

УДК 539.194

## РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТИОФЕНА

И. Е. ДАВИДОВА

(Кафедра физики)

Найдено силовое поле молекул 2- и 3-метилтиофена, проведен расчет колебательных спектров молекул 2- и 3-метилтиофена, 2,5- и 3,4-диметилтиофена, 2,3- и 2,4-диметилтиофена, 2-пропилтиофена, 2-этилтиофена. Максимальное отклонение рассчитанных значений частот колебаний от экспериментальных не превышает  $26 \text{ см}^{-1}$ .

Проводящие полимеры, содержащие гетероциклы, являются наиболее стабильными органическими проводниками [7]. В последнее время появились работы, посвященные производным политиофена [4—9]. Оказалось, что проводимость некоторых производных политиофена, например поли(3-метилтиофена), выше, чем чистого политиофена. Для успешной интерпретации ИК-спектров поли(3-метилтиофена) и поли(3-этилтиофена) [6, 7] необходимо провести расчет колебательных спектров. Нами исследовалось силовое поле гомологического ряда метилпроизводных тиофена, 2-этилтиофена и 2-пропилтиофена в целях подтверждения адекватности найденного ранее силового поля тиофена [3] и расчета спектров колебаний молекул поли(3-метилтиофена) и поли(3-этилтиофена). Спектры рассчитывали с помощью сервисных программ, реализующих полуэмпирическую теорию колебания молекул [1]. Экспериментальные значения частот были взяты из сообщения [10] и каталогов спектров [11, 12].

#### Расчет колебательного спектра 2-метилтиофена (2Мт)

Нулевым приближением силового поля молекулы 2Мт служило силовое поле тиофена для силовых постоянных, относящихся к тиофеновому кольцу, и этилена для силовых постоянных метильной группировки [2]. Максимальное отклонение рассчитанных в нулевом приближении частот колебаний молекулы от экспериментальных не превышает  $44 \text{ см}^{-1}$  (табл. 1). Частоты, отличающиеся от экспериментальных более чем на  $20 \text{ см}^{-1}$ , можно разбить на 3 группы. К 1-й группе относятся частоты 2923 и  $2865 \text{ см}^{-1}$ , основной вклад в их величину вносят валентные колебания C—H связи метильной группы. Частота  $298 \text{ см}^{-1}$ , зависящая только от деформационных колебаний  $\phi_{17}$ ,  $\phi_{18}$  (рисунок), составляет 2-ю группу. В 3-ю группу входят частоты 1536 и  $548 \text{ см}^{-1}$ , которые не относятся к первым двум группам. В соответствии с принципом разделения частот на группы решались две обратные задачи. 1-я задача — с одним параметром, который был построен как линейная комбинация диагональной силовой постоянной растяжения связи  $Q_7$  и недиагональных силовых постоянных взаимодействия этой связи с

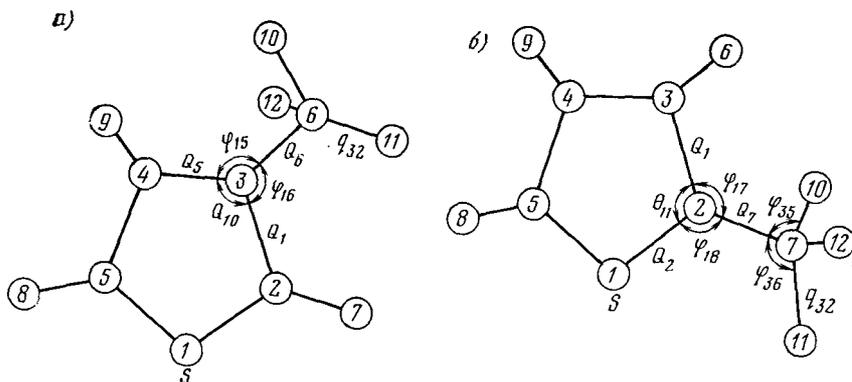
углами  $\phi_{17}$ ,  $\phi_{18}$ ,  $\theta_{11}$  и связями  $Q_1$  и  $Q_2$ . Этот параметр управляет частотами 3-й группы и не приводил к изменению частот 1-й и 2-й групп. Для последних ре-

Таблица 1  
Рассчитанные (р) и экспериментальные (э) значения частот колебаний молекул 2-метилтиофена и 3-метилтиофена ( $\nu_p$ ,  $\text{см}^{-1}$ )

2-метилтиофен			3-метилтиофен		
э	*	**	э	*	**
	$P_0$	$P_K$		$P_0$	$P_K$
Симметрия A'					
3108	3116	3116	3107	3116	3117
3086	3093	3094	3079	3114	3114
3072	3091	3091	3058	3092	3092
2923	2967	2936	2921	2967	2936
2865	2894	2864	2865	2894	2863
1536	1572	1548	1538	1561	1536
—	1460	1460	1453	1465	1465
1440	1443	1435	1408	1429	1425
1370***	1379	1381	1387	1373	1388
1352	1337	1341	1376	1379	1377
1240	1229	1238	1239	1243	1241
1164	1168	1176	1154	1146	1140
1079	1079	1080	1079	1079	1079
1046	1037	1038	990	984	982
976	970	969	929	941	925
848	854	856	856	858	865
742	744	746	829	827	825
664	681	676	655	647	652
548	510	539	540	511	526
298	256	296	317	271	313
Симметрия A''					
2923	2967	2935	2921	2967	2935
—	1459	1459	1453	1459	1459
1036	1019	1019	1036	1027	1027
891	892	892	877	873	873
818	830	830	760	756	756
692	698	698	685	690	690
563	564	564	593	584	584
469	472	472	457	469	469
225	202	202	226	216	216

Примечание. Одна и две звездочки — рассчитанные значения частот колебаний молекул с силовым полем соответственно в нулевом приближении и найденным в данной работе; три звездочки — значение экспериментальной частоты, взятое из каталога спектров [11].

Выражаем искреннюю благодарность В. А. Дементьеву за постоянную помощь в работе.



Координаты растяжения связей у молекул 3- и 2-метилтиофена (соответственно 1, 5, 6, 32 и 1, 2, 7, 32) и изменения валентного угла на нелинейном участке (10, 15, 16 и 11, 17, 18, 35, 36).

шалась 2-я обратная задача с двумя параметрами: 1-й параметр — диагональная силовая постоянная растяжения связи

$q_{32}$ ; 2-й параметр — линейная комбинация диагональных силовых постоянных изменения углов  $\varphi_{17}$ ,  $\varphi_{18}$ , В результате решения

Таблица 2

Расчитанные (р) и экспериментальные (э) значения частот колебаний ( $\nu_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) молекул диметилтиофена (2,5дт), 3,4-диметилтиофена (3,4дт), 2,3-диметилтиофена (2,3дт)

2,5 дт		3,4 дт		2,3 дт		2,4 дт	
э	р	э	р	э	р	э	р
Симметрия $A_1$				Симметрия $A'$			
3068	3094	—	3116	—	3116	—	3115
2919	2936	—	2936	—	3092	—	3093
2860	2864	—	2863	—	2936	—	2936
1494	1497	—	1494	—	2936	—	2936
1450	1454	—	1477	—	2864	—	2864
1382	1381	1424	1403	—	2863	—	2863
1331	1316	1377	1377	1555	1579	1560	1555
1179	1184	1180	1153	—	1464	—	1492
1046	1046	986	976	1445	1459	1445	1461
950	959	862	868	—	1435	—	1450
670	687	697	737	1385	1392	1385	1382
493	487	546	528	1364	1379	1362	1377
—	240	—	224	1364	1377	1362	1376
Симметрия $B_1$				Симметрия $A''$			
3068	3091	—	3114	—	2935	—	2935
2919	2936	—	2936	—	2935	—	2935
2862	2864	—	2863	—	1459	—	1459
1555	1564	—	1539	—	1458	—	1458
1445	1457	1445	1453	—	1029	—	1026
1352	1381	1377	1377	830	824	825	864
1230	1223	1194	1200	697	697	725	703
1152	1167	1108	1096	624	605	561	541
1021	975	1023	988	518	508	540	526
733	743	838	859	—	354	344	355
655	649	568	553	—	226	—	242
342	347	—	370	Симметрия $A''$			
Симметрия $A_2$				Симметрия $A''$			
2919	2935	—	2936	—	2935	—	2935
1450	1459	—	1459	—	2935	—	2935
—	1015	—	1034	—	1459	—	1459
—	891	—	699	—	1458	—	1458
561	563	631	616	1020	1015	1034	1018
254	247	—	196	875	856	853	861
Симметрия $B_2$				Симметрия $A''$			
1450	2935	—	2935	—	738	762	717
—	1459	—	1458	600	581	593	601
—	1021	—	1018	476	485	478	482
792	801	781	782	245	239	—	244
484	488	465	479	—	171	—	166
144	139	—	232	Симметрия $A''$			



Набор параметров силовых полей  $Z_{mt}$  и  $2_{mt}$ , по нашему мнению, достаточен для расчета колебательных спектров молекул 2,5-диметилтиофена, 3,4-диметилтиофена, 2,3-диметилтиофена, 2,4-диметилтиофена. Результаты расчета частот колебаний этих молекул представлены в табл. 2. Получено хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными значениями всех частот колебаний, за исключением 5 значений. Большое различие между рассчитанными значениями этих частот и экспериментальными может быть объяснено неправильной интерпретацией экспериментальных спектров. Так, частота  $1021$  ( $975$ )  $\text{cm}^{-1}$  из блока  $B$ , молекулы 2,5-диметилтиофена имеет очень маленькую интенсивность [14]. Оказалось, что основной вклад в эту частоту, как и в частоту  $950$  ( $959$ )  $\text{cm}^{-1}$  из блока  $A_1$ , вносят деформационные колебания метильной группы. Таким образом, для того чтобы различия между этими частотами составили  $70$   $\text{cm}^{-1}$ , следовало бы ввести взаимодействие между металльными группами. Такого взаимодействия через две связи, как известно, не существует. Можно

было бы увеличить разницу между значениями этих частот, введя взаимодействие между угловыми координатами  $\phi_{17}$  и  $\phi_{16}$ ,  $\phi_{18}$  и  $\phi_{15}$ . Но попытки решения обратной задачи с параметрами, содержащими недиагональные силовые постоянные взаимодействия данных углов, оказались безуспешными. Это дает основание считать, что частота  $1021$   $\text{cm}^{-1}$  может относиться к неплоскому блоку частот колебаний  $B_2$ . То же можно сказать и о частотах колебаний  $1023$  ( $988$ ) и  $986$  ( $976$ )  $\text{cm}^{-1}$  молекулы 3,4-диметилтиофена.

Используя силовые поля молекул  $2_{mt}$ , пропана, бутана [2], мы провели расчет колебательного спектра молекул 2-этилтиофена и 2-пропилтиофена (табл. 3). Максимальное отклонение рассчитанных значений частот от экспериментальных не превышает  $26$   $\text{cm}^{-1}$ .

Результаты расчета колебательных спектров молекул 2-метилтиофена, 3-метилтиофена, 2,5-диметилтиофена, 3,4-диметилтиофена, 2,3-диметилтиофена, 2,4-диметилтиофена, 2-этилтиофена, 2-пропилтиофена свидетельствуют об адекватности силовых полей тиофена, 2-метилтиофена и 3-метилтиофена.

## ЛИТЕРАТУРА

- Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 2. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Годоровский А. Т. Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола. — М.: Наука, 1986. — 3. Давидова И. Е. Расчет колебательного спектра молекулы тиофена. — Изв. ТСХА, 1987, вып. 3, с. 187—191. — 4. Tourillon G., Garnier F. — Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, vol. 118, p. 221—226. — 5. Darrognat J. M., Gard M., Champagne M. e. a. — Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, vol. 118, p. 235—239. — 6. Neugebauer H., Neckel A., Binda-Konopiec N. — Springe Ser. Solid State Sci. (Electron Prop. Polym. Relat. Compd.), 1985, vol. 63, p. 227—232. — 7. Elenbaumer R. L., Jen K. Y., Oboodir. — Synthetic Metals, 1986, vol. 15, p. 169—174. — 8. Harbecke G., Meier E., Kobel W. e. a. — Solid State Comm., 1985, vol. 55, N 5, p. 419—422. — 9. Sato M, Asa-Aki, Tanaka Susume, Kaerigama Kyoji — Synth. Metals, 1986, vol. 14, N 4, p. 279—288. — 10. Scott D. W. — J. Mol. Spectr., 1969, vol. 31, p. 451—463. — 11. Sadtler Standard Spectra. Sadtler Standard Prism Spectra, vol. 19, p. 19745; vol. 23, p. 23801. — 12. Sadtler Standard Spectra. Sadtler Standard Grating Spectra, vol. 2, p. 1826, 1832. — 13. Paliani G., Gatalioti Rosario. — Spectrochim. Acta, Part A, 1982, 38A, N 7, p. 751—754. — 14. The Altrich Library of Infrared Spectra. Second edition. Charles J. Rouchorf, 1975, p. 1055.

Статья поступила 9 марта 1987 г.

## SUMMARY

A vector field of 2-methylthiophen, 3-raethylthiophen molecules has been found. A calculation of vibration spectra of 2-methylthiophen, 3-methylthiophen, 2,5-dimethylthiophen, 3,4-dimethylthiophen, 2,3-dimethylthiophen, 2,4-dimethylthiophen, 2-propylthiophen, 2-ethylthiophen molecules has been performed. Maximum deviation of calculated vibration frequency values from experimental ones does not exceed  $26$   $\text{cm}^{-1}$ .