

УДК 535.33

## РАСЧЕТ КРИВЫХ СПЕКТРАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ РЯДА ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

О. В. НОВОСЕЛОВА

(Кафедра физики)

Для автоматического структурного анализа и применения методов идентификации молекул по их оптическим спектрам на базе широкого применения ЭВМ [15] могут быть весьма полезны достаточно полные (доведенные до построения кривых спек-

изводить необходимые вычисления. Для наполнения такой библиотеки сотрудники кафедры физики Тимирязевской академии проводят целенаправленные расчеты спектров и необходимых параметров углеводородов различных классов [5, 17].

В данной работе в рамках этой программы был выполнен полный расчет ИК спектров диеновых углеводородов на основе метода фрагментарного расчета. Рассмотрены диены с сопряженными двойными связями, т. е. углеводороды, содержащие группировку  $>C=C-C=C<$ . В качестве исходных при выборе параметров для расчета диеновых углеводородов были взяты силовое и электрооптическое поле бутадиена [2] и этана [5], так как исследуемые соединения являются метильными производными бутадиена. В зависимости от места замещения в бутадиене атома водорода на группу  $CH_3$  соединения были разбиты на 3 вида:

I — атом водорода замещается в группе  $CH$  — изопрен ( $C_5H_8$ ), рис. 1; 2,3-диметилбутадие-1,3 ( $C_6H_{10}$ );

II — атом водорода замещен в группе  $CH_2$  — цис-1,3-пентадиен ( $C_5H_8$ ); 4-метил-1,3-пентадиен ( $C_6H_{10}$ ); транс-1,3-пентадиен ( $C_5H_8$ ), рис. 1; 2,4-гексадиен ( $C_6H_{10}$ ); 2,5-диметил-2,4-гексадиен ( $C_8H_{14}$ );

III — атом водорода, замещаемый группой  $CH_3$ , находится как в  $CH$ , так и в группе  $CH_2$  — 2-метил-1,3-пентадиен ( $C_6H_{10}$ ), рис. 1; 2,4-диметил-1,3-пентадиен ( $C_7H_{12}$ ).

Для некоторых из перечисленных соединений уже были рассчитаны частоты и формы колебаний [7—13]. Однако эти расчеты производились с различными силовыми полями, в них не учитывалось свойство переносимости силовых постоянных и электрооптических параметров в ряду родственных соединений, что необходимо, поскольку все исследуемые вещества являются метилзамещенными бутадиена. Кроме того, выполненные расчеты не были доведены до построения спектральной кривой.

Расчет производился в гармоническом приближении со спектроскопической массой водорода; все углы в метильных группах принимались тетраэдрическими, не учитывались крутильные колебания метильных групп. В расчетах все производные от дипольных моментов связей по естественной координате даны в  $D/A$ , дипольные моменты — в  $D$ , значения силовых постоянных —  $K_i \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

В диенах возможно существование двух поворотных изомеров — транс и цис. Исследования [7—9, 16, 17] показали, что в интервале комнатных температур и ниже в жидком и твердом состоянии существует только одна поворотнo-изомерная форма — трансконфигурация.

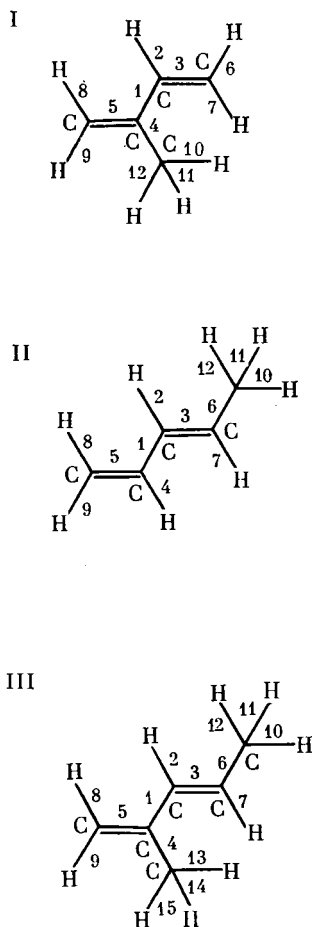


Рис. 1. Строение молекул метилзамещенного бутадиена.

I — изопрен; II — транс-1,3-пентадиен; III — 2-метил-1,3-пентадиен.

рального распределения коэффициента поглощения) расчеты колебательных спектров. Это требует создания машинных библиотек, с помощью которых, пользуясь достаточно хорошо развитым и апробированным фрагментарным методом [6], можно быстро про-

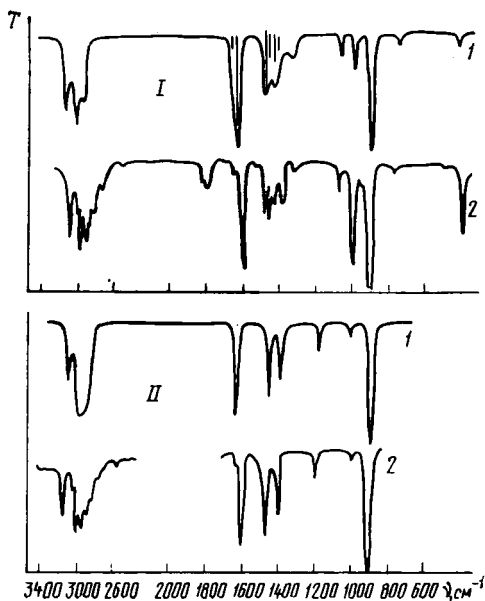


Рис. 2. Теоретические (1) и экспериментальные (2) ИК спектры поглощения молекул изопрена (I) и 2,3-диметилбутадиена-1,3 (II).

Коррекция исходного силового поля соединений при фрагментарном расчете производилась в месте шивки, поскольку вместо связей СН появлялись связи СС и соответственно углы ССН заменялись углами ССС. При коррекции для указанных групп вводились значения силовых постоянных, аналогичные таковым в молекуле пропилена [14].

Для I группы (молекул изопрена и 2,3-диметилбутадиена-1,3) и II (молекул цис- и транс-1,3-пентадиена) были решены обратные механические и электрооптические задачи с целью уточнения тех параметров в месте шивки, которые отсутствовали в молекуле пропилена (недиагональные элементы, учитывающие взаимодействие связи С—С с С=C и прилежащими углами, и параметры неплоских колебаний  $\rho_{ССС}$ ).

Электрооптические параметры для группы  $CH_2$  в бутадиене такие же, как и в молекуле пропилена [17]. Анализ расчетных значений абсолютных интенсивностей без проведения корректировки показал, что в области  $900-1000\text{ см}^{-1}$ , соответствующей неплоским колебаниям, они занижены, а при введении  $\mu_{CH} = 0,52D$ ,  $\mu_{C-CH_2} = -0,4D$  возрастают. Перейдем к изложению расчетного материала.

I. Молекулы изопрена и 2,3-диметилбутадиена-1,3 (для трансконфигурации) соответственно принадлежат к группам симметрии  $C_s$  [7] ( $\Gamma = 22A' + 11A''$ ) и  $C_{2h}$  [3] ( $\Gamma = 14Ag + 8Au + 13Bu + 7Bg$ ). Геометрические параметры для 2,3-диметилбутадиена-1,3 заимствованы из работы [16]:  $r_{C=C} = 1,34\text{ \AA}$ ,  $r_{C-C} = 1,419\text{ \AA}$ ,  $r_{C-CH_2} = 1,511\text{ \AA}$ ; для изопрена — из работы [1]:  $r_{C=C} = 1,34\text{ \AA}$ ,  $r_{C-C} = 1,48\text{ \AA}$ ,  $r_{C-CH_2} = 1,50\text{ \AA}$ . Использовались экспериментальные кривые из атласа [18].

После решения обратной спектральной задачи получены следующие значения силовых постоянных:

$$\begin{aligned} K_4 &= 6,67^1; K_{14} = 1,10; H_1^4 = 0,30; \\ H_3^5 &= 0,15; H_4^5 = 0,38; h_{10}^2 = 0,10; \\ A_4^{54} &= 0,35; 1_{54}^{12} = 0,10; 1_{12}^{410} = -0,08; \\ 1_{1112}^{1012} &= -0,042; \rho_5^{14} = 0,30; \\ 1_{410}^{1011} &= -0,02; 1_{411}^{410} = -0,034; \\ {}^{89}_5\phi_5^{14} &= 0,175; {}^{14}_5\phi_{14}^{89} = 0,05; \\ {}^{14}_1\phi_{54}^{23} &= -0,08. \end{aligned}$$

Значения электрооптических параметров получены после решения обратной электрооптической задачи:

$$\begin{aligned} \mu_{C-C} &= 0,40D; \mu_{C-H} = 0,52D; \\ \mu_{C=C} &= 0,10D; \mu_{C-CH_2} = -0,40D; \\ \partial\mu_{C-C}/\partial Q_{C-C} &= 0,60D/\text{ \AA}; \partial\mu_{CH}/\partial q_{CH} = \\ &= 0,30D/\text{ \AA}; \partial\mu_{C-CH_2}/\partial Q_{C-CH_2} = \\ &= 0,30D/\text{ \AA}; \partial\mu_{C-CH_2}/\partial Q_{C=C} = 0,10D/\text{ \AA}; \\ \partial\mu_{C-CH_2}/\partial \gamma_{C-C} &= 0,50D/\text{ \AA}; \\ \partial\mu_{C-CH_2}/\partial \gamma_{C-C-C} &= 0,05D/\text{ \AA}; \\ \partial\mu_{C-CH_2}/\partial \beta_{CH_2} &= 0,080D/\text{ \AA}; \\ \partial\mu_{CH_2}/\partial \beta_{CH_2} &= 0,48D/\text{ \AA}; \partial\mu_{CH_2}/\partial \alpha_{CH_2} = \\ &= 0,50D/\text{ \AA}; \partial\mu_{CH_2}/\partial \beta_{CH_2} = -0,38D/\text{ \AA}; \\ \partial\mu_{CH_2}/\partial \alpha'_{CH_2} &= -0,34D/\text{ \AA}; \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Обозначения силовых постоянных, как в работе [4].

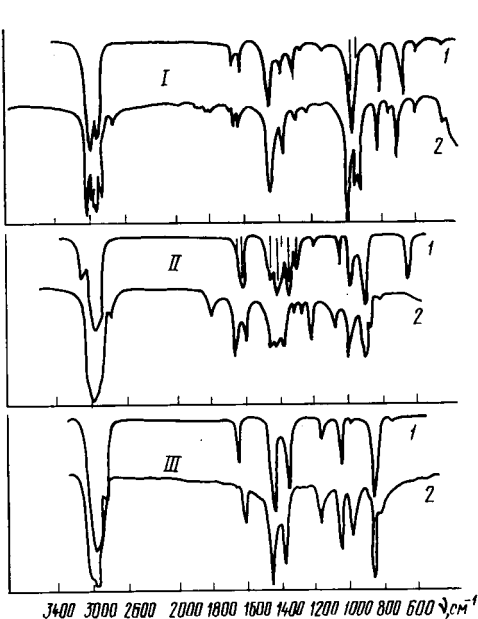


Рис. 3. Теоретические (1) и экспериментальные (2) ИК спектры поглощения молекул 2,4-гексадиена (I) 4-метил-1,3пентадиена (II), 2,5-диметил-2,4-гексадиена (III).

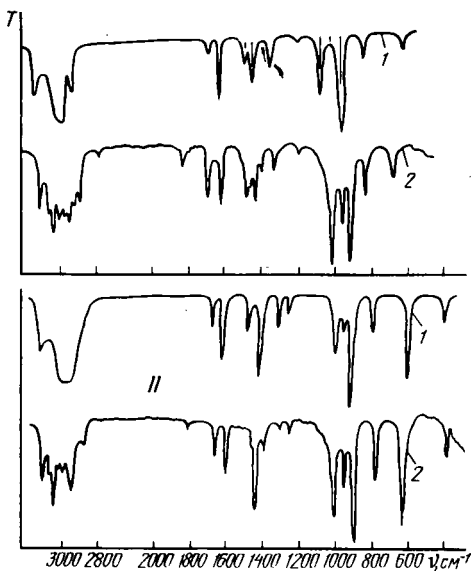


Рис. 4. Теоретические (1) и экспериментальные (2) ИК спектры поглощения молекул транс-1,3-пентадиена (I) и цис-1,3-пентадиена (II).

$$\partial\mu_{\text{CH}_2}/\partial\beta'_{\text{CH}_2} = -0,35\text{D}/\text{\AA}.$$

В дальнейшем для молекул II и III групп используются силовые постоянные и электрооптические параметры, общие с молекулами I группы, найденные из решения обратной спектральной и электрооптической задачи.

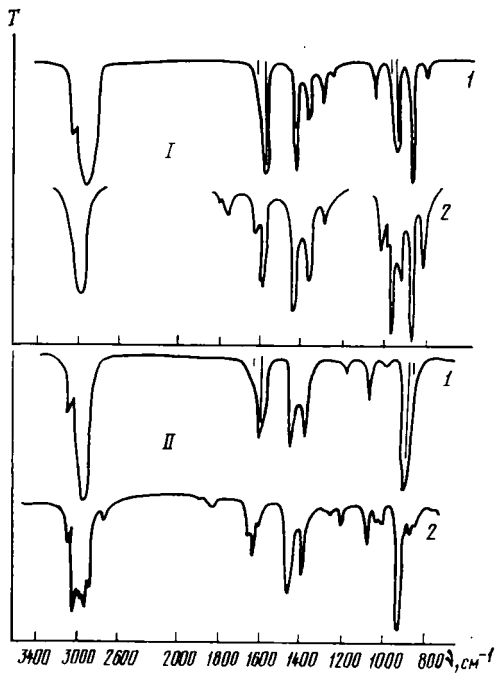


Рис. 5. Теоретические (1) и экспериментальные (2) ИК спектры поглощения молекул 2-метил-1,3-пентадиена (I) и 2,4-диметил-1,3-пентадиена (II).

Кривые спектрального распределения коэффициента поглощения (рис. 2) построены с учетом найденных значений силовых постоянных и электрооптических параметров. Как видно, они вполне удовлетворительно согласуются с экспериментом, что позволяет провести обоснованную интерпретацию полос поглощения по интенсивностям. В молекулах 2,3-диметилбутадиена-1,3 и изопрена основной вклад в интенсивности полос поглощения, в частности для характеристических частот, в области  $2900 - 3100 \text{ см}^{-1}$  дают производные дипольных моментов связей  $\text{CH}$  групп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  по соответствующим координатам  $q$  [4]  $\left(\frac{\partial\mu_{\text{CH}_2}}{\partial q_{\text{CH}_2}}, \frac{\partial\mu_{\text{CH}_3}}{\partial q_{\text{CH}_3}}\right)$ ,  $q \left(\frac{\partial\mu_{\text{CH}_2}}{\partial q_{\text{CH}_2}}, \frac{\partial\mu_{\text{CH}_3}}{\partial q_{\text{CH}_3}}\right)$ , в области  $1660 - 1600 \text{ см}^{-1}$  — производные дипольного момента  $\mu_{\text{C}=\text{C}}$  по растяжению связи  $\text{C}=\text{C}$  и дипольного момента связи  $\text{CH}$  группы  $\text{CH}_2$  по углам  $\text{HCC}$  и  $\text{HCH}$ , в области  $1360 - 1460 \text{ см}^{-1}$  — производные дипольных моментов связей  $\text{CH}$  групп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  по углам  $\text{HCC}$  и  $\text{HCH}$ , в области  $800 - 1000 \text{ см}^{-1}$  — дипольный момент  $\mu_{\text{CH}_2}$ .

II. В эту группу входят соединения, где атом водорода замещен группой  $\text{CH}_2$ . Расчеты частот и форм колебаний для них (2,4-гексадиен, цис- и транс-1,3-пентадиен) выполнены ранее [9, 12]. Как и в [11], при проведении расчета полагалось, что молекулы имеют трансконфигурацию двойных связей и углеродный скелет молекулы расположен в одной плоскости, тип симметрии для цис- и транс-1,3-пентадиена —  $\text{C}_s$  [12].

Место замещения группой  $\text{CH}_2$  водорода в группе  $\text{CH}_2$  влияет на частоту и интенсивность колебания и является характеристическим для соединений данного вида. Так, для транс-1,3-пентадиена характерной в ИК области является полоса  $820 \text{ см}^{-1}$ , для цис-1,3-пентадиена —  $779 \text{ см}^{-1}$  [12]. Установлено, что 2,4-гексадиен имеет трансконфигурацию [17] и тип симметрии  $\text{C}_{2h}$ . Для данного соединения существует три изомера по месту замещения атома водорода в группе  $\text{CH}_2$  [9]. Все они были рассмотрены. Экспериментальный спектр [20] содержит интенсивные полосы  $820 \text{ см}^{-1}$  и  $779 \text{ см}^{-1}$ , что дает основание предполагать, что замещение группами  $\text{CH}_2$  водорода в группе  $\text{CH}_2$  выполнено для цис- и транс-конфигураций, кроме того, нет альтернативного запрета для частоты, соответствующей  $Q(\text{C}=\text{C})$ . В ИК спектре наблюдаются две полосы слабой интенсивности:  $\nu = 1660 \text{ см}^{-1}$  и  $1630 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее близкий к экспериментальному спектр получен для варианта, где в одной из групп  $\text{CH}_2$  атом водорода замещен группой  $\text{CH}_3$  по типу транс, а в другой группе  $\text{CH}_2$  — по типу цис. Экспериментальный и расчетный спектры этого соединения приведены на рис. 3. В нашем расчете использованы значения силовых постоянных и электрооптических параметров, найденные из решения обратных задач для молекул цис- и транс-1,3-пентадиена:

$$K_6 = 6,67; A_6^{37} = -0,08; A_7^{67} = 0,29;$$

$$1_6^{10} = 0,05; \rho_3^{67} = 0,29; 1_3\phi_{12}^{67} = 0,10;$$

Значения полуширин диеновых углеводов

Соединение	Спектральный интервал, см <sup>-1</sup>			
	2900—3100	1600—1660	1300—1460	800—1000
Изопрен	30	5	12	15
2,3-диметилбутадиен-1,3	30	5	10—12	15
Цис-1,3-пентадиен	30	5	12—15	15
Транс-1,3-пентадиен	30	5	15	15
2,4-гексадиен	25	5	15	15
2,5-диметил-2,4-гексадиен	30	8	15—18	15
4-Метил-1,3-пентадиен	30	5	15	15—18
2-метил-1,3-пентадиен	30	5	12—15	12
2,4-диметил-1,3-пентадиен	30	8	12—15	15

$${}^2_3\Phi_3^{67} = 0,047; \quad {}^1_{23}\beta^3 = 0,03;$$

$$\mu_{C-C} = -0,40D; \quad \partial\mu_{C-C} / \partial Q_{C-C} = 0,30D/\text{Å};$$

$$\partial\mu_{\geq CH} / \partial \beta_{\geq CH} = 0,48D/\text{Å}.$$

Их экспериментальные [18] и расчетные спектральные кривые приведены на рис. 4. Для соединений данной группы в интенсивности характеристических полос в области 2900—3100 см<sup>-1</sup> основной вклад вносят производные дипольных моментов связей СН групп СН<sub>3</sub>, СН<sub>2</sub> по координате растяжения

$$q [4] (\partial\mu_{CH_3} / \partial q_{CH_3}; \quad \partial\mu_{CH_2} / \partial q_{CH_2};$$

$$\partial\mu_{CH} / \partial q_{CH}) \text{ и } q' (\partial\mu_{CH_3} / \partial q'_{CH_3};$$

$$\partial\mu_{CH_2} / \partial q'_{CH_2});$$

для области 1650—1600 см<sup>-1</sup> — производные  $\partial\mu_{C=C} / \partial Q_{C=C}$  и дипольных моментов связей СН<sub>2</sub> и  $\geq CH$  (после замещения в группе СН<sub>2</sub> одного атома водорода) по углам НСС и НСН; для 1300—1460 см<sup>-1</sup> — производные дипольных моментов связей СН групп СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> по прилежащим углам

НСС и НСН и сами дипольные моменты  $\mu_{CH_3}$ ;  $\mu_{CH_2}$ ,  $\mu_{CH}$ ,  $\mu_{\geq CH}$ ; в области 800—1000 см<sup>-1</sup> —  $\mu_{CH}$ ,  $\mu_{\geq CH}$  и производная  $\mu_{CH_3}$  по прилежащим углам НСС и НСН.

III. Для соединений этой группы спектральные кривые в ИК области получены на основе переноса силовых постоянных и электрооптических параметров с учетом места замещения водорода в группе СН<sub>3</sub>. Теоретические и экспериментальные [19, 20] спектры приведены на рис. 5.

Все спектральные кривые построены с учетом предположения о переносимости [6] в определенном спектральном интервале полуширин полос поглощения в ряду родственных соединений для частот, которые являются характеристическими для данного ряда (таблица).

Хорошее соответствие теоретических и экспериментальных спектров доказывает правильность определения силовых и электрооптических параметров для углеводов рассматриваемого ряда и возможность на их основе проведения априорных расчетов ИК спектров сложных соединений в целях их диагностики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акишин П. А., Вилков Л. В., Мочалова Н. И. О конфигурации молекул изопрена в парах. — Журн. структ. химии, 1961, т. 2, № 2, с. 209. — 2. Баранов В. И., Грибов Л. А. Об одном возможном методе расчета колебательной структуры электронных спектров. — Опт. и спектр., 1978, т. 45, вып. 3, с. 463—471. — 3. Батуев М. И., Онищенко А. С., Матвеева А. Д., Аронова Н. И. Оптические исследования геометрической и поворотной изомерии диенов. — Докл. АН СССР, 1960, т. 132, № 3, с. 581—584. — 4. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. — 5. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчетов колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Изд-во АН СССР, вып. 1, 1979. — 6. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. — 7. Джессати С., Коптев Г. С., Тюлин В. И., Татевский В. И. Расчет частот и форм нормальных колебаний молекул изопрена C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>. — Вестн. МГУ, 1966, № 5, с. 3—6. — 8. Никитин В. Н., Крейн-Робинсон Н., Маклаков

Л. И., Волькенштейн М. В. Расчет и интерпретация колебательных спектров изопрена. — Опт. и спектр. Сб. 2. Молекулярная спектроскопия, 1963, с. 330—334. — 9. Пентин Ю. А., Панченко Ю. Н., Трещова Е. Т., Шарипов И. З. Исследования ИК спектров поглощения и спектров комбинационного рассеивания дипропенила и диаллила в жидких и твердых фазах в связи с вопросом о поворотной изомерии. — Опт. и спектр., 1961, т. 10, вып. 1, с. 55—62. — 10. Свердлов Л. М., Крайнов Е. П., Ковнер М. А. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. — 11. Тарасова Н. В., Свердлов Л. М. Расчет и интерпретация колебательных спектров изопрена. — Опт. и спектр., 1966, т. 21, вып. 3, с. 303—307. — 12. Тарасова Н. В., Свердлов Л. М. Расчет и интерпретация колебательных спектров транс- и цис-пиперилена. — Опт. и спектр. Сб. 3: Молекулярная спектроскопия, 1967, с. 140—145. — 13. Тарасова Н. В., Свердлов Л. М. Расчет и интерпретация колебательных спектров 2,3-диметилбутадиена-1,3. — Журн. физич. химии, 1968, т. 42, № 7, с. 1606—1610. — 14. Тодоровский А. Т. Расчет кривых спектрального распределения

коэффициента поглощения многоатомных молекул на базе машинной библиотеки стандартных фрагментов. — Автореф. канд. дис. М., 1978. — 15. Эляшберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. М.: Наука, 1980. — 16. Aten C. F., Hedberg L., Hedberg K. — J. of Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, N 10, p. 2467—2463. — 17. Benz R. C., Claspary P. C. — J. of Amer. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 1799—1802. — 18. DMS. Raman / IR Atlas of organic compounds. Weinheim, Verlag Chem., 1974—1977, vol. 1—3. — 19. Nat. Bur. Standart. USA. Amer. Petrol. inst. Research, Project, 44, 1949. — 20. The Sadtler standart spectra. Infrared grating spectra. Philadelphia, Sadtler research, laborat., 1973.

*Статья поступила 25 апреля 1983 г.*

#### SUMMARY

On the basis of fragmentary calculation method with the use of experimental data on frequencies and intensities for a number of diene carbonhydrogens (isoprene  $C_5H_8$ ; 2,3-dimethylbutadiene-1,3  $C_6H_{10}$ ; cis-1,3-pentadiene  $C_5H_8$ ; trans-1,3-pentadiene  $C_5H_8$ ; 2,4-hexadiene  $C_6H_{10}$ ; 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene  $C_8H_{14}$ ; 4-methyl-1,3-pentadiene  $C_6H_{10}$ ; 2-methyl-1,3-pentadiene  $C_6H_{10}$ ; 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene  $C_7H_{12}$ ) a complete calculation of infrared spectra up to constructing a spectral curve of absorption coefficient was carried out.