

## РАСЧЕТ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

А. В. ЧЕКУНОВ, И. А. ПОЛЯКОВА, Б. В. ЖАДАНОВ

(Кафедра физики)

На основе экспериментальных данных о частотах и интенсивностях в ИК-спектре поглощения получены силовые постоянные и электрооптические параметры салицилового альдегида. Выполнено отнесение полос поглощения ИК-спектра этого соединения.

Салициловый альдегид (о-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СНО) является одной из фенольных систем с внутримолекулярной водородной связью, на основе которых синтезируются соединения, отличающиеся ценными люминесцентными, фотохромными и другими свойствами. Экспериментальному исследованию колебательного спектра салицилового альдегида посвящен ряд работ [9, 10, 14, 15]. Однако в литературе до сих пор отсутствует однозначная и надежная интерпретация колебательного спектра салицилового альдегида. Имеющееся в настоящее время отнесение основано на аналогии с родственными соединениями. Известно, что надежность интерпретации колебательного спектра повышается, если отнесение полос и линий сделано на основе расчета частот колебаний и интенсивностей.

В настоящей работе произведен расчет частот и форм колебаний салицилового альдегида, измерены абсолютные интенсивности ИК-полос поглощения салицилового альдегида и на основе экспериментальных данных определена система электрооптических параметров. ИК-спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре UR-20 с призмами КВг, NaCl и LiF. Частоты и абсолютные интенсивности ИК-полос поглощения салицилового альдегида измеряли в чистой жидкости и в бинарных смесях с нейтральным растворителем. В качестве растворителей применяли СС<sub>4</sub> и С<sub>2</sub>СЦ. Методика определения абсолютных интенсивностей из-

ложена в работе [1]. Точность измерения интенсивностей составила 10—15 %.

Молекула салицилового альдегида (рис. 1) принадлежит к точечной группе симметрии *C*<sub>1</sub> и имеет 39 нормальных колебаний, которые распределяются по типам симметрии следующим образом:

$$\Gamma = 27A' + 12A''.$$

При расчете были использованы геометрические параметры, полученные для салицилового альдегида [13]:

$$\begin{aligned} r_{\text{C=O}} &= 1,220 \text{ \AA}, & r_{\text{C-C}^{\circ}} &= 1,460, \\ r_{\text{C-H}^{\circ}} &= 1,095, & r_{\text{C-O}} &= 1,360, & r_{\text{O-H}} &= \\ &= 1,040, & r_{\text{O...H}} &= 1,760 \text{ \AA}, & \angle \text{CCO} &= 126^{\circ}, \\ \angle \text{COH} &= 109, & \angle \text{CC}^{\circ}\text{O} &= 121^{\circ}. \end{aligned}$$

Длины связей бензольного кольца оставлены без изменений;

$$r_{\text{C-C}} = 1,4000 \text{ \AA} \text{ и } r_{\text{C-H}} = 1,0897 \text{ \AA} [8].$$

Все расчеты проводили в гармоническом приближении с помощью комплекса программ Л. А. Грибова и В. А. Деметьева [3] на ЭВМ ЕС-1040. Для расчета колебательных частот в качестве начального приближения использовали силовые постоянные бензола [4], фенола [2, 6] и ацетальдегида [8]. Первоначальный вариант силового поля затем уточняли пу-

Т а б л и ц а 1

Силовые постоянные салицилового альдегида ( $10^5 \cdot \text{см}^{-2}$ )

$$\begin{aligned} K_1 &= 10,943; K_7 = 8,565; K_8 = 9,000; K_9 = 7,000; K_{13} = 9,084; K_{14} = 7,380; K_{15} = 16,000; K_{16} = 0,500. \\ K_{12} &= 1,300; K_{17} = 0,660; K_{18} = 0,668; K_{29} = 0,668; K_{310} = 0,620; K_{411} = 0,705; K_{512} = 0,705; \\ K_{813} &= 1,090; K_{914} = 1,189; K_{915} = 1,000; K_{1316} = 0,060; K_{1415} = 1,000; K_{1516} = 0,050. \\ H_1^2 &= 0,835; H_1^3 = -0,835; H_1^4 = 0,835; H_9^4 = 0,030; H_9^5 = 0,250; H_{14}^{15} = 0,250. A_1^{12} = 0,544; \\ A_1^{17} &= 0,115; A_1^{57} = -0,396; A_7^{16} = -0,016; A_7^{17} = 0,173; A_8^{18} = 0,173; A_8^{813} = 0,400; A_9^{29} = 0,173; \\ A_9^{914} &= 0,500; A_9^{915} = 0,200; A_{14}^{914} = 0,500; A_{15}^{915} = 0,650; A_{15}^{1415} = 0,500. \\ I_{16}^{12} &= -0,160; I_{16}^{17} = 0,018; I_{67}^{17} = -0,044; I_{67}^{18} = 0,023; I_{67}^{29} = -0,022; I_{67}^{310} = -0,029; I_{914}^{915} = 0,150. \\ \rho_7^{16} &= 0,643; \rho_8^{12} = 0,660; \rho_9^{23} = 0,643; \rho_{15}^{914} = 0,180. \\ \chi_{23}^{1415} &= 0,300; \chi_{28}^{813} = 0,360; \chi_{28}^{67} = 0,500. \\ \delta_8^{12} \varphi_7^{16} &= 0,107; \delta_9^{23} \varphi_7^{16} = 0,003; \delta_{10}^{34} \varphi_7^{16} = 0,022. \\ \delta_7^{16} \delta_{28}^{67} &= 0,212; \delta_7^{16} \delta_{18}^{39} = 0,093; \delta_7^{16} \delta_{29}^{410} = -0,025; \delta_8^{12} \delta_{28}^{813} = 0,300. \\ \delta_{28}^{67} \delta_{18}^{39} &= 0,171; \delta_{28}^{67} \delta_{29}^{410} = 0,016; \delta_{28}^{67} \delta_{310}^{511} = -0,060. \end{aligned}$$

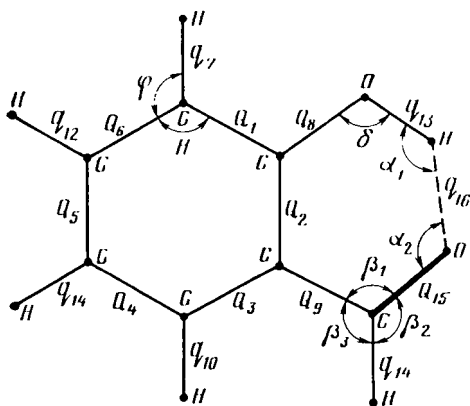


Рис. 1. Строение молекулы салицилового альдегида и обозначение естественных колебательных координат.

тем последовательного решения прямой и обратной спектральных задач с использованием экспериментальных значений частот салицилового альдегида и его дейтерозамещенной модификации (ОД). Корреляцию силовых постоянных в основном проводили для связей и углов функциональных групп ОН, СНО и углов бензольного цикла, ближайших к указанным группам. Значения силовых постоянных даны в табл. 1. Электрооптические параметры были найдены путем решения обратной электрооптической задачи с использованием абсолютных и относительных интенсивностей ИК-полос поглощения салицилового альдегида (табл. 2).

Результаты расчета колебательного спектра обычного салицилового альдегида (о-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СНО) и дейтерированного по гидроксилу (о-ДОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СНО) с подробной интерпретацией колебаний приведены в табл. 3. Почти все колебания представляют собой сложные валентно-деформационные колебания, в которых принимают участие в той или иной степени связи и углы бензольного кольца, ОН- и СНО-групп (табл. 3). Поэтому при рассмотрении вопроса об отнесении колебаний можно говорить лишь о «преимущественном» вкладе связи или угла в данное нормальное колебание. В ИК-спектре салицилового альдегида наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения (полуширина полосы  $\Delta\nu^{1/2} \approx 300$  см<sup>-1</sup>) с максимумом около 3150 см<sup>-1</sup>, типичная для орто-оксикарбонильных ароматических соединений с внутримолекулярной водородной связью. Эта полоса отнесена к валентному колебанию  $\nu_{\text{ОН}}$ . Как показал проведенный расчет, валентное колебание  $\nu_{\text{ОН}}$  не вполне

характеристично по форме для координаты растяжения О—Н-связи; в нем принимают участие связь Н...О и углы О—Н...О ( $\alpha_1$ ), С = О...Н ( $\alpha_2$ ). В ИК-спектре дейтерированного салицилового альдегида валентному колебанию  $\nu_{\text{ОД}}$  соответствует полоса поглощения ( $\Delta\nu^{1/2} \approx 50$  см<sup>-1</sup>) с максимумом около 2385 см<sup>-1</sup>. В литературе отсутствуют экспериментальные данные об измерении интенсивности ИК-полос  $\nu_{\text{ОН}}$  и  $\nu_{\text{ОД}}$  салицилового альдегида. Из расчета следует, что интенсивность полосы 3159 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентному колебанию  $\nu_{\text{ОН}}$ , составляет  $A_{\text{расч}} = 51,0 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с•молекула, при дейтерировании она уменьшается в 1,8 раза. В салициловом альдегиде валентное колебание Н...О связи участвует в двух нормальных колебаниях, дающих расчетные полосы при 391 и 260 см<sup>-1</sup>. При замене ОН на ОД частота 391 см<sup>-1</sup> смещается до 386 см<sup>-1</sup>, а частота 260 см<sup>-1</sup> не меняется, т. е. дейтерирование не приводит к заметному эффекту в низкочастотном колебании. Наши данные, полученные для системы с внутримолекулярной водородной связью, находятся в согласии с результатами исследования межмолекулярных Н-комплексов [5].

Как известно, наибольшие трудности вызывает отнесение плоского деформационного колебания С—О—Н фенольного гидроксила. Литературные сведения о положении полосы, соответствующей данному колебанию, противоречивы [2, 6, 11, 12]. При расчете частот и форм нормальных колебаний салицилового альдегида нами установлено несколько колебаний, в которых существенно изменяется угол С—О—Н (табл. 3). Наибольший вклад вносит деформация угла С—О—Н в колебание, соответствующее вычисленной ИК-полосе 1339 см<sup>-1</sup>. Для дейтерированного салицилового альдегида (ОД) колебание с максимальной деформацией угла С—О—Н имеет частоту 962 см<sup>-1</sup>. В экспериментальном ИК-спектре салицилового альдегида наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом около 1350 см<sup>-1</sup>, на которую налагаются полосы 1318 и 1383 см<sup>-1</sup>. При дейтерировании поглощение в этой области снижается и одновременно появляется ИК-полоса ( $\Delta\nu^{1/2} \approx 50$  см<sup>-1</sup>) около 992 см<sup>-1</sup> (рис. 2). Мы относим широкую полосу 1350 см<sup>-1</sup> и полосу 992 см<sup>-1</sup> к плоским деформациям соответственно угла С—О—Н (бон) и С—О—Д( $\delta_{\text{ОД}}$ ). Правильность нашего отнесения подтверждается близкими значениями экспериментальной и расчетной интенсивностей полос 992 и 962 см<sup>-1</sup>, а также удовлетворительным согласием экспериментальной формы спектра в области 1200—1400 см<sup>-1</sup> и теоретической кривой спектрального распределения, полу-

Таблица 2

Электрооптические параметры салицилового альдегида  
(дипольные моменты связей даны в D, производные от них

по колебательным координатам — в D/Å, начальные значения электрооптических параметров ароматического кольца для решения обратной задачи взяты из [4])

$$\begin{aligned} \mu_7 = 0,63; \mu_8 = -1,00; \mu_{13} = 1,30; \mu_{14} = 0,43; \mu_{15} = -2,33; \partial\mu_7/\partial q_7 = 0,47; \partial\mu_8/\partial q_8 = -1,00; \partial\mu_{13}/\partial q_{13} = \\ = 1,20; \partial\mu_{14}/\partial q_{14} = 0,70; \partial\mu_{15}/\partial q_{15} = -5,70; \partial\mu_8/\partial q_{13} = 0,40; \partial\mu_{14}/\partial q_8 = 0,40; \partial\mu_{14}/\partial q_{15} = -0,70; \\ \partial\mu_{15}/\partial q_8 = 0,70; \partial\mu_8/\partial \varphi_{8,12} = 0,40; \partial\mu_8/\partial \varphi_{1,7} = 0,40; \partial\mu_{10}/\partial \varphi_{4,11} = -0,89; \partial\mu_{11}/\partial \varphi_{5,12} = -0,30; \\ \partial\mu_{12}/\partial \varphi_{5,11} = 0,35; \partial\mu_8/\partial \delta = 0,46; \partial\mu_8/\partial \beta_1 = -0,70; \partial\mu_{13}/\partial \delta = 0,45; \partial\mu_{14}/\partial \beta_1 = 0,80 \end{aligned}$$

Частоты нормальных колебаний и интенсивности ИК-полос поглощения салицилового альдегида ( $A$ ,  $\text{см}^2/\text{с}\cdot\text{молекула}$ )

Отнесение*	о-НОС <sub>6</sub> H <sub>4</sub> СНО				о-ДОС <sub>6</sub> H <sub>4</sub> СНО		
	эксперимент		расчет		эксперимент	расчет	
	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$A \cdot 10^8$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$A \cdot 10^8$		$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$
Симметрия A'							
q(O—H), q(O...H), $\alpha_1$ (O—H...O), $\alpha_2$ (C=O...H)	3150		3159	51,0	2385	2323	28,3
q(C—H)			3069	4,8		3069	4,8
q(C—H)	}	3060	3063	11,8	3050	3063	11,8
q(C—H)			3058	2,1	3058	2,1	
q(C—H)			3058	0,1	3058	0,1	
q <sub>осн</sub> (C—H)	2846	24,2	2846	24,1	2842	2845	25,0
Q(C=O), Q(C—C), $\beta_2$ (OCH), $\beta_3$ (CCH)	1666	115,6	1673	112,8	1662	1673	109,4
Q(CC), $\theta$ (CCC), $\varphi$ (CCH)	1620		1640	12,9	1613	1639	12,1
Q(CC), $\theta$ (CCC), $\varphi$ (CCH)	1578		1620	6,9	1567	1616	9,1
Q(CC), $\varphi$ (CCH)	1483	14,0	1500	14,8	1475	1499	14,9
Q(CCH), $\delta$ (C—O—H), $\alpha_1$ (O—H...O)	1460	13,5	1452	15,0	1460	1450	23,6
$\beta_2$ (OCH), $\beta_3$ (CCH)	1383	7,8	1392	6,5	1388	1391	11,1
$\delta$ (C—O—H), $\alpha_1$ (O—H...O), $\alpha_2$ (C=O...H)	1350		1339	45,2	992***	962	44,5
Q(C—O), $\theta$ (CCC), $\varphi$ (CCH)	1318		1315	4,5	1320	1314	3,3
Q(CCH), $\delta$ (C—O—H), $\alpha_1$ (O—H...O)	1275	36,7	1271	37,1	1290	1304	0,3
Q(C—C), $\varphi$ (CCH), $\delta$ (C—O—H), $\alpha_1$ (O—H...O)	1227	10,2	1238	8,9	1260	1246	4,9
Q(CCH), $\delta$ (C—O—H), $\alpha_1$ (O—H...O)	1200	17,6	1200	18,3	1213	1218	5,1
$\varphi$ (CCH)	1148	11,0	1150	13,5	1150	1155	1,4
Q(CC), $\varphi$ (CCH), $\theta$ (CCC)	1113		1086	5,9	1128	1098	23,7
Q(CC), $\varphi$ (CCH)	1028	3,1	1014	4,6	1027	1017	0,8
$\beta_1$ (C—C=O), $\theta$ (CCC), $\varphi$ (CCH)	882	9,9	891	9,3	870	871	11,6
$\theta$ (CCC), $\varphi$ (CCH)	735		747	2,8	735	746	2,6
$\theta$ (CCC), $\beta_1$ (C—C=O), $\alpha_2$ (C=O...H)	665		642	10,3	663	642	10,3
$\theta$ (CCC), $\varphi$ (CCH)	537		537	0,1		529	0,2
q(O...H), $\varphi$ (CCH)	453		391	0,6	440	386	1,1
$\varphi$ (CCH), $\beta_1$ (C—C=O), $\alpha_1$ (O—H...O)	412		374	3,4	407	366	2,9
q(O...H), $\alpha_2$ (C=O...H)	293**		260	3,2		260	3,2
Симметрия A''							
$\rho_{\text{C—H}}$ , $\chi$	1075		1103	0,1		1103	0,1
$\rho_{\text{C—H}}$ , $\chi$	945		965	1,0	945	964	1,7
$\rho_{\text{C—H}}$ , $\chi$			923	0,4		922	1,0
$\rho_{\text{C—H}}$ , $\chi$	866		874	1,3	870	874	2,0
$\rho_{\text{C=H}}$ , $\chi$	640		645	11,0	645	656	0,01
$\rho_{\text{C—O}}$	767		776	18,9	758	775	25,4
$\rho_{\text{O—H}}$	712		711	44,6	518	501	9,9
$\rho_{\text{C—O}}$ , $\chi$ , $\rho_{\text{C—C}}$ , $\rho_{\text{C=O}}$	605		589	2,1	600	590	8,7
$\rho_{\text{C—O}}$ , $\chi$ , $\rho_{\text{O—H}}$	562		540	0,2	562	566	14,8
$\rho_{\text{C—C}}$ , $\chi$	263**		273	2,2		272	2,5
$\rho_{\text{C—O}}$ , $\rho_{\text{O—H}}$	215**		212	1,2		209	1,2
$\rho_{\text{C—O}}$ , $\chi$ , $\rho_{\text{C=O}}$	145**		123	2,9		120	2,9

\* Для неплоских координат введены следующие обозначения:  $\rho$  — координата, характеризующая выход связи из плоскости молекулы;  $\chi$  — координата, характеризующая кручение связей C—C бензольного кольца вокруг промежуточной;  $\chi$  — кручение альдегидной СНО-группы вокруг связи C—C.

\*\* Данные КР из работы [10].

\*\*\*  $A_{\text{экс}} = 35 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}\cdot\text{молекула}$ .

ченной с учетом варьирования полуширины полосы  $1339 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2). ИК-полоса поглощения  $1350 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая бон колебаниям, имеет полуширину порядка  $200\text{—}250 \text{ см}^{-1}$ .

В области  $700\text{—}800 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре салицилового альдегида наблюдаются две интенсивные полосы поглощения  $712$  и  $767 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $767 \text{ см}^{-1}$  относится к неплоским колебаниям ароматических СН групп ( $\rho_{\text{C—H}}$ ). ИК-полоса поглощения

$712 \text{ см}^{-1}$  ( $A_{\text{рас}} = 44,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}\cdot\text{молекула}$ ) определяется неплоским деформационным колебанием O—H связи ( $\rho_{\text{O—H}}$ ). И ИК-спектре дейтерированного салицилового альдегида полоса  $712 \text{ см}^{-1}$  смещается в сторону меньших длин волн и находится около  $518 \text{ см}^{-1}$  ( $A_{\text{расч}} = 9,9 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}\cdot\text{молекула}$ ). Уменьшение интенсивности полосы при дейтерировании, по-видимому, обусловлено изменением формы нормального колебания при замене атома водорода фенольного гидрок-

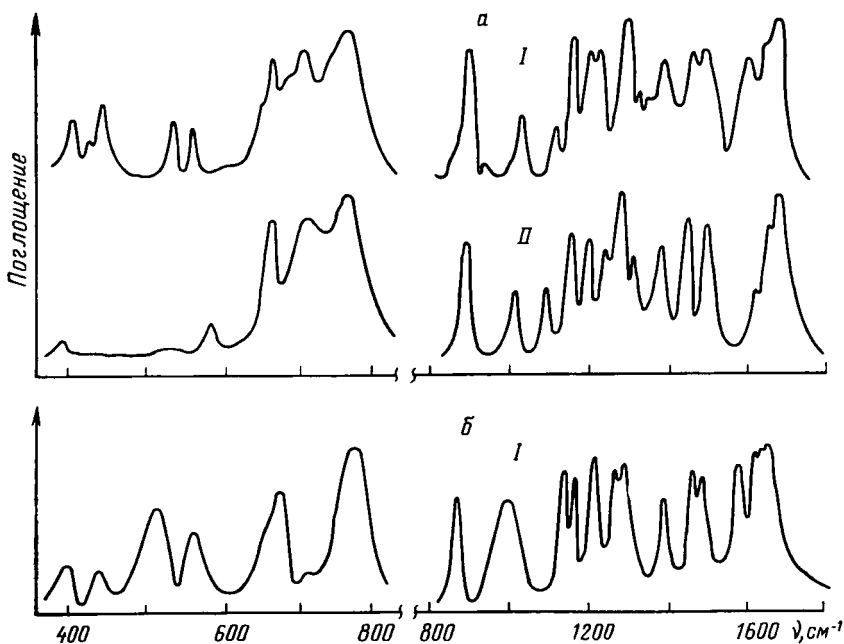


Рис. 2. ИК-спектры поглощения *o*-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СНО (а) и *o*-ДОСвН<sub>4</sub>СНО (б).  
I — эксперимент; II — расчет.

сила дейтерием. Расчет показал, что форма нормального колебания ИК-полосы 518 см<sup>-1</sup> в отличие от полосы 712 см<sup>-1</sup> зависит от координаты кручения связи С—С бензольного кольца (x), силовая постоянная которой в салициловом альдегиде выше, чем в бензоле.

Наряду с отнесением наблюдаемых в ИК-спектре полос поглощения к соответствующим колебаниям молекулы проводился анализ вкладов групп физически эквивалентных связей в суммарную интенсивность полосы каждого нормального колебания по методу, изложенному в работе [7]. Результаты анализа показали, что интенсивности полос ν<sub>OH</sub> (3150 см<sup>-1</sup>), бон (1350 см<sup>-1</sup>) зависят от электрооптических параметров групп связей q(O—H) и Q(C=O), а интенсивности полос поглощения в области 1600—1700 см<sup>-1</sup> —

только от групп связей Q (C=O) и q<sub>сно</sub> (C—H). В области 1200—1300 см<sup>-1</sup> основной вклад вносят группы связей q(C—H), Q(C—O) и q(O—H). Интенсивность полос поглощения для неплоских колебаний в области 750—1000 см<sup>-1</sup> определяется только группами связей q(C—H), а в области 250—500 см<sup>-1</sup> — группами связей q(O—H) и Q(C=O). Интенсивность полосы поглощения ρ<sub>о-н</sub>(712 см<sup>-1</sup>) обусловлена в основном вкладом связи q(O—H).

Согласие вычисленных и экспериментальных частот нормальных колебаний и абсолютных интенсивностей ИК-полос поглощения салицилового альдегида позволяет сделать заключение о правильности определения силового поля и электрооптических параметров молекулы.

## 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. Богатырева И. К. Интерпретация колебательных спектров фенола, фенола<sup>18</sup>O и фенола О. — *Журн. прикл. спектр.*, 1981, т. 34, вып. 4, с. 677—680. — 3. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 4. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. — М.: Изд-во АН СССР, вып. 1, 1979. — 5. Грибов Л. А.,

Мерзляк Т. Т., Перельгин И. С. Ангармонический анализ колебаний А—Н и Н...Х связей в ион-молекулярных и межмолекулярных Н-комплексах гидроксилсодержащих соединений. — *Журн. прикл. спектр.*, 1981, т. 35, вып. 4, с. 688—698. — 6. Ковнер М. А., Давыдова Н. И., Жигунова И. А. Интерпретация колебательных спектров и силовые постоянные фенола и фенола-Д. — *Опт. и спектр.*, 1965, т. 18, вып. 1, с. 152—153. — 7. Новоселова О. В., Дементьев В. А., Грибов Л. А. Расчет кривых спектрального распределения коэффициента поглощения в колебательных спектрах ряда диенов с изолированными двойными связями. — *Изв. ТСХА*, 1983,

- вып. 6, с. 171—175. — **8.** Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. —
- 9.** Brooks C. J. W., Morgan J. F. — J. Chem. Soc., 1961, N 8, p. 3372. —
- 10.** Chiorgoli P., Migone P. — Annali di chim., 1958, vol. 48, p. 363. —
- 11.** Evans J. S. — Spectrochim. Acta, 1960, vol. 16, p. 1382. — **12.** Green J. H. S., Kynaston W., Lindsey A. S. — Spectrochim. Acta, 1961, vol. 17, N 5, p. 486. —
- 13.** Jones M., Curl R. F. — J. Mol. Spectr., 1972, vol. 42, N 1, p. 65. -
- 14.** Singh O. N., Srivastava M. P., Singh I. S. — Current Sci., 1967, vol. 36, N 23, p. 630. — **15.** Yamada M. — Bull. Chem. Soc. Japan., 1959, vol. 32, p. 1051.

*Статья поступила 25 апреля 1986 г.*

### SUMMARY

On the basis of experimental data on frequencies and intensities in infrared absorption spectra, force constants and electrooptical parameters for salicylaldehyde have been obtained. Assignment of the absorption bands of the IR spectra of salicylaldehyde has been carried out.