

УДК 547.315.1:543.422.4

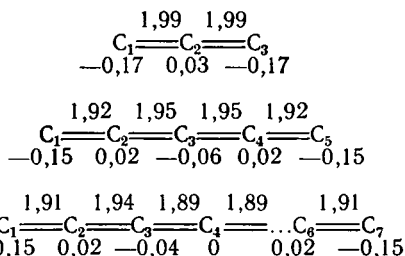
РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ КУМУЛЕНОВ

О. В. НОВОСЕЛОВА, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Одной из важнейших задач теории колебательных спектров многоатомных молекул является расчет не только частот колебаний, но и соответствующих интенсивностей полос. В большой серии работ [8, 11, 12, 20] было показано, что массовые расчеты могут выполняться на полупэмпирической основе. Особенно удобно использовать для этого так называемую валентно-оптическую теорию [5]. Важно накопить сведения об электрооптических параметрах для молекул разных классов. С указанной целью было предпринято настоящее исследование, в котором электрооптическая задача решается для ряда молекул класса кумуленов.

Молекулы кумуленов, как известно [4], отличаются линейным строением основной цепи $-(C=C)_n-$, которое зависит от числа кумулированных двойных связей n : при четном $n(C_3H_4, C_5H_4)$ сопряженные двойные связи расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, при нечетном $n(C_4H_4, C_6H_4)$ — в одной плоскости [32]. Исследование электронной структуры кумуленов подтверждает положение о локализации π -электронов в основном электронном состоянии молекулы [25], т. е. аллен и его гомологи могут быть описаны локализованными кумулированными двойными связями. Полученные на основе квантомеханических расчетов данные о распределении электронной плотности в кумуленах с четным числом двойных связей $C=C$ [26] свидетельствуют об альтернировании зарядов (и порядков связей) на атомах углерода вдоль цепи. Это демонстрируется следующей схемой:



(верхние цифры — порядки связей, нижние — заряды на атомах).

При увеличении n заряды на атомах центральных связей стремятся к постоянству, при этом заряды на атомах углерода концевых

связей практически не зависят от длины кумулена. Порядки связей говорят о выравнивании последних в кумуленах по мере увеличения длины цепи при четном и нечетном n , что подтверждается количественными данными, полученными Е. М. Поповым и Г. А. Коганом [14]. В ряду кумуленов наблюдается значительное колебание в длине $C=C$. При переходе от аллена к бутатриену уменьшается длина центральной связи и увеличивается длина концевых (1,318 Å), у пентатетраена длины концевых связей составляют уже 1,295 Å, а при дальнейшем увеличении цепи ($n > 5$) все длины связей, за исключением концевых $C=C$, имеют одинаковые значения [14, 22].

Каждый тип силового поля органического соединения характеризуется вполне определенным распределением электронной плотности, однако нередко силовое поле молекулы может обладать признаками различных типов. По классификации Е. М. Попова [14], аллен относится к силовому полю несопряженного типа. Исследования показали, что в молекулах C_5H_4 и C_7H_4 связи более делокализованы [26], чем в молекуле C_3H_4 .

Таким образом, при увеличении n уменьшаются силовые постоянные крайних связей, возрастают силовые постоянные центральных и смежных связей, появляются недиагональные постоянные, учитывающие взаимодействие связей, которые не имеют общего атома. Следовательно, кумулены, отнесенные к силовому полю несопряженного типа, приобретают с увеличением n черты силового поля мезомерного типа. Это предположение подтверждается расчетом, выполненным для бутатриена [13]. Так, для низших соединений рассматриваемого ряда характерны незначительные постоянные взаимодействия смежных связей $C=C$ (аллен — 0,25), которые растут с увеличением длины цепи (бутатриен — 1,2). Распределение интенсивностей в ИК спектре для данного ряда носит вполне определенный характер: высокой интенсивностью обладают полосы, соответствующие неплоскому колебанию группы CH_2 , асимметричным колебаниям групп $Q^-(C=C)$, для метилзамещенных еще добавляется полоса для $Q^-(C-C)$. Простейшими и наиболее изученными представителями данного класса являются аллен и бутатриен.

Расчеты частот и форм колебаний кумуленов выполнены нами в системе естественных колебательных координат по методу Ельяшевича-Вильсона [3, 5], интенсивности в ИК спектрах получены на основе валентно-оптической теории по методу, предложенному Л. А. Грибовым [6, 7], колебательные спектры кумуленовых соединений рассчитаны с помощью комплекса программ В. А. Дементьева [9] на ЭВМ ЕС-1040. В приводимых расчетах все производные от дипольных моментов связей по естественным координатам даны в Д/А, дипольные моменты — Д, значение силовых постоянных — $K_i \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, ангармоничность учитывалась введением спектроскопической массы водорода. Были исследованы соединения ряда кумуленов $\text{H}_2\text{—C(=C)}_n\text{—H}_2$ при $n=2,3$ совместно с соединениями, где атом водорода замещен группой CH_3 , а также дейтерозамещенные.

А ллен. Молекула аллена C_3H_4 (рис. 1) имеет две сопряженные двойные связи $\text{C}=\text{C}$. Группы CH_2 расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, группа симметрии — D_{2d} [15], колебания по типам симметрии разбиваются следующим образом: $\Gamma=3A_1+B_1+3B_2+4E$. Геометриче-

ские параметры аллена [35] были получены на основании изучения колебательно-вращательной структуры ИК полос поглощения молекул C_3H_4 , C_3D_4 (D_{2d} , $\Gamma=3A_1+B_1+3B_2+4E$), и они оказываются равными

$$r_{\text{CH}} = 1,0872 \text{ \AA}, r_{\text{C}=\text{C}} = 1,308 \text{ \AA}, \angle \text{HCH} = 118^\circ 12'$$

Колебательные спектры поглощения аллена и его дейтерозамещенных исследовались неоднократно, для C_3H_4 и C_3D_4 наиболее полное исследование представлено в работе [34], где были впервые измерены интенсивности данных соединений для ИК спектра. Однако эти измерения дают относительные значения интенсивностей и, кроме того, они не совсем точные. В настоящее время появились исследования, где на основе современных технических средств уточнен ряд частот, значения интенсивностей измерены точнее [33, 39] и выражены в абсолютных единицах; значения частот $\nu_9 \div \nu_{11}$ (C_3H_4 , C_3D_4) неоднократно уточнялись [29, 37] и измерялись соответствующие интенсивности [29, 39]. Колебательный спектр соединения 1,1 — $\text{C}_3\text{H}_2\text{D}_2$ наиболее полно исследован в работе [30] (C_{2v} , $\Gamma=6A_1+4B_2+4B_1+A_2$). Силовое поле аллена определялось различными авторами и в различных системах координат [24, 31, 38]. Первые силовые постоянные аллена и его дейтерозамещенных с использованием естественных колебательных координат найдены Л. М. Свердловым [16, 18]. Это силовое поле принято нами за исходное. С использованием экспериментальных значений частот [30, 33] C_3H_4 , C_3D_4 , 1,1 — $\text{C}_3\text{H}_2\text{D}_2$ были определены силовые постоянные аллена путем решения обратной спектральной задачи, а затем уточнены тем же способом для всего ряда рассматриваемых кумуленов. Приведем результаты:

$$\begin{aligned} K_1 &= 8,55^1; K_3 = 15,10; K_{12} = 0,55; K_{13} = \\ &= 0,77; K_{56} = 0,47; H_1^5 = 0,30; H_5^6 = 0,30; \\ h_1^2 &= 0,04; A_5^{15} = 0,55; a_1^{12} = 0,29; a_1^{15} = \\ &= 0,43; l_{12}^{15} = 0,018; l_{56}^{15} = 0,10; l_{15}^{25} = - \\ &- 0,008; l_{25}^{56} = - 0,10; \rho_5^{12} = 0,274; \\ 5_6 \Phi_5^{12} &= 0,06; \chi_{12}^{34} = 0,521. \end{aligned}$$

При определении электрооптических параметров за исходные были взяты электрооптические параметры этилена [11] и использовались значения, предложенные для аллена [1] ($\partial \mu_{\text{C}=\text{C}} / \partial Q_{\text{C}=\text{C}} - \partial \mu_{\text{C}=\text{C}} / \partial Q_{\text{C}=\text{C}} = -1,3 \text{ Д/А}$). В силу симметрии принималось $\mu_{\text{C}=\text{C}} = 0$, кроме того, предполагалось слабое перекрытие электронных облаков связей $\text{C}=\text{C}$ с группой CH_2 . Высокое значение $\partial \mu_{\text{C}=\text{C}} / \partial Q_{\text{C}=\text{C}}$ объясняется поляризуемостью связи $\text{C}=\text{C}$, поскольку она присоединена к различным функциональным группам. Аналогичное высокое значение

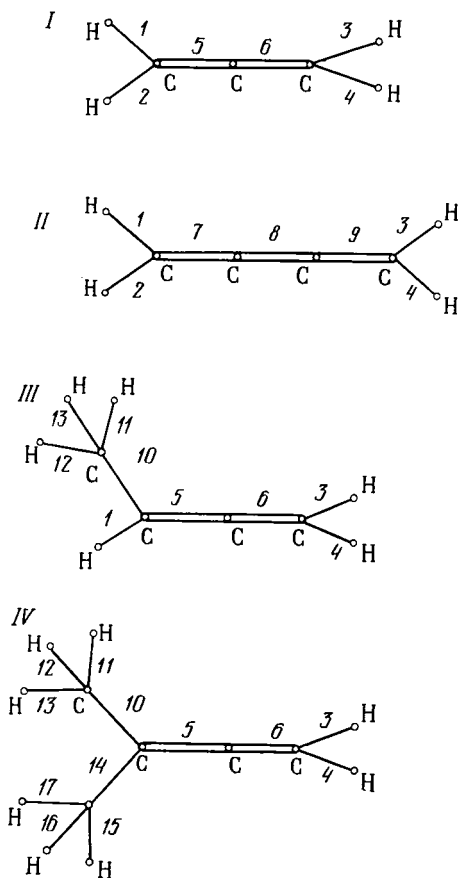


Рис. 1. Строение молекул кумуленов. I — аллен; II — бутатрисен; III — метилаллен; IV — диметилаллен.

¹ Обозначение силовых постоянных, как в работе [7].

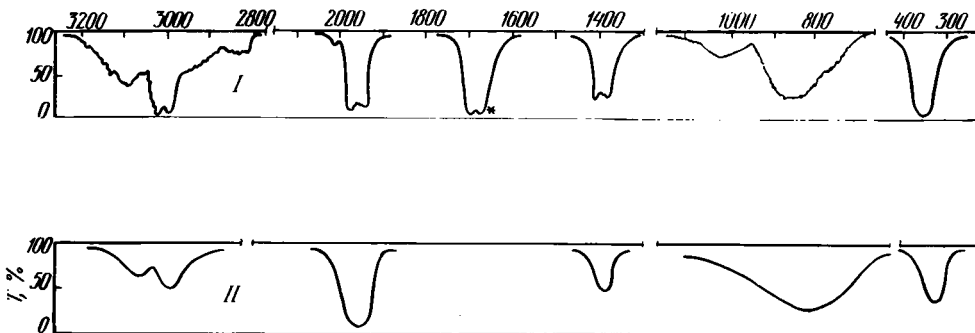


Рис. 2. ИК спектр аллена.
I — эксперимент; II — расчет (* составная частота).

$\frac{\partial \mu_{C=C}}{\partial Q_{C=C}} = -1,38 D/\text{Å}$ [21], принятое для пропилена, при малом значении $\mu_{C=C} = 0,06D$ объясняется также поляризуемостью связи C=C в пропилене. Таким образом, по-видимому, для олефинов и кумуленов, содержащих C=C связи и относящихся к силовому полю несопряженного типа, характерно высокое значение $\frac{\partial \mu_{C=C}}{\partial Q_{C=C}}$ при малом $\mu_{C=C}$. После решения обратной электрооптической задачи для C_3H_4 и C_3D_4 получены следующие значения электрооптических параметров:

$$\begin{aligned} \mu_{CH_2} &= 0,7D; \mu_{C=C} = 0; \frac{\partial \mu_{CH}}{\partial q_{CH}} = \\ &= 0,2D/\text{Å}; \frac{\partial \mu_{CH}}{\partial q'_{CH}} \approx 0,010D/\text{Å}; \frac{\partial \mu_{CH}}{\partial \alpha_{HCH}} = \\ &= 0,82 D/\text{Å}; \frac{\partial \mu_{CH}}{\partial \beta_{HCC}} = \\ &= 0,10D/\text{Å}; \frac{\partial \mu_{C=C}}{\partial Q_{C=C}} = -1,58D/\text{Å}; \\ \frac{\partial \mu_{C=C}}{\partial Q'_{C=C}} &= 0,10D/\text{Å}. \end{aligned}$$

В работе [33] экспериментальные интенсивности B даны в км/моль, в нашей статье значения $(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i})^2$ переведены в единицы $(D/\text{Å})^2$ с помощью множителя $2,553 \cdot 10^{-2}$, для перевода экспериментальных значений интенсивностей Γ ($\text{см}^2/\text{моль}$) [39] в единицы $(D/\text{Å})^2$ использовался множитель $0,256 \cdot 10^{-6} \times \nu$ [10]. Полученные значения частот и интенсивностей приведены в табл. I для C_3H_4 , C_3D_4 , 1,1- $C_3H_2D_2$. Экспериментальный и теоретический ИК спектры для C_3H_4 [34] и C_3D_4 [39] представлены на рис. 2 и 3.

Б у т а т р и е н. Молекула бутатриена C_4H_4 (рис. 1) имеет три сопряженные связи C=C, группы CH_2 находятся в одной плоскости, цепочка $=C=C=C=C=$ линейная,

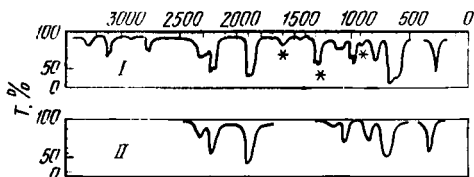


Рис. 3. ИК спектр тетрадейтероаллена.
Обозначения те же, что на рис. 2.

группа симметрии D_{2h} [15], колебания разбиваются по типам симметрии согласно формуле:

$$\Gamma = 4A_g + A_u + 3B_{1g} + 1B_{1u} + \\ + B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3u}.$$

Значения

$$r_{C_1=C_2} = 1,318\text{Å} \text{ и } r_{C_2=C_3} = 1,283\text{Å}$$

определены методом электронной дифракции [22], $r_{CH} = 1,089\text{Å}$, угол $\text{CHC} = 118,2^\circ$ [36]. Было предпринято несколько попыток интерпретации колебательного спектра C_4H_4 [28, 36], более полное отнесение дано Ф. А. Миллером [36]. Основную трудность вызвало правильное отнесение низких частот ν_6, ν_8, ν_9 в спектре комбинационного рассеивания. С. Кивин [28] предложил другое отнесение этих частот на основе анализа результатов эксперимента [36]. Значение $\nu_8 = 663 \text{ см}^{-1}$ он нашел низким и заменил его $\nu_8 = 1090 \text{ см}^{-1}$, которое Ф. А. Миллер отнес к $2\nu_5$ ($\nu_5 = 544 \text{ см}^{-1}$). Такое отнесение подтверждается нашими расчетами. Попов [13] относит к этому колебанию частоту $\nu_8 = 1255 \text{ см}^{-1}$. В данной работе принято отнесение, выполненное С. Кивинем [28], из-за лучшего совпадения с нашими расчетами. Кроме того, силовое поле C_4H_4 получено переносом силового поля аллена. Характер распределения электронной плотности в основном состоянии молекулы бутатриена позволяет получить нулевое приближение силового поля путем комбинаций полей аллена и бутадиена. Для лучшего совпадения с экспериментом было дополнительно введено взаимодействие координат, не имеющих общего атома ($i_{78}^{89}, 89\phi_7^{12}$), поскольку с увеличением n кумулены приобретают черты поля мезомерного типа. Далее силовое поле уточнялось путем решения обратной спектральной задачи для C_3H_4 и C_4H_4 и окончательно для всего ряда. Получены следующие значения силовых постоянных: $K_7 = 17,80; K_8 = 14,20; H_1 = 1,20; H_2 =$

$$-0,50; i_{17}^{78} = i_{27}^{78} = 0; i_{78}^{89} = 0,003;$$

$$89\phi_7^{12} = -0,20; \chi_{12}^{34} = 0,398,$$

остальные постоянные такие же, как и в молекуле аллена. Электрооптические параметры перенесены из C_3H_4 , при этом полагалось также, что перекрывание электрон-

Экспериментальные и расчетные значения частот
 и абсолютных интенсивностей аллена

Симметрия	Эксперимент [33]		Эксперимент [39]		Расчет	
	$\nu_i, \text{см}^{-1}$	$A_i, (\text{D}/\text{Å})^2$	$\nu_i, \text{см}^{-1}$	$A_i, (\text{D}/\text{Å})^2$	$\nu_i, \text{см}^{-1}$	$A_i, (\text{D}/\text{Å})^2$
C₃H₄						
A ₁	3015*		3015*		2999	
»	1442,5*		1442,5*		1435	
»	1072,6*		1072,6*		1068	
B ₁	848***		848***		843	
B ₂	3007	0,138±0,031	3006,7	0,1455	3000	0,158
»	1957	1,246±0,038	1965	1,1956	1963	1,306
»	1398	0,178±0,041	1398	0,1350	1397	0,142
E	3085	0,055±0,011	3085,5	0,0351	3084	0,059
»	999	0,114±0,032	999,1	0,1075	1017	0,121
»	841	1,164±0,035	840,8	1,1753	841	1,078
»	356	0,187±0,010	355,3	0,3216	353	0,127
C₃D₄						
A ₁	2195*		2195*		2209	
»	1228*		1228*		1213	
»	874*		874*		878	
B ₁	603,8***		603,8***		604	
B ₂	2230	0,043±0,010	2230	0,1362	2242	0,515
»	1920	1,177±0,064	1920	0,0705	1906	0,916
»	1032	0,059±0,005	1034	0,0636	1035	0,080
E	2330	0,046±0,005	2330	0,0360	2316	0,038
»	824,5	0,074±0,008	824,5	0,0619	812	0,069
»	666,9	0,650±0,030	666,4	0,6528	679	0,565
»	306,5	0,150±0,065	306,5	0,1450	317	0,134
C₃D₂H₂*						
A ₁	3012,8				2999	0,079
»	2226,5				2227	0,294
»	1940,1				1933	1,073
»	1418				1417	0,060
»	1176				1164	0,038
»	924				931	0,014
A ₂	736***				734	
B ₁	2328				2316	0,038
»	845***				842	1,131
»	826**				809	0,0001
»	327				332	0,117
B ₂	3084				3084	0,060
»	996				1017	0,119
»	667				681	0,576
»	336				338	0,148

* Из эксперимента [30].

** Из эксперимента [25].

*** Из эксперимента [31].

ных облаков групп CH₂ и связи C=C слабое и в силу симметрии

$$\mu_{C_1=C_2} = \mu_{C_2=C_3} = 0; \partial\mu_{C_1=C_2} / \partial Q_{C_2=C_3} = 0.$$

Полученные значения частот и интенсивностей представлены в табл. 2. Экспериментальный и теоретический [27, 36] ИК спектры представлены на рис. 4.

Метилаллен. Молекула метилаллена C₄H₆ (рис. 1) имеет две сопряженные двойные связи C=C, группа CH₂ поверну-

та на 90° к плоскости, содержащей связи C—C и C=C, цепочка =C=C= линейная. Молекула относится к группе симметрии C_s, разбиение колебаний по типам симметрии: $\Gamma = 8A'' + 15A'$ [18], геометрия молекулы [18]:

$$\begin{aligned} r_{CH_2} &= 1,07\text{Å}, r_{C=C} = 1,308\text{Å}, r_{CH_2} = \\ &= 1,09\text{Å}, r_{C-C} = 1,54\text{Å}, \sphericalangle CCC = 123^\circ, \\ &\sphericalangle HCC = 117^\circ, \end{aligned}$$

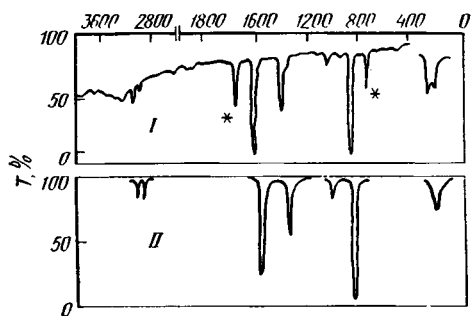


Рис. 4. ИК спектр бутатриена.
Обозначения те же, что на рис. 2.

углы группы CH_3 приняты тетраэдрически. Исходное силовое поле метилаллена получено путем переноса силового поля аллена и группы CH_3 [12], затем решением обратной спектральной задачи уточнено для всего ряда. Полученные значения силовых постоянных:

$$K_1 = 8,66; K_{10} = 6,90; K_{15} = 0,734; K_{510} = 1,40; K_{110} = 0,70; h_1^2 = 0,030; H_5^{10} = 0,50; I_{15}^{110} = 0,018; I_{510}^{1011} = -0,10; A_{10}^{110} = 0,20; A_{10}^{510} = 0,40; A_{10}^{15} = -0,08; I_{510}^{110} = 0,20; I_{15}^{56} = -0,10; I_{56}^{510} = 0,$$

остальные постоянные, как в молекуле C_3H_4 , а для группы CH_3 , как в молекуле метилацетилена [12]. В C_4H_6 появляется

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения частот и абсолютных интенсивностей бутатриена

Симметрия	Эксперимент [36]; $\nu_i, \text{см}^{-1}$	Расчет	
		$\nu_i, \text{см}^{-1}$	$A_i, (\text{D}/\text{\AA})^2$
A_g	2995	2997	
»	2079	2076	
»	1430	1419	
»	878	875	
A_u	(736)*	736	
B_{3u}	2994	2998	0,131
»	1608	1605	0,566
»	1370	1378	0,275
B_{2g}	878	865	
»	544	522	
B_{2u}	3080	3086	0,121
»	1060	1051	0,221
»	215	198	0,092
B_{1g}	3059	3086	
»	1090	1075	
»	458	483	
B_{1u}	854	848	2,261
»	215	212	0,075

* Теоретическое значение из работы [36].

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные значения частот и абсолютных интенсивностей метилаллена

Симметрия	Эксперимент [18]		Расчет	
	$\nu_i, \text{см}^{-1}$	A_i	$\nu_i, \text{см}^{-1}$	$A_i, (\text{D}/\text{\AA})^2$
A'	3061	—	3066	0,038
»	3010	—	2999	0,080
»	2965	C.	2975	0,371
»	2905	»	2925	0,540
»	1970	»	1978	1,179
»	1453	Ср.	1457	0,066
»	1437	»	1444	0,096
»	1389	Сл.	1386	0,332
»	1330	Ср.	1325	0,225
»	1134	Сл.	1140	0,023
»	1074	Ср.	1060	0,109
»	876	Сл.	877	0,006
»	853	Оч. с.	854	1,106
»	555	—	556	0,117
»	210	—	227	0,031
A''	3061	—	3084	0,060
»	2965	C.	2976	0,322
»	1453	Ср.	1452	0,080
»	1102	Ср.	1023	0,135
»	1011	—	1031	0,005
»	859	—	853	0,351
»	523	—	517	0,029
»	322	—	322	0,169

Примечание. Оценочные значения интенсивностей: С. — сильная, Ср. — средняя, Сл. — слабая, Оч. с. — очень сильная.

сильное взаимодействие связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$, смежной с ней, а также связи $\text{C}-\text{C}$ с прилежащими углами $\angle \text{CCC}$ и $\angle \text{CCH}$ группы CH_3 . Электрооптические параметры перенесены из аллена, а для группы CH_3 взяты из работы [12]. Для C_4H_6 (так же, как и для $1,1-\text{C}_3\text{H}_8$) не принималось во внимание перекрытие электронных облаков групп $\text{C}-\text{C}$ и CH_3 . Значения

$$\begin{aligned} \mu_{\text{C}-\text{C}} &= -0,70\text{D}; \partial\mu_{\text{C}-\text{C}}/\partial Q_{\text{C}-\text{C}} = \\ &= 0,38\text{D}/\text{\AA}; \mu_{\text{C}=\text{C}} = 0; \partial\mu_{\text{C}-\text{C}}/\partial \gamma_{\text{C}-\text{C}=\text{C}} = \\ &= 0,28\text{D}/\text{\AA}; \partial\mu_{\text{C}-\text{C}}/\partial \gamma'_{\text{C}-\text{C}=\text{C}} = \\ &= -0,08\text{D}/\text{\AA}; \partial\mu_{\text{C}-\text{C}}/\partial \gamma_{\text{C}-\text{C}-\text{C}} = 0,80\text{D}/\text{\AA} \end{aligned}$$

взяты из $1,1-\text{C}_5\text{H}_8$. Для группы CH приняты значения, аналогичные группе CH_2 . При данных электрооптических параметрах наблюдается хорошее качественное соответствие вычисленных абсолютных интенсивностей и экспериментальных [18]. Полученные значения абсолютных интенсивностей и частот представлены в табл. 3.

1,1 — диметилаллен. Молекула 1,1 — диметилаллена C_5H_8 (рис. 1) имеет две сопряженные связи $\text{C}=\text{C}$, плоскость группы CH_2 повернута на 90° к плоскости $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, цепочка $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ линейная. Геометрия молекулы [17]

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные значения частот и абсолютных интенсивностей 1,1-диметилаллена

Симметрия	Эксперимент [17]; ν_i , см ⁻¹	Расчет	
		ν_i , см ⁻¹	A_i , (D/Å) ²
A_1	2987	3003	0,085
»	2965	2978	0,570
»	2916	2926	0,297
»	(1994)*	2000	0,9234
»	1470	1469	0,074
»	1438	1440	0,127
»	1389	1373	0,152
»	1286	1299	0,331
»	1004	959	0,099
»	726	727	0,003
»	349	362	0,073
B_1	2965	2977	0,195
»	2916	2927	0,819
»	1453	1453	0,025
»	1369	1388	0,483
»	1191	1202	0,205
»	1004	955	0,014
»	848	843	1,088
»	(554)*	546	0,153
»	(187)*	213	0,008
B_2	3051	3082	0,060
»	2965	2976	0,639
»	1470	1455	0,201
»	1068	1049	0,168
»	1004	1032	0,136
»	442	451	0,048
»	187	209	0,0003
A_2	2965	2976	
»	1470	1446	
»	1004	979	
»	(617)*	617	

* Теоретическое значение взято из работы [17].

$$r_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}, r_{CH_2} = 1,07 \text{ \AA}, r_{C=C} = 1,308 \text{ \AA}, r_{CH_3} = 1,09 \text{ \AA}, \angle CCC = 117^\circ,$$

углы группы CH_3 приняты тетраэдрическими. 1,1 — C_3H_8 принадлежит к точечной группе симметрии C_{2v} , имеются колебания [17]: $\Gamma = 11A_1 + 9B_1 + 8B_2 + 5A_2$. За исходное силовое поле берется поле C_4H_6 . Окончательный результат дает решение обратной спектральной задачи для всего ряда, при этом получены значения:

$$-K_{1014} = 1,10; l_{514}^{510} = 0,10; l_{56}^{510} = 0,12; H_3^4 = 0,40; \rho_5^{1014} = 0,26; {}_{56}^{\phi_5^{1014}} = 0,010,$$

остальные параметры, как в молекулах аллена и метилацетилена C_3H_4 [12]. Так же, как и в молекуле C_3H_4 , имеет место сильное взаимодействие связей $C-C$ друг с другом, со связью $C=C$, с прилегающими углами $\angle CCH$, $\angle CCC$. Электрооптические параметры перенесены из аллена и группы CH_3 [12], при этом полагалось, что перекрытия электронных облаков групп CH_3 с CH и CH_2 с $C=C$ не происходит. Произведенные расчеты подтверждают предположение [15] о малости значения $\mu_{C=C}$ (здесь принято $\mu_{C=C} = 0$). После решения обратной электрооптической задачи для диметилаллена получены следующие параметры:

$$\begin{aligned} \partial \mu_{C-C} / \partial \nu_{C-C} &= 0,28 D/\text{\AA}; \\ \partial \mu_{C-C} / \partial \nu'_{C-C} &= -0,08 D/\text{\AA}; \mu_{C=C} = 0; \\ \mu_{C-C} &= -0,7 D; \partial \mu_{C-C} / \partial Q_{C-C} = \\ &= 0,38 D/\text{\AA}; \partial \mu_{C-C} / \partial Q'_{C-C} = 0,10 D/\text{\AA}; \\ \partial \mu_{C-C} / \partial \nu_{C-C-C} &= 0,80 D/\text{\AA}. \end{aligned}$$

Значения частот и интенсивностей представлены в табл. 4, экспериментальный [23] и теоретический спектры C_5H_8 — на рис. 5.

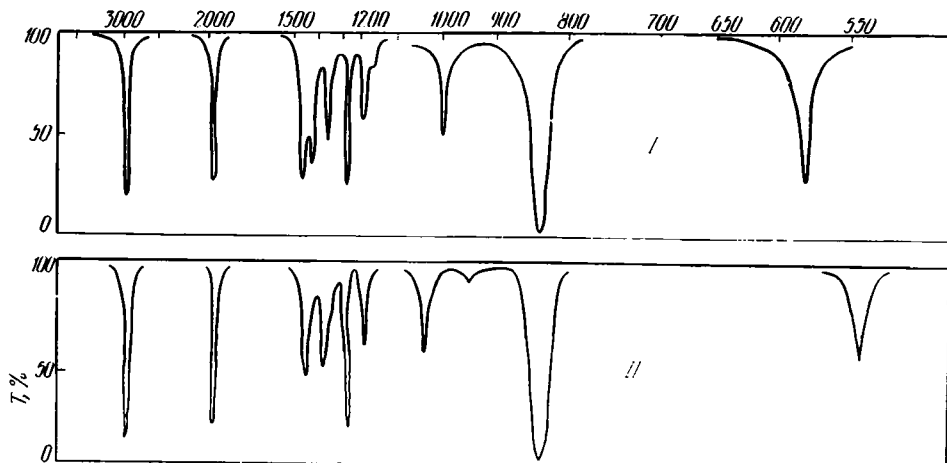


Рис. 5. ИК спектр 1,1-диметилаллена. Обозначения те же, что на рис. 2.

Для молекул класса кумуленов получен единый набор силовых и электрооптических параметров. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных кривых поглощения ИК спектра дает основание утверждать, что для каждого класса соединений могут быть определены свои наборы силовых и электрооптических параметров. Таким образом, ста-

новится возможным исходя из структурной формулы вещества, имея единый набор силовых и электрооптических параметров определенного ряда соединений, построение теоретической кривой поглощения для любого соединения данного ряда с учетом характера изменения свойств молекулы в этом ряду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов М. Г. Колебательные спектры неперелых углеводов. — *Опт. и спектр.*, 1963, т. 15, с. 31—37.
2. Борисов М. Г. Колебательные спектры неперелых углеводов. — *Опт. и спектр.*, 1968, т. 24, с. 72—77.
3. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ, 1960.
4. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
5. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевский М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
6. Грибов Л. А. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
7. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976.
8. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Вып. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1979.
9. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы в теории колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1981.
10. Грибов Л. А., Смирнов В. Н. Интенсивности в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул. — *Успехи физич. наук*, 1961, т. 75, с. 527—567.
11. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Тодоровский А. Т. Определение электрооптических параметров бензола, его алкилзамещенных и парафина на основе интенсивностей в ИК спектрах. — *Журн. прикл. спектр.*, 1978, т. 28, вып. 2, с. 295—301.
12. Новоселова О. В., Грибов Л. А. Параметры для расчетов инфракрасных спектров молекул ацетиленового ряда. — *Изв. ТСХА*, 1981, вып. 6, с. 162—169.
13. Попов Е. М., Коган Г. А. О некоторых закономерностях силовых полей органических молекул. — *Журн. структ. химии*, 1967, т. 8, с. 476—483.
14. Попов Е. М., Коган Г. А. Строение сопряженных углеводов с открытыми цепями. — *Успехи химии*, 1968, т. 37, с. 256—295.
15. Свердлов Л. М., Крайнов Е. П., Ковнер М. А. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
16. Свердлов Л. М. Колебательные спектры и постоянные потенциальной энергии аллена и тетрадейтероаллена. — *Опт. и спектр.*, 1956, т. 1, с. 540—543.
17. Свердлов Л. М., Борисов М. Г., Тарасова Н. В. Колебательные спектры неперелых углеводов. — *Опт. и спектр.*, 1958, т. 5, с. 354—364.
18. Свердлов Л. М., Борисов М. Г. Колебательные спектры неперелых углеводов. — *Опт. и спектр.*, 1960, т. 9, с. 432—437.
19. Тодоровский А. Т., Дементьев В. А. Фрагментарный расчет колебательных спектров алколбензолов. — *Журн. прикл. спектр.*, 1978, т. 28, с. 864—869.
20. Тодоровский А. Т., Дементьев В. А., Грибов Л. А. Расчет спектральных кривых поглощения на базе машинной библиотеки стандартных фрагментов. — *Журн. прикл. спектр.*, 1978, т. 29, с. 97—100.
21. Финкель А. Г., Борисов М. Г., Свердлов Л. М. Экспериментальное и теоретическое исследование абсолютных интенсивностей инфракрасных спектров углеводов в газовой фазе. — *Опт. и спектр.* 1965, т. 19, с. 65—70.
22. Almenningen A., Bastiansen O., Trattenberg M. — *Acta Chem. Scand.*, 1961, vol. 15, p. 1557—1562.
23. American Petroleum Institute Research Project. Infrared spectral data. Paulsboro, New Jersey, Socomy Mobil Laboratories.
24. Andersen B., Stolevik R., Bunvoll J., Cyvin S. G., Hagen G. — *Acta Chem. Scand.*, 1967, vol. 21, p. 1759—1766.
25. Bieri G., Dill J. D., Heilbronner E., Maler G. P. — *Helv. Chem. Acta*, 1977, vol. 20, p. 629—637.
26. Brown L. D., Lipscomb W. N. — *J. Amer. Soc.*, 1977, vol. 99, p. 3968—3977.
27. Cyvin S. J. — *Acta Chem. Scand.*, 1963, vol. 17, p. 2123—2124.
28. Cyvin S. J., Hagen G. — *Acta Chem. Scand.*, 1969, vol. 23, p. 2037—2046.
29. Duncan J., Elles D., Wringht I. J., Stone J. M., Mills J. M. — *J. of Mol. Spectr.*, 1971, vol. 38, p. 508—511.
30. Fletcher W., Thompson W. — *J. of Mol. Spectr.*, 1968, vol. 25, p. 240—268.
31. Hegelund F., Duncan J., Mc Kean D. C. — *J. of Mol. Spectr.*, 1977, vol. 65, p. 366—378.
32. Jochim J., Karich G. — *Tetrahedron letters*, 1976, N 17, p. 1395—1398.
33. Koga Y., Kondo S., Saeki S. — *J. of Chem. Phys.*, 1979, vol. 71, p. 2404—2411.
34. Lord R. C. Venkaleswarlu P.-J. of Chem. Phys., 1952, vol. 20, p. 1234—1247.
35. Maki A. G., Toth R. A. — *J. of Mol. Spectr.*, 1965, vol. 17, p. 136—155.
36. Miller F. A., Matsubara I. — *Spectrochim. acta*, 1966, vol. 22, p. 173—186.
37. Mills J. M., Smith W. L., Duncan J.-J. of Mol. Spectr., 1965, vol. 16, p. 349—377.
38. Tanave K., Saeki S. — *Bull. of the Chim. Sos. of Japan*, 1974, vol. 47, p. 1947—1951.
39. Youngquist M., Crawford B., Grand J. Oberend. — *J. of Phys. Chem.*, 1979, vol. 83, p. 2638—2639.

Статья поступила 11 марта 1982 г.

SUMMARY

On the basis of experimental data of frequencies and intensities in infra-red absorption spectra united set of force constant and electrooptical parameters for molecules of cumulen series (C_3H_4 , $C_3H_2D_2$, C_3D_4 , C_4H_4 , C_4H_6 , 1,1 — C_5H_8) was received. Experimental and calculated spectrum curves for infra-red absorption for C_3H_4 , C_3D_4 , C_4H_4 , 1,1 — C_5H_8 were given.