

тем, что в формиатах $\text{H}-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ группе НСО соответствует частота

1379, в гомологическом ряду альдегидов $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ с группой НСО связана частота 1390 см^{-1} . В области $1200-1100 \text{ см}^{-1}$ в инфракрасном спектре рассматриваемых молекул имеются следующие очень интенсивные линии: 1105 (НСООН), 1178 (НСООД), 1143 (ДСООН) и 1171 см^{-1} (ДСООД). Все эти частоты мы относим к валентному колебанию $\text{C}-\text{O}$. Тот факт, что при дейтеризации эти частоты сравнительно мало изменяются, подтверждает наше отнесение. Кроме того, по характеру полос они близки между собой: это полосы преимущественно параллельного типа в соответствии с тем, что можно предполагать для полос, отвечающих валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$.

Частоты 919 в комбинационном спектре НСООН и 946 см^{-1} в инфракрасном спектре ДСООН мы относим к неплоскому колебанию гидроксильной группы. Г. Герцберг ⁽⁵⁾ этому колебанию приписывает частоту 232 см^{-1} . Это слишком низкое значение для колебаний, в которых принимает участие атом водорода. Частоты 658 (НСООН), 667 (НСООД), 678 см^{-1} (ДСООН) мы связываем с деформационным колебанием группы ОСО. При дейтерозамещении частота этого колебания мало изменяется, как и следовало ожидать для частот колебаний группы тяжелых атомов. Саксена ⁽⁴⁾ ошибочно приписывает соответствующую частоту в спектре НСООН неплоскому колебанию молекулы.

Из 8 частот неплоских колебаний наблюдались 5 частот. Три неизвестных частоты можно вычислить с помощью правила произведений: $\nu(\rho_{\text{OD}}) = 746$ (НСООД), $\nu(\rho_{\text{CD}}) = 837$ (ДСООН), $\nu(\rho_{\text{OD}}) = 708 \text{ см}^{-1}$ (ДСООД). Вся система частот неплоских колебаний хорошо удовлетворяет правилу сумм ⁽⁶⁾: $\sum \nu_i^2(\text{НСООН}) + \sum \nu_i^2(\text{ДСООД}) = \sum \nu_i^2(\text{НСООД}) + \sum \nu_i^2(\text{ДСООН})$; $\Delta = 0,007$.

Для составления вековых уравнений необходимо вычислить кинематические и динамические коэффициенты. При расчете кинематических коэффициентов были использованы следующие геометрические параметры ⁽⁷⁾: $r(\text{C}=\text{O}) = 1,213 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{O}) = 1,368 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{H}) = 1,09 \text{ \AA}$, $r(\text{O}-\text{H}) = 0,97 \text{ \AA}$, $\angle \text{ОСО} = 123^\circ 30'$, $\angle \text{НСО} = 118^\circ 15'$. Угол СОН мы положили равным тетраэдрическому углу. Ангармоничность учитывалась посредством введения «спектроскопической массы» для водорода ⁽¹⁾.

Для определения потенциальной функции молекулы муравьиной кислоты требуется из расчета вычислить 31 динамический коэффициент. В отношении ряда постоянных можно сделать упрощающие предположения: некоторые элементы молекулы удалены друг от друга и их взаимодействием можно пренебречь. Так, без большой ошибки возможно положить постоянные взаимодействия координат q_1 с q_e , β_{ae} , β_{be} , γ_{ab} , Q_b и β_{a1} с Q_b , q_e , β_{be} равными нулю. Некоторые постоянные можно взять из расчетов других молекул, имеющих те же функциональные группы, что и в муравьиной кислоте. Именно, постоянные взаимодействия A_{a1}^a , a_{a1}^a , h_{a1} группы СОН мы положили равными соответствующим постоянным группы СОН в метиловом спирте ⁽¹⁾, а постоянные взаимодействия A_{be}^b , a_{be}^b , h_{be} группы $\text{НС}=\text{O}$ — соответствующим постоянным группы НСО в формальдегиде ⁽⁸⁾. Несомненно, что при переходе от одной молекулы к другой эти постоянные несколько изменятся, но в первом приближении их можно использовать при проведении расчета. При указанных предположениях для определения 16 остающихся динамических коэффициентов, соответствующих симметричным колебаниям A' , имеется 26 уравнений и для определения 3 коэффициентов, относящихся к колебаниям A'' , — 8 уравнений (частот колебаний).

Интерпретация колебательных спектров муравьиной кислоты и ее дейтерозамещенных (см^{-1})

Координаты	Симметрия	НСООН		НСООД		ДСООН		ДСООД	
		набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.	набл.	выч.
q_1 (O—H)	A'	3567	3567	2632	2627	3567	3567	2632	2627
q_e (C—H)	A'	2943	2951	2948	2951	2220	2248	2232	2218
Q_b (C=O)	A'	1794	1786	1770	1784	1730	1754	1730	1754
Q_a (C—O)	A'	1105	1146	1178	1155	1143	1142	1171	1150
γ_{ab} (СО)	A'	658	666	667	641	678	651		626
β_{a1} (СОН)	A'	1200	1239	973	935	1206	1240	946	928
β_{ae} (НСО)	A'	1346	1363		1362	971	1008	1040	1013
$\rho_{\text{СН}}$	A''	1033	1028	1007	1004	837	847	872	852
$\rho_{\text{ОН}}$	A''	919	923	746	748	946	935	708	725

В расчете, кроме диагональных коэффициентов (K), мы рассматривали динамические коэффициенты, характеризующие взаимодействия связей с прилежащими углами (A) и соседних связей между собой (H), а также взаимодействие углов, имеющих два общих атома (l , m),

Выпишем динамические коэффициенты муравьиной кислоты, вычисленные методом вариации постоянных ⁽¹⁾ (в ед. 10^6 см^{-2}): $K_e(\text{C—H}) = 8$; $a_{ae}^e = 0,3$; $a_{ae}^e = 0,35$; $h_{ae} = 0$; $h_{be} = 0,25$; $A_{ae}^a = 0,53$; $A_{be}^b = 0,65$; $K_{ae} = K_{ae}' - l_{ae}^{ab} - l_{be}^{ae} + l_{be}^{ab} = 1,06$; $K_{be} = K_{be}' + l_{ae}^{ab} - l_{be}^{ae} - l_{be}^{ae} = 0,7$; $K_a(\text{C—O}) = 9,5$; $K_b(\text{C=O}) = 21,4$; $H_{ab} = 2,5$; $A_{ab}^a = 1$; $A_{ab}^b = 1,65$; $K_{ab} = K_{ab}' - l_{ae}^{ab} - l_{be}^{ab} + l_{be}^{ae} = 1,97$; $K_1(\text{O—H}) = 11,92$; $a_{a1}^1 = 0,5$; $A_{a1}^a = 0,4$; $h_{a1} = 0$; $K_{a1} = 1,11$; $m_{a1}^{ae} = -0,04$; $m_{a1}^{ab} = 0,2$; $K_{\rho_{\text{ОН}}} = 0,55$; $K_{\rho_{\text{СН}}} = 0,65$; $L_{\rho_{\text{СН}}\rho_{\text{ОН}}} = 0,24$.

Вычисление корней вековых уравнений* производилось методом последовательной диагонализации ⁽¹⁾. В табл. 1 приведены результаты решения вековых уравнений молекул НСООН, НСООД, ДСООН и ДСООД, наблюдаемые значения частот и дана интерпретация спектров. Совпадение вычисленных и наблюдаемых частот хорошее: средняя ошибка равна 15 см^{-1} , максимальная абсолютная ошибка равна 41 см^{-1} . Результаты расчета частот еще раз подтверждают правильность нашей интерпретации колебательных спектров и, кроме того, показывают, что система рассчитанных динамических коэффициентов достаточно хорошо отражает истинное потенциальное поле молекулы муравьиной кислоты.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
27 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, В. Степанов, Колебания молекул, 1, 1949, стр. 562, 400, 340. ² R. Hofstadter, J. Chem. Phys., 6, 531, 540 (1938); R. Herman, ibid., 8, 447 (1940); V. Williams, ibid., 15, 232, 243 (1947); E. Hartwell, J. Chem. Soc., 1436 (1948). ³ L. Bonner, Phys. Rev., 57, 1078 (1940); М. Батуев, ДАН, 49, 913 (1948). ⁴ B. Sakcena, Proc. Ind. Acad. Sci., 12, 312 (1940). ⁵ Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, 1949, стр. 346. ⁶ Л. Свердлов, ДАН, 78, 1115 (1951). ⁷ V. Schotmaker, J. Am. Chem. Soc., 69, 2638 (1947); 72, 4222 (1950). ⁸ Л. Свердлов, Кандид. диссерт., Саратов, 1951.

* Ввиду громоздкости вековых уравнений мы их не приводим.