорода на группу CH_3 . При расчете интенсивностей ИК спектра C_4H_6 , как и во всех предыдущих случаях, принято, что производные дипольных моментов связей по удаленной координате равны нулю; не учитывались производные дипольных моментов связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ по линейным и угловым координатам связей CH и производные дипольных моментов связей CH по координатам связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$. Электрооптические параметры берутся для группы CH_3 из [5] исходя из характеристичности данной группы по интенсивности и первоначальное значение $\partial\mu_{\text{C}-\text{C}}/\partial Q_{\text{C}-\text{C}}$ из [13]. Значения электрооптических параметров, полученных после решения обратной электрооптической задачи C_4H_6 :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CH}} &= 0,28\text{D}; \quad \partial\mu_{\text{CH}}/\partial q_{\text{CH}} = 0,71\text{D}/\text{\AA}; \\ \partial\mu_{\text{CH}}/\partial q'_{\text{CH}} &= 0,28\text{D}/\text{\AA}; \quad \partial\mu_{\text{C}-\text{C}}/\partial Q_{\text{C}-\text{C}} = \\ &= 0,09\text{D}/\text{\AA}; \quad \partial\mu_{\text{CH}}/\partial\alpha = -0,24\text{D}/\text{\AA}; \\ \partial\mu_{\text{CH}}/\partial\alpha' &= -0,56\text{D}/\text{\AA}; \quad \partial\mu_{\text{CH}}/\partial\beta = \\ &= -0,28\text{D}/\text{\AA}; \quad \partial\mu_{\text{CH}}/\partial\beta' = -0,27\text{D}/\text{\AA}. \end{aligned}$$

Значения частот и интенсивностей ИК спектра, приведенные в табл. 5, показывают, что интенсивности C_4H_6 в основном определяются параметрами групп CH_3 .

Диметилдиацетилен. Молекула диметилдиацетилена (рисунок) C_6H_6 [16]

линейная. В ней наблюдается свободное вращение групп CH_3 [27] вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, как и в молекуле C_4H_6 , атомы углерода $-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-$ лежат на одной прямой. C_6H_6 принадлежат к группе симметрии D_{3d} [16], распределение колебаний по типам симметрий следующее: $\Gamma = 5A_1 + 4A_2' + 4A_2'' + 5E' + 5E''$. Геометрия молекулы [22]: $r_{\text{CH}} = 1,09\text{\AA}$, $r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1,208\text{\AA}$, $r_{\text{C}-\text{C}} = 1,405\text{\AA}$,

углы HCH и HCC тетраэдрические. За исходное взято силовое поле диацетилена и метилацетилена. В работе [14] частота ν_4 была отнесена к 1255 см^{-1} вместо $\nu = 1228\text{ см}^{-1}$. В настоящей работе для диметилдиацетилена это отнесение [14] также подтверждается расчетами. Из-за отсутствия экспериментальных данных об интенсивностях ИК спектра C_6H_6 возможна только качественная оценка. Электрооптические параметры были перенесены из диметилацетилена с теми же самыми допущениями. Силовые постоянные затем были уточнены с помощью решения обратной спектральной задачи для всего ряда соединений:

$$\begin{aligned} K_1 &= 22,10; \quad K_{13} = 0,32; \quad H_1^3 = 0,40; \quad l_{13}^{14} = \\ &= 0,12; \quad n_{13}^3 = -0,032. \end{aligned}$$

Остальные постоянные, как в молекуле диацетилена и метилацетилена. Полученные при этом значения частот и интенсивностей даны в табл. 6.

Таким образом, на основании экспериментальных данных о частотах и интенсивностях в инфракрасных спектрах поглощения получен единый набор силовых постоянных и электрооптических параметров для молекул ацетиленового ряда (C_2H_2 , C_4H_2 , C_6H_2 , C_3H_4 , C_3D_4 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{D}_2$, C_6H_4 , C_4H_6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ, 1960. — 2. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. — 3. Грибов Л. А. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1963. — 4. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. — 5. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Вып. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1979. — 6. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. — 7. Грибов Л. А., Попов Е. М. Вычисление интенсивности и поляризации в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. — Сб.: Опт. и спектроск., Ч. 1 (Молекулярная спектроскопия), 1963, с. 87—94. — 8. Грибов Л. А., Смирнов В. Н. Интенсивности в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул. — Успехи физич. наук, 1961, т. 75, с. 527—567. — 9. Дементьев В. А., Грибов Л. А. Программа решения обратной задачи теории колебательных спектров многоатомных молекул на ЭЦВМ «Минск-32». — Изв. ТСХА, вып. 2, с. 220—230. — 10. Панченко Ю. Н., Коптеев Г. С. Определение силовых постоянных диацетилена по методу согласования. — Вестн. МГУ, сер. 2, 1968, с. 44—48. — 11. Попов Е. М. Некоторые закономерности электрических полей органических молекул. — Журн. прикл. спект., 1967, т. 8, с. 640—646. — 12. Попов Е. М., Грибов Л. А. Расчет электрооптических параметров некоторых многоатомных молекул. — Опт. и спект., т. 12, с. 703—710. — 13. Попов Е. М., Коган Г. А. Строение сопряженных углеводородов с открытыми цепями. — Успехи химии, 1968, т. 37, с. 256—261. — 14. Попов Е. М., Лубуж Е. Д. Колебательные спектры полиацетиленовых соединений. — Журн. прикл. спект., 1966, т. 5, с. 498—505. — 15. Попов Е. М., Яковлев И. П., Лубуж Е. Д. Электрооптические

параметры и интенсивности инфракрасных полос поглощения винилацетилена и диацетилена. — Журн. прикл. спектр., 1968, т. 8, с. 463—468. — 16. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. — 17. Эляшберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. М.: Наука, 1980. — 18. Alexander A., Kroto H. W. — J. Mol. spectroscopy, 1972, vol. 62, p. 175—178. — 19. Almeningen A., Bastensen A., Munthe-Keius F. — Acta chem. Soc., 1956, vol. 10, p. 261—264. — 20. Bjarnov E., Christensen D. H., Nielsen O. F. —

Spectrochim. Acta, 1974, vol. 30A, p. 1255—1262. — 21. Duncan J. L. — Spectrochim. Acta, 1964, vol. 20A, p. 1197—1221. — 22. Ferigle S. M., Cliveland F. F., Miester A. G. — J. Chem. Phys., 1952, vol. 20, p. 1927—1932. — 23. Ferigle S. M., Weber A. — J. Chem. Phys., 1953, vol. 21, p. 722—729. — 24. Jones A. — Proc. Roy. Soc., 1952, vol. 211A, p. 285—298. — 25. Kondo S., Koga G. — J. Chem. Phys., 1978, vol. 69, p. 4022—4031. — 26. Koppelman R. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 1547—1553. — 27. Mills M., Thompson H. W. — Proc. Roy. Soc., 1955, vol. 228A, p. 287—291. — 28. Stoicheff P. B. — Tetrahedron, 1962, vol. 17, p. 133—136.

Статья поступила 5 мая 1981 г.

SUMMARY

On the basis of experimental data on frequencies and intensities in infrared absorption spectra, a uniform set of force constants and electrooptic parameters for acetylene series molecules is obtained (C_2H_2 , C_4H_2 , C_6H_2 , C_3H_4 , C_3D_4 , $C_3H_2D_2$, C_4H_6 , C_6H_6).