

УДК 535.33

## РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА 1,4-ДИОКСАНА

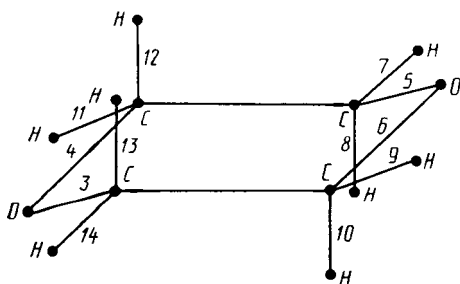
А. В. ЧЕКУНОВ, Б. В. ЖАДАНОВ

(Кафедра физики)

На основе экспериментальных значений частот и интенсивностей рассчитан колебательный спектр 1,4-диоксана. Определены силовые постоянные и электрооптические параметры молекулы.

В работах [6, 7] были рассчитаны колебательные спектры простых эфиров и получен единый набор силовых постоянных и электрооптических параметров, удовлетворяющих требованию переносимости в ряду родственных молекул. Представляет большой интерес изучение переносимости этих параметров в более сложные молекулы, содержащие эфирную группу С—О—С.

В настоящей работе произведен расчет частот и форм нормальных колебаний и определено силовое поле циклического эфира 1,4-диоксана (С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>2</sub>); на основе использования экспериментальных значений абсолютных интенсивностей ИК-полос



Строение молекулы диоксана.

Для естественных колебательных координат приняты обозначения:  $q$  — связь СН;  $Q_0$  — связь С—С;  $Q$  — связь С—О;  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  — соответственно углы НСН, ССН, ОСС, СОС, ОСН.

найдена система электрооптических параметров. Исследованию колебательного спектра диоксана посвящены работы [9, 10]. Однако в литературе отсутствуют расчетные данные об абсолютных интенсивностях ИК-полос поглощения молекулы диоксана. ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UR-20. Интенсивности ИК-полос измеряли в чистой жидкости и в бинарной смеси с нейтральным растворителем СС<sub>14</sub>. Методика определения абсолютных интенсивностей дана в [1].

Молекула диоксана (рисунок) принадлежит к точечной группе симметрии С<sub>2h</sub> и имеет 36 нормальных колебаний, распределяющихся по типам симметрии следующим образом:

$$\Gamma = 10A_g + 9A_u + 8B_g + 9B_u.$$

При расчете использовали геометрические параметры, характеризующие равновесную конфигурацию молекулы диоксана [8]:

$$r_{C-C} = 1,523 \text{ \AA}, r_{C-O} = 1,423 \text{ \AA}, r_{C-C-H} = 1,112 \text{ \AA}, \angle CCO = 109,2^\circ, \angle COS = 112,45^\circ.$$

Углы, включающие атомы водорода ( $\angle OCH$ ), приняты тетраэдрически —  $109^\circ 28'$ .

Все расчеты проводили в гармоническом приближении с помощью комплекса программ Л. А. Грибова и В. А. Дементьева [2] на ЭВМ ЕС-1055. Для расчета частот нормальных колебаний и абсолютных интенсивностей ИК-полос в качестве начального приближения были взяты силовые постоянные и электрооптические параметры простых эфиров [6, 7]. Первоначальный вариант силового поля затем уточнялся путем последовательного решения прямой и обратной спектральных задач с использованием экспериментальных значений частот диоксана (С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>2</sub>) и его дейтерированного производного (С<sub>4</sub>Д<sub>8</sub>О<sub>2</sub>), приведенных в работе [9]. Получены следующие значения силовых постоянных ( $10^6 \cdot \text{см}^{-2}$ ):

$$K_1 = 6,9156; K_3 = 7,3319; K_7 = 7,8908.$$

$$K_{23} = 1,4577; K_{213} = 0,9837; K_{214} = 0,9763; K_{34} = 2,0679;$$

$$K_{313} = 1,1663; K_{1314} = 0,7332.$$

$$H_1^4 = 0,1000; H_1^7 = 0,0500; H_3^4 = 0,3000; H_3^8 = 0,1000;$$

$$H_7^8 = -0,1000.$$

$$A_1^{112} = 0,4350; A_1^{14} = 0,5812; A_3^{34} = 0,6500; A_3^{23} = 0,5000;$$

$$A_3^{314} = 0,6000; A_7^{57} = 0,3200.$$

$$I_{213}^{313} = 0,0450; I_{314}^{313} = -0,0450.$$

$$\chi_{411}^{34} = 0,1103.$$

Окончательный набор электрооптических параметров был найден при решении обратной электрооптической задачи на основе экспериментальных абсолютных интенсивностей ИК-полос  $C_4H_8O_2$  (дипольные моменты связей даны в D, производные от них по естественным координатам даны в D/Å):

$$\mu_3 = 0,98; \mu_7 = 0,25.$$

$$\frac{\partial \mu_3}{\partial Q_3} = 3,50; \frac{\partial \mu_3}{\partial Q_4} = -0,25; \frac{\partial \mu_3}{\partial q_{13}} = 0,30;$$

$$\frac{\partial \mu_3}{\partial \gamma_{2,3}} = 0,70; \frac{\partial \mu_3}{\partial \varepsilon_{3,14}} = 0,70; \frac{\partial \mu_7}{\partial q_7} = 0,92; \frac{\partial \mu_7}{\partial q_8} = 0,27,$$

$$\frac{\partial \mu_7}{\partial \varepsilon_{5,8}} = -0,30; \frac{\partial \mu_7}{\partial \beta_{1,8}} = -0,25; \frac{\partial \mu_7}{\partial \gamma_{1,5}} = -0,25; \frac{\partial \mu_7}{\partial \varepsilon_{5,7}} = 0,40.$$

Результаты расчета колебательного спектра  $C_4H_8O_2$  и  $C_4D_8O_2$  с подробной интерпретацией колебаний представлены в таблице. Молекула диоксана имеет центр симметрии  $i$ , для нее выполняется альтернативный запрет: в ИК-спектрах (ИКС) активны колебания типов  $A_u$  и  $V_u$ , колебания типов  $A_g$  и  $V_g$  активны только в спектрах комбинационного рассеяния (СКР). Почти все колебания представляют собой сложные валентно-деформационные колебания (таблица), поэтому при отнесении полос и линий можно судить лишь о «преимущественном» вкладе связи или угла в данное нормальное колебание. Так, например, частоты 1113, 873  $cm^{-1}$  (ИКС) и 808  $cm^{-1}$  (СКР) можно рассматривать как частоты, относящиеся к валентным колебаниям Q (C—O), а 1467, 1439  $cm^{-1}$  (ИКС) и 1463, 1442  $cm^{-1}$  (СКР) как частоты, относящиеся к деформационным колебаниям  $\alpha$  (H—C—H). Сопоставление вычисленных и экспериментальных частот нормальных колебаний и абсолютных интенсивностей ИК-полос диоксана позволяет сделать заключение о правильности определения силовых постоянных и электрооптических параметров молекулы. Силовое поле диоксана может быть удовлетворительно описано системой параметров, найденной для простых эфиров с открытой цепью [6]. Для того, чтобы добиться наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных частот, проводилась корректировка лишь элементов  $K_3$  и  $K_{34}$  матрицы силовых постоянных. Однако анализ результатов расчета абсолютных интенсивностей показал, что набор электрооптических параметров функциональной группы C—O—C циклического эфира  $C_4H_8O_2$  заметно отличается от набора соответствующих параметров эфиров с открытой цепью [7]. Таким образом, переносимость электрооптических параметров эфирной группы C—O—C хуже, чем силового поля. Это можно объяснить более высокой чувствительностью данных параметров к окружению, чем элементов матрицы силовых постоянных [3, 4].

Наряду с расчетом интенсивности проводился анализ вклада групп физически эквивалентных связей в суммарную интенсивность ИК-полос каждого нормального колебания по методу, описанному в [5]. Анализ

Частоты нормальных колебаний и интенсивности ИК-полос поглощения. 1,4-диоксана  
(A, см<sup>2</sup>/с•мдлек.)

Форма колебаний	Симметрия	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>				C <sub>4</sub> D <sub>8</sub> O <sub>2</sub>			
		эксперимент		расчет		эксперимент		расчет	
		ν, см <sup>-1</sup>	A · 10 <sup>8</sup>	ν, см <sup>-1</sup>	A · 10 <sup>8</sup>	ν, см <sup>-1</sup>	A · 10 <sup>8</sup>	ν, см <sup>-1</sup>	A · 10 <sup>8</sup>
q	B <sub>u</sub>	2960		2981	38,1	2234		2243	19,9
q	A <sub>u</sub>	2960		2971	13,1	2227		2230	7,1
q	A <sub>u</sub>	2852		2861	14,4	2081		2103	12,3
q	B <sub>u</sub>	2852		2859	44,8	2081		2099	26,5
α, ε	B <sub>u</sub>	1454	11,3	1439	6,9	1145		1171	2,6
α, ε, β	A <sub>u</sub>	1446		1467	1,7	1106		1128	10,1
β, ε, α	B <sub>u</sub>	1374		1392	3,1	1087		1077	7,3
Q <sub>0</sub> , β, ε	A <sub>u</sub>	1366	4,5	1345	4,7	1183		1207	52,3
β, ε	B <sub>u</sub>	1289	6,2	1304	5,8	1037		1021	0,9
Q <sub>0</sub> , Q, β, ε	A <sub>u</sub>	1256	11,6	1276	16,1	1027		1043	32,1
Q <sub>0</sub> , Q <sub>0</sub> , β	A <sub>u</sub>	1125	80,5	1113	80,8	893		851	19,7
β, ε	A <sub>u</sub>	1083	6,0	1050	9,2	805		876	3,1
δ, β, γ	B <sub>u</sub>	1049	5,5	1017	3,6	910		878	2,0
Q <sub>0</sub> , β, γ	A <sub>u</sub>	888	48,0	910	20,3	732		785	3,7
Q <sub>0</sub> , δ, β	B <sub>u</sub>	874		873	28,0	758		752	23,8
δ, β, γ	B <sub>u</sub>	614	8,3	665	10,1	492		545	5,2
δ, γ	B <sub>u</sub>	273		257	3,1	242		227	2,4
γ	A <sub>u</sub>	223		197	1,3			161	0,8
q	B <sub>g</sub>	2968		2979		2226		2235	
q	A <sub>g</sub>	2968		2974		2242		2237	
q	A <sub>g</sub>	2856		2862		2098		2103	
q	B <sub>g</sub>	2856		2859		2088		2097	
α, β	B <sub>g</sub>	1459		1463		1166		1194	
α, ε	A <sub>g</sub>	1444		1442		1225		1201	
β, ε	B <sub>g</sub>	1397		1410		1070		1094	
Q <sub>0</sub> , δ, β, ε	A <sub>g</sub>	1335		1330		1108		1088	
β, ε, α	A <sub>g</sub>	1305		1262		1008		992	
β, ε	B <sub>g</sub>	1217		1263		956		1041	
δ, β	A <sub>g</sub>	1128		1108		832		879	
Q, β, γ	B <sub>g</sub>	1110		1147		888		906	
Q <sub>0</sub> , β, γ	A <sub>g</sub>	1015		1025		808		849	
β, ε	B <sub>g</sub>	853		866		711		695	
Q, β	A <sub>g</sub>	837		808		752		744	
γ	B <sub>g</sub>	490		488		422		444	
δ, γ	A <sub>g</sub>	435		520				506	
γ, δ	A <sub>g</sub>	424		365		348		302	

Примечание. Форма колебаний дана только для основной молекулы — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.

показал, что интенсивности ИК-полос диоксана 1276, 1113, 910, 873, 257 и 197 см<sup>-1</sup> зависят от электрооптических параметров связей Q (C—O), а полос поглощения 1392 и 1017 см<sup>-1</sup> — связей q (C—H).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бажулин П. А., Чекунов А. В. Влияние растворителя на неплоские деформационные колебания СН некоторых ароматических соединений. — Опт. и спектр., 1966, т. 20, вып. 3, с. 436—440. — 2. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 3. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. — М.: Наука, 1976. — 4. Грибов Л. А., Котов С. В. О понятии дипольного момента связи и методе вычисления этой величины. — ЖСХ, 1986, вып. 27, № 3, с. 13—18. — 5. Новоселова О. В., Дементьев В. А., Грибов Л. А. Расчет кривых спектрального распределения коэффициента поглощения в колебательных спектрах ряда диенов с изо-

лированными двойными связями. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 6, с. 171—175. — 6. Годоровский А. Т., Дементьев В. А., Зубкова О. Б. Фрагментарный расчет колебательных спектров соединений простых эфиров. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 179—186. — 7. Годоровский А. Т. Моделирование электрооптического поля при фрагментарном расчете ИК-спектров простых эфиров. — 8. Davis M., Hassel O. — Acta Chem. Scandinavica, 1963, vol. 17, p. 1181. — 9. Ellestad O. H., Klaboe P., Hagen G. — Spectrochimica Acta, 1971, vol. 27A, p. 1025. — 10. Snyder R. G., Zerbi G. — Spectrochimica Acta, 1967, vol. 23A, p. 391.

Статья поступила 3 июля 1987 г.