

УДК 535.33

РАСЧЕТ КРИВЫХ СПЕКТРАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ РЯДА ДИЕНОВ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

О. В. НОВОСЕЛОВА, В. А. ДЕМЕНТЬЕВ, Л. А. ГРИБОВ
(Кафедра физики)

На основании метода фрагментарного расчета с помощью библиотеки молекулярных фрагментов могут проводиться массовые расчеты не только частот и форм колебаний, но и интенсивностей соответствующих полос. Ранее были определены необходимые силовые постоянные и электрооптические параметры [2, 4, 6, 7, 11] для соединений различных классов с целью наполнения машинной библиотеки и автоматизации последующих расчетов спектров. В частности, исследовано влияние включения в молекулу нескольких двойных связей с различным относительным расположением в углеродной цепи на колебательный спектр. Решена задача для систем трех классов диеновых углеводородов: с кумулированными [6], сопряженными [7] и с изолированными двойными связями.

В настоящем сообщении рассматриваются 4 молекулы ряда диенов с изолированными двойными связями, разделенными несколькими (от 2 до 7) одинарными связями (рис. 1): 1,4-пентадиен (C_5H_8); 1,5-гексадиен (C_6H_{10}); 1,7-октадиен (C_8H_{14}); 1,9-декадиен ($C_{10}H_{18}$). Ранее частоты и формы колебаний были рассчитаны для молекул C_5H_8 [9, 10] и C_6H_{10} [5, 8, 9], однако эти расчеты выполнены без единого силового поля и не доведены до построения спектральной кривой поглощения. В данной работе использован метод фрагментарного расчета [3], в качестве молекулярных фрагментов были взяты молекулы этилена и ряда *n*-парафинов $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ для $n = 1, 2, 4, 6$ [11]. При расчете выбирали модели молекул парафинов [4], у которых внутреннее вращение вокруг связей C—C не учитывалось. Из проведенных исследований [8] следует, что при наличии у молекулы поворотной изомерии (в результате внутреннего вращения вокруг центральной —C—C— и крайних —C—C— одинарных связей) наиболее устойчивой в твердом состоянии является транс-конфигурация. Молекула диаллила (C_6H_{10}) в жидком состоянии представляет собой равномерную смесь поворотных изомеров. Исследования, выполненные А. Т. Тодоровским для ряда алканов [11], показали, что расчетные интенсивности в области 1200 см^{-1} и 1080 см^{-1} ИК спектров поглощения более завышены, чем те, которые наблюдались в экспериментальных

спектрах жидких алканов. Это связано с наличием смеси конформеров в молекулах линейных алканов в жидкой фазе при нормальной температуре. Вероятно, данное положение относится к молекулам всего рассматриваемого ряда, так как в качестве молекулярных фрагментов были выбраны молекулы *n*-парафинов [4] (для $n = 1, 2, 4, 6$). В теоретических спектрах поглощения при комнатной температуре в ИК области для соединений с изолированными двойными связями значения интенсивностей в области полос 1200 см^{-1} также несколько завышены по сравнению с экспериментальными. Это можно объяснить, если считать, что спектральные кривые должны получаться как огибающие суммарные кривые многих конформеров, что ведет к увеличению в суммарном спектре эффективных значений полуширин перекрытых полос.

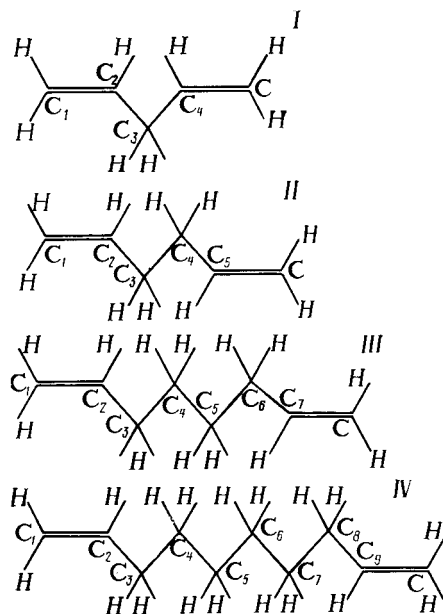


Рис. 1. Строение молекул диенов с изолированными двойными связями.
I — 1,4-пентадиен; II — 1,5-гексадиен; III — 1,7-октадиен; IV — 1,9-декадиен.

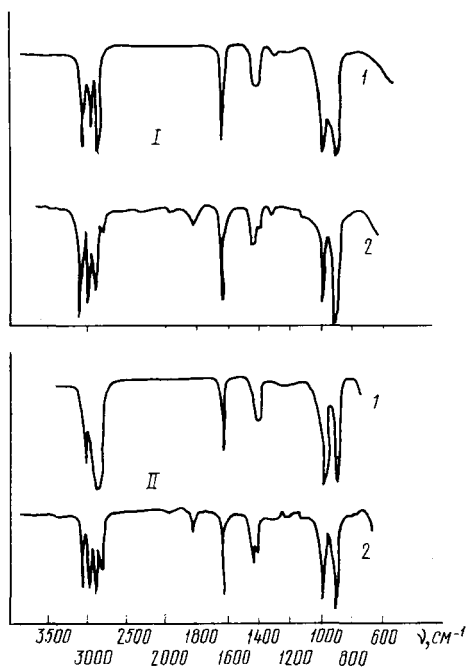


Рис. 2. Теоретические (I) и экспериментальные (2) ИК спектры поглощения молекул 1,4-пентадиена (I) и 1,5-гексадиена (II).

В качестве исходных были выбраны силовые и электрооптические поля этилена [11] и бутана [2, 4] (поскольку установлено [4, 11], что нецелесообразно вводить в библиотеку молекулярных фрагментов крупные соединения, состоящие из одних и тех же повторяющихся мелких фрагментов). Коррекция силовых и электрооптических полей производилась только в месте шивки. Необходимые значения частично перенесены из молекулы пропилена [11] и найдены из решения обратной спектральной задачи для молекул 1,4-пентадиена (группа симметрии C_{2v} [10], $\Gamma = 12A_1 + 6B_2 + 10B_1 + 5A_2$) и 1,5-гексадиена (группа симметрии C_{2h} [9], $\Gamma = 15A_g + 7A_u + 6B_g + 14B_u$). Для молекулы 1,5-гексадиена возможны два типа симметрии [8, 9]: C_2 и C_{2h} . Как отмечалось выше, диаллил представляет собой равномерную смесь поворотных изомеров. В наших расчетах лучшее совпадение экспериментального [12] и теоретического спектров поглощения в ИК области дает молекула, относящаяся к типу симметрии C_{2h} (рис. 2). В применяемом нами методе фрагментарного расчета все модели соединений строились по одному и тому же способу шивания молекулярных фрагментов. В используемом комплексе программ [3] колебательное уравнение шитой из фрагментов молекулы автоматически исследуется на принадлежность к определенной группе симметрии и приводится к блочному виду с помощью автоматически формируемой матрицы коэффициентов симметрии. В результате такого автоматического поиска симметрии для 1,5-гексадиена получено C_{2h} .

После решения обратной спектральной задачи найдены следующие значения си-

ловых постоянных¹ в месте шивки для всего ряда:

$$\begin{aligned} K_3 &= 6,74; K_6 = 7,72; K_{67} = 0,72; A_3^{13} = \\ &= 0,46; A_3^{37} = 0,48; I_{23}^{38} = 0,070; I_{68}^{67} = \\ &= -0,10; I_{78}^{37} = 0,050; \rho_1^{23} = \\ &= 0,33; \rho_1^{45} = 0,35. \end{aligned}$$

Значение электрооптических параметров перенесены из молекул бутана и метилазамещенных бутадиена [7]. Для всех соединений при $n > 2$ значения дипольных моментов центральных связей C—C в силу симметрии приняты равными нулю. Коррекция электрооптических параметров производилась в основном в месте шивки. Использовались электрооптические параметры для молекулы пропилена [11]. В качестве исходных применялись также электрооптические параметры бутана. В результате получены следующие значения электрооптических параметров при разном числе групп $(CH_2)_n$ для соединений ряда $CH_2=CH-(CH_2)_n-CH=CH_2$:

$$\begin{aligned} \mu_{C_1=C_2} &= 0,10D; \partial\mu_{C_1H}/\partial\alpha_{HC_1H} = \\ &= 0,60D/\text{Å}; \end{aligned}$$

$$\partial\mu_{C_1H}/\partial\beta_{HC_1C_2} = 0,40D/\text{Å};$$

1) $n \geq 1$

$$\begin{aligned} \mu_{C_2-C_3} &= -0,40D; \partial\mu_{C_2-C_3}/\partial Q_{C_1-C_2} = \\ &= 0,76D/\text{Å}; \partial\mu_{C_2-C_3}/\partial Q_{C_2-C_3} = \\ &= 0,30D/\text{Å}; \partial\mu_{C_2-C_3}/\partial\beta_{HC_2C_3} = 0,60D/\text{Å}; \end{aligned}$$

$$\partial\mu_{C_2-C_3}/\partial\beta'_{HC_1C_3} = 0,10D/\text{Å};$$

$$\partial\mu_{C_3H}/\partial\alpha_{HC_3H} = -0,29D/\text{Å};$$

2) $n \geq 2$

$$\partial\mu_{C_2-C_3}/\partial\beta_{HC_3C_4} = -0,100D/\text{Å};$$

3) $n \geq 3$

$$\begin{aligned} \partial\mu_{C_3-C_4}/\partial\alpha_{HC_3H} &= \partial\mu_{C_3-C_4}/\partial\alpha_{HC_4H} = \\ &= -0,083D/\text{Å}; \partial\mu_{C_3-C_4}/\partial\gamma_{C_3C_4} = \\ &= \partial\mu_{C_4-C_5}/\partial\gamma_{C_3C_4} = 0,635D/\text{Å}. \end{aligned}$$

Таким образом, данный единый набор силовых постоянных и электрооптических параметров подтверждает вывод о том, что двойные связи C=C, разделенные группой $(CH_2)_n$, не оказывают влияния друг на друга [9]. Это также иллюстрируется спектральными кривыми диенов с изолированными двойными связями $CH_2=CH-(CH_2)_n-CH=CH_2$ для ИК области, которые с возрастанием числа групп $(CH_2)_n$ с $n = 2$ практически уже не изменяются. Экспериментальные [12] и теоретические кривые спектрального распределения коэффициента поглощения для 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена (рис. 2), 1,7-октадиена и

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

1,9-декадиена (рис. 3) получены с учетом свойства переносимости полуширин [3, 11] в ряду родственных соединений, спектры которых сняты при сопоставимых условиях. Полуширины полос поглощения (табл. 1) используются как эмпирические параметры. Спектральные кривые исследуемых соединений (C_5H_8 ; C_6H_{10} ; C_8H_{14} ; $C_{10}H_{18}$) были заимствованы из каталога Садтлера [12] и отвечают одинаковым условиям регистрации.

Нами предлагается новый метод интерпретации интенсивностей в ИК спектрах сложных молекул. В соответствии с основными представлениями валентно-оптической теории следует анализировать вклад групп физически эквивалентных связей в суммарную абсолютную интенсивность каждого нормального колебания молекулы. Для выделения таких вкладов вначале надо проанализировать все связи молекулы и распределить их по группам так, чтобы в каждую из них входили физически эквивалентные связи, т. е. связи, имеющие одинаковые (с точностью до знаков) параметры μ и $(\partial\mu/\partial q)$. Если какие-нибудь связи по симметрии неполярны (обладают нулевыми параметрами), то они не могут давать никакого вклада в интенсивности. Такие связи мы не принимаем во внимание в последующем анализе.

По известной формуле интенсивности колебаний [1] был выполнен расчет для

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_n}\right)_0 = \|\tilde{e}\| \left\| \left[\frac{\partial\mu}{\partial q} \right] \right\| l_q \|^{(n)} - \|\tilde{e}\| \left\| \left[\frac{\mu}{s} \right] \right\| \cdot l_q \|^{(n)} + \left\| \left[\frac{\tilde{\mu}}{s} \right] \right\| \|\Delta E \tilde{B}\| l_p \|^{(n)}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial\mu_x}{\partial Q_i} = \pm \sqrt{A_i} \quad (2)$$

всей молекулы и для каждой выделенной группы связей, причем в последнем случае параметры остаются неизменными, а все электрооптические параметры остальных связей временно равны нулю. Таким образом, наряду с полной интенсивностью нормального колебания получается частичная интенсивность, которой можно придать следующий физический смысл: она показывает, какова была бы полная интенсивность нормального колебания, если бы ненулевыми электрооптическими параметрами обладала только данная группа физически эквивалентных связей.

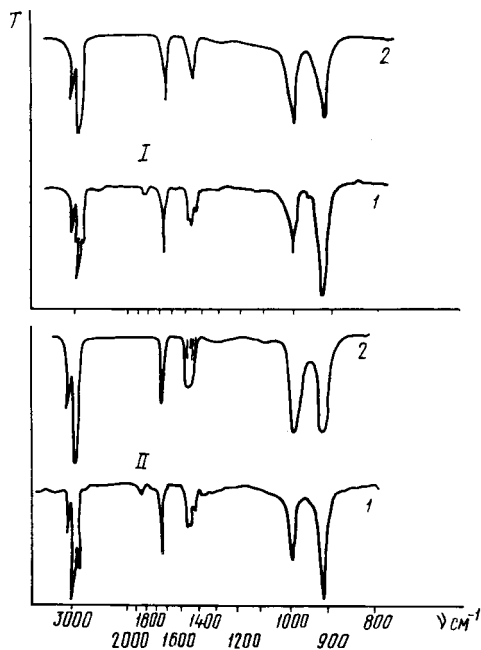


Рис. 3. Теоретические (1) и экспериментальные (2) ИК спектры поглощения молекул 1,7-октадиена (I) и 1,9-декадиена (II).

Необходимо отметить, что сумма парциальных интенсивностей по всем группам связей молекулы чаще всего должна быть больше полной интенсивности колебания. Это следует из основной формулы для интенсивности колебаний и объясняется тем, что скорость изменения полного дипольного момента молекулы является векторной суммой скоростей изменений дипольных моментов отдельных групп связей. Поскольку парциальные интенсивности являются квадратами скоростей изменения дипольного момента данной группы связей, при их суммировании не происходит такой компенсации отдельных вкладов, как при вычислении полной интенсивности молекулы. Несмотря на этот недостаток, вычисление парциальных интенсивностей позволяет проинтерпретировать роль отдельных групп связей молекулы в формировании полной интенсивности колебания. Расчет по предлагаемой методике анализа настолько прост, что может быть полностью автоматизирован и переделан в виде алгоритма на

Т а б л и ц а 1
Значения полуширин (cm^{-1}) диенов с изолированными двойными связями

Соединение	Спектральный интервал ν_i , cm^{-1}					
	2860—3100	1600—1660	1400—1460	1100—1300	970—1000	870—920
1,4-пентадиен	25	5	16	30	18	12
1,5-гексадиен	30	5	12	40	20	12
1,7-октадиен	30	6	18	35	20	10
1,9-декадиен	30	5	18	35	20	10

Вклад электрооптических параметров групп связей в интенсивность молекул 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена

Частота, см ⁻¹		Симметрия	Расчет $A_i, 10^8$ [см ² /с. молек]					
эксперимент [9, 10]	расчет		интенсивность полосы	группа связей				
				Q (C=C)	q (C—H)	Q (C—C)	q (CH ₂)	q (=CH ₂)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,4-пентадиен								
3080	3100	A ₁	20,554					17,130
3012	3013	»	0,830		1,593			0,623
3012	3001	»	4,974		3,403			0,540
2900	2848	»	12,021				11,924	
1644	1637	»	5,290	1,602		2,974		
1433	1443	»	1,371			0,240		
1413	1407	»	2,617			0,765		
1295	1293	»	0,612			2,570		0,318
1120	1126	»	1,305		1,782	1,263	0,431	0,562
876	890	»	0,011		0,101		0,242	
421	409	:	0,051		0,335		0,144	
—	217	»	0,111		0,199			0,763
2898	2982	B ₂	23,877				21,788	
1007	995	»	16,858		6,022			5,731
915	920	»	18,374					29,489
969	760	»	16,594		0,671			5,022
520	721	»	3,171		3,670			
—	331	»	—					
3080	3100	B ₁	3,185					3,330
3012	3012	»	1,166	0,614				4,183
3012	3000	»	4,798					1,473
1640	1631	»	0,500	7,748	7,758			
1413	1412	»	2,086		0,940	1,723		1,370
1314	1299	»	0,308	0,926	7,243	3,200		0,218
1280	1220	»	1,183		0,412		2,532	
1060	1076	»	0,051		2,634	3,867		
995	951	»						
421	475	»	0,934			0,612		
1,5-гексадиен								
2905	2914	A _u	46,432				44,242	
1212	1169	»	0,015		0,323			
995	995	»	31,582		6,182			10,275
912	912	»	19,706					30,002
774	776	»	0,806				0,821	
649	527	»	3,523		3,622			
3080	3099	B _u	23,985					20,435
2995	3012	»	4,196		1,534			4,715
2975	3000	»	9,825		3,951			2,103
2835	2851	»	25,354				25,132	
1642	1634	»	5,046	9,493		9,754		
1445	1446	»	1,336		0,278		0,444	
1419	1409	»	3,854	0,868	0,734	1,880		1,450
—	1296	»	1,048		7,890	6,856		
1246	1203	»	2,923		0,960		4,949	
—	1077	»	2,336		2,486	7,528		
—	901	»	0,381		0,286			
552	513	»	0,926		1,163	0,617	0,541	
—	148	»	0,133					0,580

ЭВМ. Составлена программа, которая автоматически сортирует все связи молекул на группы эквивалентных, а затем для каждой частоты колебания подсчитывает парциальные интенсивности по группам связей. Здесь и далее в понятие группы входят дипольные моменты данных связей и их производные. На основании этой программы был проведен анализ интенсивностей в ИК спектре для соединений ряда

диенов с изолированными двойными связями, в частности для характеристических частот. Так, в области 3100 см⁻¹ группы связей q(=CH₂) вносят основной вклад в интенсивность полосы поглощения — до 83—100 % от полной интенсивности полосы поглощения данной частоты; для области 3000 см⁻¹ — группы связей q(C—H) — 30—100 %, q(=CH₂) — 20—100 %; для области 2850—2920 см⁻¹ группы связей

$q(\text{CH}_2)_n$ — 90—99 %. Интенсивности полос поглощения для области 1630—1646 см^{-1} зависят только от групп связей $Q(\text{C}=\text{C})$ и $Q(\text{C}=\text{C})$ с равным вкладом (60—100 %). Область частот 1460—1407 см^{-1} является менее характеристической по интенсивности. Последняя в равной степени зависит от группы связей $Q(\text{C}=\text{C})$ — 35—80 %; $Q(\text{C}=\text{C})$ — 20—30 %; $q(=\text{CH}_2)$ — 26—66 %; $q(\text{CH})$ — до 45 %. Интенсивность полос поглощения для неплоских колебаний в области 960—1000 см^{-1} определяются группами связей $q(=\text{CH}_2)$ — 30—34 %, $q(\text{C}=\text{H})$ — 20—35 %, для области 900 см^{-1} — только группами связей $q(=\text{CH}_2)$ — 100 %. Все это дает основание утверждать, что для областей частот 3100 см^{-1} , 3000 см^{-1} ; 2900—2850 см^{-1} ; 1646—1600 см^{-1} ; 900 см^{-1} характеристичность по частоте и форме

колебаний для диенов с изолированными двойными связями совпадает с характеристичностью по интенсивности.

В табл. 2 приводятся значения абсолютных интенсивностей, дающих вклад в суммарную интенсивность полосы для молекул 1,4-пентадиена и 1,5-гексадиена, зависящих от электрооптических параметров групп связей (даны только те значения интенсивностей групп связей, которые дают вклад, превышающий 20 % от суммарной интенсивности полосы поглощения).

Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных спектров доказывает правильность определения силовых постоянных и электрооптических параметров для соединений рассматриваемого ряда и возможность на их основе проведения расчетов ИК спектров сложных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. — 2. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Изд-во АН СССР, вып. 1, 1979. — 3. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. — 4. Дементьев В. А., Зубкова О. Б., Тодоровский А. Т., Грибов Л. А. Расчет колебательных спектров молекул с автоматическим учетом структуры и свойств молекулярных фрагментов. — Журн. прикл. спектр., 1979, т. 27, вып. 3, с. 494—501. — 5. Маркова С. В., Бажулин П. А., Сушинский М. М. Оптический метод исследования углеводородов. Спектры комбинационного рассеяния непердельных углеводородов. — Опт. и спектр., 1956, т. 1, вып. 1, с. 41—53. — 6. Новоселова О. В., Грибов Л. А. Расчет интенсивностей в инфракрасных спектрах кумуленов. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 5, с. 160—174. — 7. Новоселова О. В. — Изв.

ТСХА, 1983, вып. 5, с. 154—158. — 8. Пентин Ю. А., Панченко Ю. Н., Трещова Е. Г., Шарипов И. З. Исследование инфракрасных спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния дипропена и диаллила в жидкой и твердой фазах в связи с вопросом о поворотной изометрии. — Опт. и спектр., 1961, т. 10, вып. 1, с. 55—62. — 9. Свердлов Л. М., Крайнов Е. П., Ковнер М. А. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. — 10. Свердлов Л. М., Борисов М. Г., Тарасова Н. В. Колебательные спектры непердельных углеводородов. — Опт. и спектр., 1958, т. 5, вып. 4, с. 354—364. — 11. Тодоровский А. Т. Расчет кривых спектрального распределения коэффициента поглощения многоатомных молекул на базе молекулярных фрагментов. — Автореф. канд. дисс. М., 1978. — 12. The Sadtler standart spectra. Infrared grating spectra. Philadelphia, Sadler research laboratories, 1973.

Статья поступила 1 июня 1983 г.

SUMMARY

The total calculation of IRS for series of diens with isolated twin boundaries, separated by some alone boundaries (1,4-pentadiene (C_5H_8); 1,5-hexadiene (C_6H_{10}), 1,7-octadiene (C_8H_{14}); 1,9-decadiene ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$), is done on base of fragmental calculation with the use of experimental data about frequencies and spectral curves of absorption for IR range.