

УДК 539.194:547.677

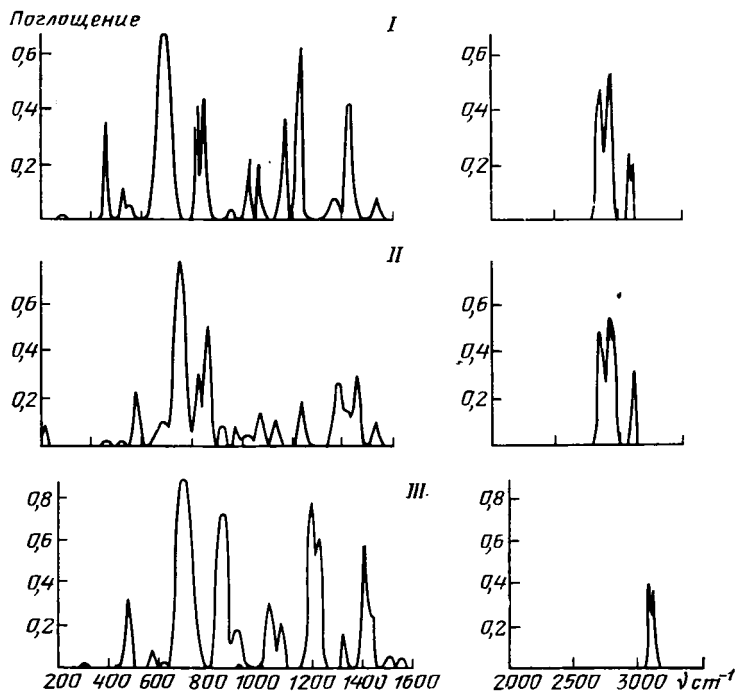
## РАСЧЕТ АБСОЛЮТНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИК-СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЫ ТИОФЕНА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

**И. Е. ДАВИДОВА**  
(Кафедра физики)

Найдены электрооптические параметры молекулы тиофена. Рассчитаны интенсивности колебаний молекул тиофена, 2-метилтиофена и 3-метилтиофена. Для проверки адекватности параметров впервые рассчитан колебательный спектр битиофена. Получено хорошее соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями интенсивностей и частот колебаний этих молекул.

Согласно методу ИК-спектроскопии, о свойствах электронной оболочки молекулы можно судить по силовым постоянным и электрооптическим параметрам, характерным для каждой молекулы [2]. И если значения частот колебаний определяются только силовым полем молекулы, то значения интенсивностей частот колебаний зависят как от силового поля, так и от электрооптических параметров. Ранее нами были найдены значения силовых постоянных молекулы тиофена и его алкилзамещенных [3, 4]. В данной работе решается обратная электрооптическая задача для молекулы тиофена и проводится проверка адекватности полученных значений.

Экспериментальные значения абсолютных интенсивностей частот колебаний тиофена были взяты из [1]. Задача рассматривалась в гармоническом приближении, поэтому набор электрооптических пара-



Рассчитанные колебательные спектры молекул 2-метилтиофена (I), 3-метилтиофена (II) и битиофена; цис : транс = 40 : 60 (III).

метров состоит из дипольных моментов связей молекулы и первых производных данных моментов по колебательным координатам, причем были сделаны следующие предположения:

$$1) \mu_{C-H\alpha} = \mu_{C-H\beta},$$

2) все производные дипольных моментов по координатам, кроме

$$\frac{\partial \mu_{C=C}}{\partial Q_{C=C}}, \frac{\partial \mu_{C=C}}{\partial Q_{S-C}}, \frac{\partial \mu_{C=C}}{\partial Q_{C-C}}, \frac{\partial \mu_{S-C}}{\partial Q_{C=C}}, \frac{\partial \mu_{S-C}}{\partial Q_{S-C}}, \frac{\partial \mu_{C-H\alpha}}{\partial q_{C-H\alpha}} = \frac{\partial \mu_{C-H\beta}}{\partial q_{C-H\beta}},$$

$$\frac{\partial \mu_{C-H\alpha}}{\partial \varphi_{<C-C-H\alpha}} = \frac{\partial \mu_{C-H\alpha}}{\partial \varphi_{<H\alpha-C=C}} = \frac{\partial \mu_{C-H\beta}}{\partial \varphi_{<C=C-H\beta}} = \frac{\partial \mu_{C-H\beta}}{\partial \varphi_{<H\beta-C-S}},$$

$$\frac{\partial \mu_{C-H\alpha}}{\partial \varphi_{<H\alpha-C-C'}}, \frac{\partial \mu_{C-H\alpha}}{\partial \varphi_{<C=C-H\beta}}, \frac{\partial \mu_{C-H\beta}}{\partial \varphi_{<C=C-H\alpha}}$$

равны нулю.

Известно, что для плоских молекул интенсивности неплоских колебаний зависят от значений дипольных моментов связей и не зависят от их первых производных, поэтому оказалось возможным отдельно рассчитать значения первых и последних. С помощью сервисных программ [2] определяли вклады в интенсивности частот колебаний молекулы всех электрооптических параметров. Выражения для абсолютных интенсивностей двух частот неплоских колебаний (460 и 702 см<sup>-1</sup>) и выражение, в котором дипольный момент молекулы является векторной суммой дипольных моментов связей, умноженных на орты связей, составили три уравнения, из которых определяли значения дипольных моментов связей.

Полный момент молекулы представляет собой сумму двух частей: зарядовой и векторной. Задача представления дипольного момента молекулы в виде векторной суммы дипольных моментов связей за-

трагивает только его зарядовую часть [5], следовательно, мы не можем воспользоваться определенным экспериментально полным моментом молекулы тиофена. Значение зарядовой части дипольного момента молекулы было получено с помощью квантово-химического расчета MINDO/3 [6].

Система из двух уравнений второй степени и одного линейного уравнения с тремя неизвестными имеет четыре решения, поэтому чтобы выбрать единственное решение возникла необходимость введения дополнительных предположений и данных о родственных молекулах. Поскольку сера химически более активна, чем углерод, мы предположили, что  $\mu_{C-S} \gg \mu_{C=C}$ . По нашему мнению, как для силовых постоянных, так и для электрооптических параметров, должна наблюдаться переносимость их значений в гомологическом ряду. Частота колебаний  $472 \text{ см}^{-1}$  молекулы 2-метилтиофена, зависящая только от дипольных моментов связей тиофенового кольца и электрооптических параметров металлической группы, достаточно интенсивна. Чтобы параметры, используемые в расчете, удовлетворяли этому факту, оказалось необходимым, чтобы дипольные моменты  $\mu_{C-S}$  и  $\mu_{C-H}$  имели один и тот же знак. Данным условиям удовлетворяет только один набор дипольных моментов связей молекулы тиофена.

На следующем этапе была составлена система из 10 уравнений второго порядка (выражения для абсолютных интенсивностей частот плоских колебаний молекулы тиофена) с 10 неизвестными. В этой системе не рассматривалось значение для абсолютной интенсивности частоты колебания  $1545 \text{ см}^{-1}$ , так как наше отнесение частот в указанной области несколько отличалось от приведенного в работе [1]. Вслед за авторами [7] мы считали, что растяжение  $C=C$  связи определяет частоту  $1503 \text{ см}^{-1}$ , а частота  $1545 \text{ см}^{-1}$  является составной. По нашему предположению,  $1 (748 \text{ см}^{-1})=1 (870 \text{ см}^{-1})=1 (1356 \text{ см}^{-1}) = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{молек} \cdot \text{с}$ . Рассматриваемая система уравнений имеет 1024 решения. При отборе решений мы считали, что абсолютные значения всех параметров не должны превышать  $2/DA$  и  $0,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{молек} \cdot \text{с} < 1 (1505 \text{ см}^{-1}) < 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{молек} \cdot \text{с}$ . Из оставшихся решений было выбрано решение, которое при расчете спектров 2-метилтиофена и 3-метилтиофена дает наилучшее совпадение рассчитываемых и экспериментальных [8, 9] спектров. В результате получены следующие значения электрооптических параметров:

$$\begin{aligned} \mu_{C=C} &= 0,0414D, \quad \mu_{S-C} = 0,9913D, \quad \mu_{C-H_\alpha} = \mu_{C-H_\beta} = 0,6880D, \\ \partial\mu_{C=C}/\partial Q_{C=C} &= 0,7014D/A, \quad \partial\mu_{C=C}/\partial Q_{S-C} = 0,1896D/A, \quad \partial\mu_{C-C}/\partial Q_{C=C} = \\ &= -0,1948D/A, \quad \partial\mu_{S-C}/\partial Q_{C=C} = 0,5161D/A, \quad \partial\mu_{S-C}/\partial Q_{S-C} = -1,5581D/A, \\ \partial\mu_{C-H_\alpha}/\partial q_{C-H_\alpha} &= \partial\mu_{C-H_\beta}/\partial q_{C-H_\beta} = -0,2663D/A, \quad \partial\mu_{C-H_\alpha}/\partial \varphi_{<H_\alpha-C-C'} = \\ &= 0,1627D/A, \quad \partial\mu_{C-H_\alpha}/\partial \varphi_{C-C-H_\alpha} = \partial\mu_{C-H_\alpha}/\partial \varphi_{<H_\alpha-C-C} = \\ &= \partial\mu_{C-H_\beta}/\partial \varphi_{<H_\beta-C-S} = \partial\mu_{C-H_\beta}/\partial \varphi_{<H_\beta-C-S} = -0,1357D/A, \\ \partial\mu_{C-H_\alpha}/\partial \mu_{<C=C-H_\beta} &= 0,2444D/A, \quad \partial\mu_{C-H_\beta}/\partial \varphi_{<C=C-H_\alpha} = 0,1808D/A. \end{aligned}$$

Результаты расчета интенсивностей частот колебаний молекулы тиофена представлены в таблице, а молекул 2-метилтиофена и 3-метилтиофена на рисунке.

Для проверки адекватности полученного решения был проведен расчет спектра битиофена. Известно [10], что при комнатной температуре битиофен является жидкостью, в которой содержатся молекулы как в дис-, так и в трансостоянии, причем отношение концентраций этих состояний 32 : 68. Поэтому мы рассчитывали спектры каждой формы тиофена и их смеси. В качестве нулевого приближения оилового поля взяты соответствующие значения силовых постоянных 2-метилтиофена. Трансбитиофен — молекула, обладающая центром симметрии, поэтому в ИК-спектре этой молекулы проявляются только

**Экспериментальные (э) и рассчитанные (р) значения абсолютных интенсивностей  $I$  в колебательном спектре молекулы тиофена**

$\nu^*$	$I_{\text{э}}$	$\nu_{\text{р}}$	$I_{\text{р}}$	$\nu^*$	$I_{\text{э}}$	$\nu_{\text{р}}$	$I_{\text{р}}$
3127	4,8	3117	0,001	1035	1,4	1029	1,47
—		3114	3,17	870	11,4	872	0,97
3098		3093	1,20	—		861	0,00
3087	3091	0,43	839	839		10,43	
1545	3,4	1505	0,54	—	—	748	0,97
1408	6,8	1407	5,87	711	39,0	702	39,00
1358	4,8	1356	0,9	630	0,2	608	0,21
1254		1262	4,84	452	1,0	460	1,0
—	3,2	1083	0,77	—	—	—	—
1081	—	1077	2,49	—	—	—	—

\* Значения абсолютных интенсивностей даны в  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/молек\*с, а частот колебаний  $\nu$  в см<sup>-1</sup>.

частоты колебаний, не зависящие от взаимодействия координаты растяжения С—С связи с другими колебательными координатами. В отличие от трансформы спектр дисбифтиофена несет информацию о таких взаимодействиях. Оказалось необходимым несколько изменить первоначально выбранные значения силовых постоянных этих взаимодействий, они оказались

$$\begin{aligned}
 U_{C-C} &= 7,1221, \quad U_{C=C, C-C} = 0,4721, \quad U_{S-C, C-C} = -0,4721, \\
 U_{C-C, <C=C-S} &= -0,3221, \quad U_{C-C, <C=C-C} = U_{C-C, <S-C-C} = 0,3221, \\
 U_{C=C-C} &= U_{S-C-C} = 0,7037, \quad \text{в } 10^6 \text{ см}^{-2}.
 \end{aligned}$$

Если рассчитать спектр смеси молекул при отношении трансформы к цифрforme 60 : 40, то получится спектр, представленный на рисунке. Наблюдается достаточно хорошее соответствие частот и интенсивностей с экспериментальным спектром [11]. Следовательно, можно считать, что найденный набор электрооптических параметров адекватен и его можно использовать в дальнейшем для расчета спектра полифена.

В заключение выражаю искреннюю благодарность В. А. Дементьеву за помощь в работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Болотина Э. Н., Френкель А. Г., Свердлов Л. М., Пронина Л. В. Абсолютные интенсивности инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния и особенности электронной структуры тиофена. — ЖСХ, 1971, т. 12, с. 629. — 2. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 3. Давидова И. Е. Расчет колебательного спектра молекулы тиофена. — Изв. ТСХА, 1987, вып. 3, с. 187—191. — 4. Давидова И. Е. Расчет колебательного спектра алкилзамещенных тиофена. — Изв. ТСХА, 1988, вып. 1, с. 196—199. — 5. Котов С. В., Грибов Л. А. Квантово-химические вычисления электрооптических параметров сложных молекул. — ЖПС, 1987, т. 45, с. 443—449. — 6. Шагохин С. А., Грибов Л. А., Перильгин И. С. Программа для квантово-химического расчета параметров потенциальной поверхности многоатомных молекул. М.: В ИНИТИ, 1985. — 7. Scott P. N. — J. Mol. Spectres., 1969, vol. 31, p. 451—463. — 8. Sadtler Standard Spectra. Standard Infrared Grating Spectra, 1966, vol. 2 p. 1826. — 9. Sadtler Standard Spectra. Sadtler Standard Prism Spectra, 1964, vol. 23, p. 23801. — 10. Bucci P., Longeri M., Veracini C. A., Lunazzi L. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 1305. — 11. Sadtler Standard Spectra. Standard Infrared Grating Spectra, 1966, vol. 2, p. 1819.

*Статья поступила 28 июля 1987 г.*

#### SUMMARY

Electrooptical parameters of thiophene molecule are found. Oscillation intensity for thiophene, 2-methylthiophene and 3-methylthiophene molecules is calculated. To check adequacy of the parameters, oscillation spectrum of bithiophene has been calculated for the first time. Good coordination between calculated and experimental values of these molecules oscillation intensities and frequencies has been obtained.