

УДК 535.33

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МЕТИЛФОРМИАТА И МЕТИЛАЦЕТАТА

С. А. СТЕПАНЯН, Л. Г. ПЕЩАНСКАЯ

(Кафедра физики)

Проведен расчет частот колебаний метилформиата и метилацетата в целях нахождения силового поля сложноэфирной группы. Дана подробная интерпретация колебательного спектра указанных соединений.

Сложноэфирная группа входит в состав многих соединений. Положение частот валентных и деформационных колебаний этой группы в колебательном спектре и инфракрасной области в значительной степени зависит от окружения. Многочисленные экспериментальные данные являются тому подтверждением [1, 3, 7]. К сожалению, теоретические работы в литературе встречаются крайне редко. Нами изучается ряд классов соединений, содержащих сложноэфирную группу, для того чтобы установить влияние окружения на ее колебательные частоты и силовые постоянные.

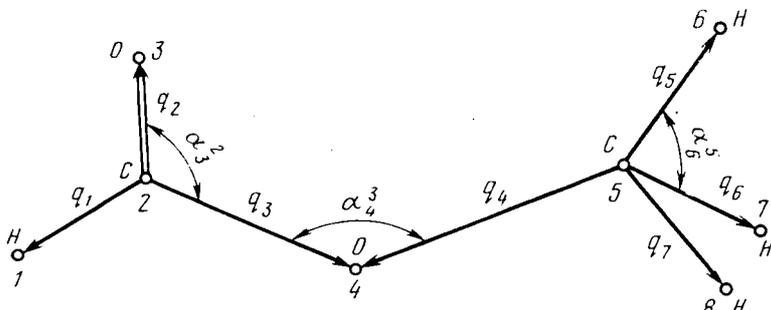
В настоящем сообщении дается решение обратной спектральной задачи для простейших молекул со сложноэфирной группой — метилформиата и метилацетата. Ранее их колебательные спектры были рассчитаны Е. М. Поповым с соавторами [4], однако при расчете использовали независимые координаты, что несколько искажало интерпретацию колебательного спектра, которая, кстати, не приводится в работе, да и силовыми постоянными в настоящее время воспользоваться невозможно, поскольку обычно все расчеты выполняются в независимых координатах.

Следует отметить, что эмпирическая интерпретация колебательного спектра указанных соединений дана в работах [5, 10, 13], в то время как детальное отнесение полос поглощения может быть получено только теоретическим путем.

Нами были использованы те же геометрические параметры молекул метилформиата и метилацетата, что и в [4], а именно: $L_c = zO = 1,2$; $L_{(O)C-O} = 1,334$; $L_{C-O} = 1,437$; $L_{O(C-H)} = 1,101$; $L_{C-C} = 1,515$; $L_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$; $\angle OCO = 125^\circ 52'$; $\angle HCO = 109^\circ 18'$; $\angle COS = 114^\circ 47'$; $\angle CSH = \angle HCN = 109^\circ 28' 16''$. В дальнейшем структуру сложноэфирной группы можно без изменения перенести из молекулы в молекулу в ряду соединений за неизменением соответствующих данных.

Для сопоставления расчетных данных с экспериментом мы пользовались инфракрасными спектрами, приведенными в каталоге Сатлера [11]. Что касается спектров дейтерированных соединений, то они приведены только в работах [4, 12], причем имеются разногласия в отнесениях частот, так, например, полоса 985 см^{-1} в спектре НСООСДз в одном случае отнесена к блоку А', в другом — к блоку А". В последнем случае отсутствует полоса 1055 см^{-1} в блоке А'. Мы провели расчет дейтерированных соединений для уточнения силовых постоянных, применив экспериментальный материал [8, 9]. Получено удовлетворительное согласие с экспериментом.

На рисунке представлена система естественных координат, введенных при расчете метилформиата и метилацетата. Согласно данным микроволновой спектроскопии [5] и электронной дифракции [6], эти молекулы имеют плоскую структуру. Они обладают симметрией C_s . В соответствии с симметрией колебания метилформиата распадаются на 12 плоских (А') и 6 неплоских (А"), а колебания метилацетата — соответственно на 17 (А') и 10 (А"). Исходные силовые постоянные взяты из [2]. В процессе расчета они уточнялись. В табл. 1 приведены силовые постоянные метилформиата. Силовые постоянные сложноэфирной груп-



Система естественных координат молекулы метилформиата.

пы метилацетата и метилформиата мало различаются. Имеющиеся различия связаны с присоединением нового радикала к карбонильному углероду. Так, например, взаимодействие первой связи (C—C в метилацетате и C—H в метилформиате) с углом C—C=O (H—C=O) уменьшилось до $-0,86$ сил. ед. в метилацетате, а взаимодействие C=O с углом ОСО увеличилось до $0,5$ сил. ед. Взаимодействие первой связи с углом $1,3$ также увеличилось до $0,4$ сил. ед. Необходимо отметить, что силовая постоянная C—O связи по сравнению с постоянной чисто ординарной связи в простых эфирах сильно завышена — до 11 сил. ед. [4], что свидетельствует о повышении кратности связи. В табл. 2 приведены частоты колебаний метилформиата и даны отнесения частоты. Из таблицы видно, что колебания сложноэфирной группы вносят вклад в частоты 1737 (C=O валентное), 1224 (O—C=O деформационное), 929 (C—O валентное). В метилацетате области колебаний сохраняются, только в районе $1100-1000$ см^{-1} к валентным C—O колебаниям присоединяется валентное C—C колебание. В целом наши отнесения совпа-

Таблица 1

Характеристика молекулы метилформиата*

Силовые постоянные, $10^6 \cdot \text{см}^{-2}$

$K_1 = 8,15$; $K_2 = 18,6$; $K_3 = 10,2$; $K_4 = 8,0$; $K_5 = K_6 = K_7 = 8,4$; $H_2^1 = 1,1$;
 $H_3^1 = 0,4$; $H_3^2 = 0,8$; $H_4^3 = -0,1$; $H_5^4 = H_6^4 = H_7^4 = 0,05$; $H_7^5 = H_6^5 = H_7^6 = 0,06$;
 $K_{6,7} = 8,4$; $K_{1,2} = 0,8$; $K_{2,3} = 1,6$; $K_{1,3} = 0,72$; $K_{3,4} = 2,7$; $K_{4,5} = K_{4,6} =$
 $= K_{4,7} = 1,03$; $K_{5,6} = K_{5,7} = K_{6,7} = 0,73$; $A_{2,3}^1 = -0,66$; $A_{1,3}^1 = A_{2,3}^2 = 0,1$;
 $A_{1,3}^2 = -0,7$; $A_{2,3}^3 = A_{1,3}^3 = 1,0$; $A_{3,4}^3 = 0,8$; $A_{3,4}^4 = 0,3$; $A_{4,5}^4 = A_{4,6}^4 = A_{4,7}^4 =$
 $= 0,45$; $A_{4,5}^5 = A_{4,7}^5 = 0,43 = A_{4,6}^6$; $A_{5,6}^5 = A_{5,7}^5 = A_{6,6}^6 = A_{6,7}^6 = A_{7,7}^6 =$
 $= 0,35$; $l_{2,3}^1 = 0,1$; $l_{1,3}^1 = l_{4,5}^4 = -0,05$; $l_{3,4}^2 = -0,3$; $l_{1,4}^1 = 0,05$; $l_{4,6}^4 =$
 $= l_{4,7}^4 = l_{4,6}^5 = l_{5,7}^5 = l_{6,7}^6 = l_{6,7}^7 = -0,02$; $l_{5,6}^4 = l_{5,7}^5 = l_{4,6}^6 = l_{5,6}^6 = l_{4,7}^7 =$
 $= l_{6,7}^7 = -0,035$; $\rho_{1,3}^2 = 0,5$; ${}^2_{1,3}\Phi_{3,4}^{2,3} = -0,2$; ${}^2_{1,3}\Phi_{4,5}^{3,4} = 0,03$; ${}^3_{3,4}\Phi_{4,5}^{3,4} =$
 $= -0,04$; $\chi_{3,4}^{2,3} = 0,38$; $\chi_{4,5}^{3,4} = 0,1$

* В соответствии с принятой символикой силовые постоянные означают: K_i — силовая постоянная связи i ; H_j^i — постоянная взаимодействия связей i и j ; K_{ij} — силовая постоянная угла ij ; A_{jk}^i — постоянная взаимодействия связи i с углом jk ; l_{kl}^i — постоянная взаимодействия угловых координат ij и kl ; ρ_{jk}^i — силовая постоянная угла между связью и i плоскостью jk ; χ_{kl}^{ik} — силовая постоянная двугранного угла между плоскостями ij и kl ; ${}^i_{jk}\Phi_{nm}^{lr}$ — постоянная взаимодействия соответствующих координат ρ и χ .

Экспериментальные и рассчитанные частоты и отнесения полос поглощения метилформиата

Частоты		Отнесения	Частоты		Отнесения
экспериментальные	рассчитанные		экспериментальные	рассчитанные	
	Симметрия A'				
			925	929	$\nu_3, \nu_4, \alpha_5^4, \alpha_7^4$
3045	3031	ν_5, ν_6, ν_7	767	766	$\alpha_3^2, \alpha_4^3, \alpha_5^4$
2969	2958	ν_5, ν_6, ν_7	325	298	α_3^2, α_4^3
2943	2945	ν_1			Симметрия A''
1754	1737	$\nu_2, \nu_3, \alpha_2^1, \alpha_3^1$	3012	3029	ν_6, ν_7
1465	1481	$\alpha_6^5, \alpha_7^5, \alpha_7^6$	1465	1492	$\alpha_6^5, \alpha_7^5, \alpha_6^4, \alpha_7^4$
1445	1471	$\alpha_6^4, \alpha_7^4, \alpha_6^5, \alpha_7^5,$ α_7^6	—	1106	$\rho_{1,3}^2, \chi_{3,4}^{2,3}, \chi_{4,5}^{3,4}$
			1032	1013	$\alpha_6^4, \alpha_7^4, \rho_{1,3}^2$
1371	1381	α_2^1, α_3^1	341	269	$\rho_{1,3}^2, \chi_{3,4}^{2,3}, \chi_{4,5}^{3,4}$
1207	1224	$\alpha_2^1, \alpha_3^2, \alpha_3^1$	130	161	$\chi_{4,5}^{3,4}$
1168	1143	$\alpha_5^4, \alpha_6^4, \alpha_7^4, \alpha_7^6$			

дают с литературными данными [12], за исключением деформационных колебаний сложноэфирной группы, к которым мы отнесли полосу 1207 см⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963. —
- Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. — М.: Наука, 1976. —
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. —
- Попов Е. М., Коган Г. А., Стручкова М. И., Желтова В. Н. — ЖСХ, 1971, т. 12, № 1, с. 61—66. —
- Curl R. F. — J. Chem. Phys., 1959, vol. 30, p.1529. —
- O'Jor-man J. M., Shand W., Schomakers V. — J. Am. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 422. —
- McKean D. C., Torto J. — J. Mol. Struct., 1982, vol. 81, N 1, p. 51. —
- King W. T., Crawford B. — J. Mol. Spectr., 1960, vol. 5, p. 421. —
- King W. T., Crawford B. — J. Mol. Spectr., 1960, vol. 5, p. 421. —
- King W. T., Crawford B. — J. Mol. Spectr., 1962, vol. 8, p. 58. —
- Nolin B., Jones R. N. — Can. J. Chem., 1956, vol. 34, p. 1382. —
- The Sadtler standard spectra, standard in frared, 1973, vol. 2, p. 3. —
- Susi H., Zell T. — Spectr. Acta, 1963, vol. 19, p. 1933—45. —
- Wilmshurst J. K. — J. Mol. Spectr., 1957, vol. 1, p. 201.

Статья поступила 17 декабря 1987 г.

SUMMARY

A detailed interpretation of methyl ester formic acid and methyl acetate vibrational spectrum is given. A force field of ester group for formic acid and acetate representatives is obtained.