

М. А. КОВНЕР

РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ БЕНЗОЛА И ДЕЙТЕРОБЕНЗОЛОВ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 28 V 1953)

1. Постановка вопроса. Колебательный спектр бензола был предметом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований (1). Как известно, попытки расчета частот колебаний молекул с упрощенной потенциальной функцией не приводят к удовлетворительным результатам даже в случае простейших молекул. Тем более, эти попытки не могли быть успешными в применении к бензолу. Действительно, обширный экспериментальный материал свидетельствует о том, что частоты колебаний фенильного кольца отличаются заметным постоянством. В то же время любое внешнее воздействие в какой-либо точке кольца передается системой подвижных π -электронов по всему кольцу. Поэтому можно утверждать, что фенильное кольцо в целом характеризуется определенной совокупностью частот колебаний, которые не могут быть отнесены к отдельным связям или углам между связями в кольце. Отсюда следует, что рациональная интерпретация всего колебательного спектра бензола возможна лишь при соблюдении принципа учета в потенциальной функции всех видов взаимодействий между всеми структурными элементами кольца. Расчет такого типа был выполнен Крауфордом и Миллером (2), вычислившими частоты колебаний C_6H_6 , C_6D_6 и некоторые частоты $C_6H_3D_3$ в хорошем согласии с опытом. Однако, как известно (3), необходимым условием надежности расчета и интерпретации спектра является $n \gg m$, где n — число частот и m — число силовых постоянных. Это условие в работе (2) не выполняется. Между тем, имеющиеся достаточно полные сведения по комбинационному и инфракрасным спектрам бензола (4) и дейтеробензолов (5, 6) позволяют решить в полном объеме задачу расчета и интерпретации спектров названных веществ с соблюдением вышеуказанного условия.

2. Частоты плоских колебаний и их обсуждение. В настоящей работе вычислены частоты плоских колебаний C_6H_6 , C_6H_5D , p - $C_6H_4D_2$, s - $C_6H_3D_3$, p - $C_6H_2D_4$, C_6D_6 , причем для определения 26 силовых постоянных использовано 105 значений частот. Следует лишь отметить, что некоторые из них неактивны и определены в (6) косвенным путем (обертоны, составные частоты и правила произведений). Это не могло не сказаться на точности определения силовых постоянных. Мы использовали метод их вариации, причем каждая вариация требует нового вычисления почти всех частот. По этим причинам максимальная разность между вычисленными и наблюдаемыми частотами достигает 30 см^{-1} . Указанная точность является, однако, вполне достаточной для однозначного отнесения всех частот к определенным типам колебаний, причем расчет полностью подтвердил отнесение, предложенное в (6).

Для вычисления кинематических коэффициентов, составления и решения вековых уравнений в работе использован метод М. В. Волькенштейна,

Наблюдаемые (4, 6) и вычисленные частоты бензола и дейтеробензолов

№№		C ₆ H ₆		C ₆ H ₅ D		C ₆ H ₄ D ₂		C ₆ H ₃ D ₃		C ₆ H ₂ D ₄		C ₆ D ₆						
		набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.					
1	A _{1g}	992	990Q	A ₁	980	936	A _g	978	980	A'₁	956	965	A _g	961	973	A _{1g}	943	947
2	A _{1g}	3032	3032q	A ₁	3030	3032	A _g	3055	3055	A'₁	3053	3031	A _g	3045	3060	A _{1g}	2293	2292
3	E _g ⁺¹	606	600γ	A ₁	601	605	A _g	593	583	E' II	593	574	A _g	589	579	E _g ⁺¹	577	571
4	E _g ⁺¹	1178	1170β	A ₁	1176	1165	A _g	1173	1168	E' II	833	825	A _g	832	851	E _g ⁺¹	867	854
5	E _g ⁺¹	1596	1589Q	A ₁	1591	1573	A _g	1587	1581	E' II	1573	1579	A _g	1572	1557	E _g ⁺¹	1552	1566
6	E _g ⁺¹	3047	3049q	A ₁	2239	2285	A _g	2280	2285	E' II	2292	2285	A _g	2285	2297	E _g ⁺¹	2235	2235
7	B _{1u}	1010	1008γ	A ₁	1007	993	B _{2u}	992	978	A'₁	1003	988	B _{2u}	819	800	B _{1u}	963	965
8	B _{1u}	3050	3059q	A ₁	3055	3056	B _{2u}	2275	2299	A'₁	2283	2290	B _{2u}	2280	2294	B _{1u}	2290	2289
9	E _u ⁻¹¹	1037	1024Q	A ₁	1031	1020	B _{2u}	1033	1014	E' II	1102	1092	B _{2u}	977	989	E _u ⁻¹¹	813	817
10	E _u ⁻¹¹	1485	1430β	A ₁	1480	1479	B _{2u}	1439	1479	E' II	1407	1420	B _{2u}	1353	1341	E _u ⁻¹¹	1333	1320
11	E _u ⁻¹¹	3080	3074q	A ₁	3063	3034	B _{2u}	3060	3055	E' II	3084	3032	B _{2u}	3078	3069	E _u ⁻¹¹	2294	2305
12	E _u ⁻¹	1037	1024Q	B ₁	1076	1047	B _{3u}	1106	1074	E' I	1102	1092	B _{3u}	1057	1051	E _u ⁻¹	813	817
13	E _u ⁻¹	1435	1480β	B ₁	1450	1443	B _{3u}	1413	1391	E' I	1407	1420	B _{3u}	1439	1411	E _u ⁻¹	1333	1320
14	E _u ⁻¹	3080	3074q	B ₁	3079	3075	B _{3u}	3079	3075	E' I	3084	3062	B _{3u}	2283	2300	E _u ⁻¹	2294	2306
15	E _g ⁺¹¹	605	600γ	B ₁	603	601	B _{1g}	600	597	E' I	593	574	B _{1g}	583	556	E _g ⁺¹¹	577	571
16	E _g ⁺¹¹	1178	1170β	B ₁	1158	1141	B _{1g}	908	907	E' I	833	825	B _{1g}	954	940	E _g ⁺¹¹	837	854
17	E _g ⁺¹¹	1593	1589Q	B ₁	1574	1585	B _{1g}	1569	1578	E' I	1573	1579	B _{1g}	1564	1575	E _g ⁺¹¹	1552	1566
18	E _g ⁺¹¹	3047	3049q	B ₁	3041	3049	B _{1g}	3042	3049	E' I	2292	2285	B _{1g}	2272	2265	E _g ⁺¹¹	2285	2265
19	A _{2g}	1326	1319β	B ₁	1292	1293	B _{1g}	1309	1281	A'₂	1245	1232	B _{1g}	1255	1255	A _{2g}	1037	1041
20	B _{2u}	1110	1099β	B ₁	858	849	B _{3u}	814	882	A'₂	920	913	B _{3u}	812	817	B _{2u}	825	831
21	B _{2u}	1648	1655Q	B ₁	1624	1642	B _{3u}	1603	1632	A'₂	1600	1315	B _{3u}	1585	1598	B _{2u}	1577	1568

М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова (3). Результаты расчета представлены в табл. 1, в которой для всех частот указан род координат. Для удобства рассмотрения неактивные частоты, найденные в (6), и наблюдаемые частоты помещены в одних и тех же столбцах, а в каждой строке помещены частоты, генетически связанные между собой правилами распада типа симметрии, причем вырожденные частоты указаны два раза. Из табл. 1 видно, что за небольшими исключениями расчет отображает общую тенденцию частот бензола к понижению при последовательной дейтеризации. Что касается неактивных частот бензола и соответствующих частот дейтеробензолов (например, № 19), вычисленных в (6) по правилу произведений, то для них принципиально нельзя получить совпадения с вычисленными нами значениями, так как в использованные нами кинематические коэффициенты были введены «спектроскопические» массы атомов водорода $m'_H = 1,088$ и дейтерия $m'_D = 2,126$ (3), являющиеся некоторым приближенным способом учета ангармоничности, тогда как в (6) при вычислении частот по правилу произведений используются обычные значения масс. Неактивные частоты №№ 6, 7, 20, 21 C₆H₆ и C₆D₆ вычислялись неоднократно с различными результатами. Расчет подтверждает для этих частот значения, указанные в табл. 1. Одновременно определяются соответствующие частоты дейтеробензолов, для которых в (6) указано несколько вероятных наборов. По необходимости останавливаясь здесь на обсуждении лишь некоторых частот, укажем еще на частоту № 19 C₆H₄D₂, наблюдаемую в (6) впервые. Правильность ее определения в (6) также подтверж-

дается нашим расчетом и, кроме того, правилом сумм (7) Л. М. Свердлова, которое для частот №№ 14—19 имеет вид:

$$\Sigma \nu^2 (C_6H_6) + \Sigma \nu^2 (C_6D_6) = \Sigma \nu^2 (C_6H_2D_4) + \Sigma \nu^2 (C_6H_4D_2)$$

и точно выполняется.

Остановимся еще на некоторых частотах инфракрасного спектра $C_6H_4D_2$ и $C_6H_2D_4$. Последний был изучен, в частности, Миллером и Крауфордом (8). Однако в этой работе линии № 7 $C_6H_4D_2$ и №№ 9, 11 $C_6H_2D_4$ не были обнаружены, а для остальных колебаний типов симметрии B_{2u}

B_{3u} получены данные, несколько отличающиеся от данных (6). Расчет

Таблица 2

Матрица потенциальной энергии бензола

Тип симметрии	Координаты симметрии															
		Q	q	β	γ	q	Q	β	Q	β _a	q	Q	γ	β _b	q	
A_{1g}	Q	11,70	0,68													
	q	0,68	8,63													
A_{2g}	β			0,68												
B_{1u}	γ				1,65	-0,20										
	q				-0,20	8,63										
B_{2u}	Q						7,55	0,27								
	β						0,27	0,82								
E_u^-	Q								11,20	0,32	0,20					
	β _a								0,32	0,77	0					
	q								0,20	0	8,63					
E_g^+	Q											11,20	-0,80	0,50	-0,34	
	γ											-0,80	1,50	-0,10	-0,40	
	β _b											0,50	-0,10	0,72	0	
	q											-0,34	-0,40	0	8,63	

подтвердил значения частот указанных выше трех линий. К сожалению, точность расчета не позволяет сделать выбор между значениями других частот, указанных в (6) и (8). Можно надеяться, что окончательное решение проблемы интерпретации частот колебаний бензола и дейтеробензолов откроет перспективу и для более полной интерпретации электронно-колебательных спектров этих веществ.

3. Силовое поле молекулы бензола. Найденная в настоящей работе матрица силовых постоянных может быть использована далее для расчета частот колебаний различных алкилзамещенных бензолов и других ароматических соединений с неполярными заместителями и неконденсированными полициклическими системами.

В матрице потенциальной энергии (см. табл. 2) обозначения координат симметрии и их выражения через естественные колебательные координаты заимствованы из табл. 16 в (3), а именно Q, γ, β, q являются линейными комбинациями естественных координат, соответственно характеризующих изменения длин связи CC, углов CCC, углов HCC и DCC и связей CH или CD. Силовые постоянные выражены в 10^6 см^{-2} . Вследствие наличия 9 дополнительных соотношений между естественными координатами силовые постоянные, численные значения которых даны выше, являются весьма сложными комбинациями 50 силовых постоянных для естественных коор-

динат. Поэтому последние не могут быть определены, за исключением постоянных, характеризующих взаимодействия связей СН между собой. Недиагональные постоянные этого типа оказываются равными нулю, а диагональная равна 8,63.

Для характеристики силового поля молекулы приведем некоторые из упомянутых комбинаций, а именно для постоянных взаимодействия связей СС кольца имеем:

$$k_Q + 2k_0 + 2k_m + k_p = 11,70,$$

$$k_Q - 2k_0 + 2k_m - k_p = 7,55,$$

$$k_Q - k_0 - k_m + k_p = 11,20.$$

Если сделать обычное предположение, что $k_p = 0$, то получим: $k_Q \cong 11,36$; $k_0 \cong 1,04$; $k_m \cong -0,087$. Таким образом, для k_Q получается значение, промежуточное между k_Q для C_6H_6 и C_2H_4 (7 и 14) в соответствии с общепринятыми представлениями о характере связей СС в бензоле и с промежуточным значением их длины, а силовые постоянные взаимодействия двух связей в орто- и мета-положениях оказываются величинами одного порядка, что выражает факт резкого отличия взаимодействия в кольце от взаимодействий между связями СС в алифатических соединениях.

Нами была вычислена также полная система коэффициентов влияния бензола. Кроме того, по методу Л. С. Маянца⁽⁹⁾ была вычислена форма колебаний бензола и дейтеробензолов в координатах симметрии и в естественных.

В работе принимали участие П. М. Подвигалкин и А. В. Хромов.

Выражаю благодарность Л. М. Свердлову за обсуждение результатов и ценные советы.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
27 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, 1949, стр. 390 и след. ² В. L. Crawford, F. A. Miller, J. Chem. Phys., 17, 249 (1949). ³ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1949. ⁴ П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, А. Л. Либман, С. С. Новиков, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 501 (1950). ⁵ С. R. Bailey, C. K. Ingold et al., J. Chem. Soc., 912 (1936). ⁶ С. R. Bailey et al., J. Chem. Soc., 222-333 (1946). ⁷ Л. М. Свердлов, ДАН, 78, 1115 (1951). ⁸ F. A. Miller, В. L. Crawford, J. Chem. Phys., 14, 292 (1946). ⁹ Л. С. Маянец, Тр. ФИАН СССР, 5, 65 (1950).