

Л. М. СВЕРДЛОВ

РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
ДИМЕРА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 9 IX 1953)

Как известно, карбоновые кислоты образуют посредством сил водородной связи прочные межмолекулярные соединения — димеры и полимеры. Представляет интерес на сравнительно простом объекте — димере муравьиной кислоты — исследовать влияние водородной связи на электронную оболочку мономера. Ее перестройка находит свое выражение в измерении силовых постоянных и колебательного спектра. Расчет частот и силовых коэффициентов мы производили по методике М. А. Ельяшевича⁽¹⁾, разработанной для расчета колебательных спектров обычных многоатомных молекул.

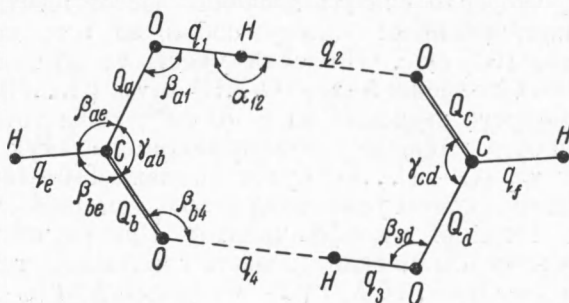


Рис. 1. Колебательные координаты димера муравьиной кислоты

Димер муравьиной кислоты — плоская молекула, обладающая симметрией C_{2h} . Имеются 24 нормальных колебания: 17 плоских (9 полносимметричных A_g , 8 антисимметричных относительно центра симметрии B_u) и 7 неплоских*. Для расчета выберем следующие 22 естественные координаты — изменения длин связей и углов: $Q_a, Q_b, Q_c, Q_d, Q_e, Q_f, q_1, q_2, q_3, q_4, \beta_{a1}, \alpha_{12}, \beta_{ac}, \gamma_{cd}, \beta_{ad}, \alpha_{34}, \beta_{bd}, \gamma_{ab}, \beta_{ae}, \beta_{be}, \beta_{cf}, \beta_{df}$ (см. рис. 1). Между координатами имеется 5 дополнительных условий.

Инфракрасные спектры муравьиной кислоты исследовались Гофштадером и Германом⁽²⁾ (пары, $T=25^\circ$), А. Шубиным⁽³⁾ (в области C—H- и O—H-частот) и В. М. Чулановским⁽⁴⁾ (раствор в CCl_4). Комбинационный спектр изучался М. И. Батуевым⁽⁵⁾ (пары, раствор в CCl_4 , жидкая фаза), Боннером⁽⁶⁾ (пары, высокое давление) и рядом других авторов⁽⁷⁾ (жидкая фаза).

* Ввиду недостатка экспериментального материала мы не производим расчета частот неплоских колебаний.

Остановимся на отнесении некоторых частот. Линию 2957 см^{-1} в комбинационном спектре — интенсивную и поляризованную — мы приписываем колебанию ν_{Ag} (C—H) димера. М. И. Батуев⁽⁵⁾ наблюдал в этой области дублет $2942, 2956\text{ см}^{-1}$, который он относит к частоте O—H димерного кольца. Появление этого дублета Батуев объясняет резонансным расщеплением вследствие присутствия в кольце двух гидроксильных групп. Но так как в димерном кольце имеется центр симметрии, то одна из расщепленных частот запрещена в комбинационном спектре⁽¹⁰⁾.

В комбинационном спектре жидкой муравьиной кислоты в области C=O-частот наблюдались две линии — 1672 и 1724 см^{-1} , первую из которых, согласно⁽⁵⁾, следует отнести к димеру, вторую — к полимеру. Частота карбонильной группы в жидкой муравьиной кислоте понижается от двух причин: вследствие образования водородной связи и от воздействия сильного внутреннего поля, создаваемого полярными группами C=O и O—H. Поэтому значение частоты ν_{Ag} (C=O) в изолированном димере (пары) должно быть больше чем 1672 см^{-1} (на $20-25\text{ см}^{-1}$).

В области $100-300\text{ см}^{-1}$ в комбинационном спектре жидкой муравьиной кислоты наблюдалась полоса $\sim 200\text{ см}^{-1}$; максимум ее, по оценке большинства авторов, находится у 190 см^{-1} . Мы относим эту частоту к ν_{Ag} (O...H). В инфракрасном спектре раствора муравьиной кислоты в CCl_4 В. М. Чулановским⁽⁴⁾ была найдена частота 200 см^{-1} , которую следует интерпретировать как ν_{Bu} (O...H).

Рассмотрим далее вопрос о величине частоты деформационного колебания ν_{Ag} (O—H...O). Хальфорд⁽⁸⁾ из термодинамических соображений нашел, что если считать значения частот шести межмолекулярных колебаний равными между собой, то они должны иметь величину порядка 160 см^{-1} . Но если учесть то обстоятельство, что частоты валентных колебаний ν_{Ag} (O...H) и ν_{Bu} (O...H) по величине больше этого среднего значения на $\sim 40\text{ см}^{-1}$, то частоты деформационных колебаний будут меньше 160 см^{-1} примерно на такую же величину. Поэтому частота ν_{Ag} (O—H...O) будет порядка $110-130\text{ см}^{-1}$.

Для составления вековых уравнений необходимо вычислить матрицы кинематических и силовых коэффициентов. При расчете кинематических коэффициентов были использованы следующие геометрические параметры⁽⁸⁾: $r(\text{C}=\text{O}) = 1,25\text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{O}) = 1,56\text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{H}) = 1,09\text{ \AA}$, $r(\text{O}-\text{H}) = 1,03\text{ \AA}$, $r(\text{O}... \text{H}) = 1,7\text{ \AA}$, $\angle \text{OCO} = 121^\circ$, $\angle \text{O}-\text{CH} = 119^\circ$, $\angle \text{COH} = 109^\circ 28'$, $\angle \text{C}=\text{O}... \text{H} = 129^\circ 32'$.

Силовые коэффициенты димера муравьиной кислоты можно разбить на две группы: коэффициенты, встречающиеся также и в мономере, и коэффициенты, характеризующие взаимодействия мономерных единиц между собой. Коэффициенты первой группы в нулевом приближении можно считать известными. Некоторые из них, а именно K_{be} , h_{te} , h_{ae} , a_{be}^e , a_{ae}^e , A_{be}^b , A_{ae}^a , m_{av}^{ae} , K_{ab} , A_{ab}^a , A_{ab}^b , H_{ab} , m_{a1}^{ab} , A_{a1}^a , a_{a1}^1 , h_{a1} , мы берем из расчета мономера муравьиной кислоты⁽⁹⁾. Численные значения второй группы коэффициентов совершенно неизвестны. Мы ограничимся следующими коэффициентами: K_2 — квазиупругая постоянная связи O...H; K_{12} и K_{b4} — силовые коэффициенты углов O—H...O и C=O...H; A_{b4}^b , a_{12}^2 , a_{b4}^1 , a_{12}^1 — коэффициенты взаимодействия углов ОНО и СО...H со связями, образующими их; h_{12} , h_{b4} — коэффициенты взаимодействия соседних связей O—H, O...H и C=O.

В случае химических связей угловые силовые коэффициенты обычно составляют до $10-15\%$ от значений валентных силовых коэффициентов для связей, образующих эти углы. Постоянные взаимодействия h и a составляют до $0,5-0,8$ от значений угловых силовых коэффициентов. По аналогии с этим мы положим угловые коэффициенты K_{12} и K_{b4}

равными 0,1—0,15 K_2 , а значения коэффициентов взаимодействия h и a возьмем 0,5—0,8 K_{12} и K_{t4} .

При сделанных предположениях для определения 15 силовых коэффициентов (из которых 9 характеризуют водородную связь) имеется 31 уравнение (число частот).

Выпишем силовые коэффициенты димера муравьиной кислоты, вычисленные методом вариации постоянных ⁽¹⁾ (в ед. 10^6 см^{-2}):
 $K_e(\text{C} - \text{H}) = 8,1$;
 $a_{ae}^e = 0,25$; $h_{ae} = 0$;
 $A_{ae}^a = 0,53$; $m_{a1}^{ae} = -0,04$; $a_{te}^e = 0,3$;
 $K_{ae} - t_{ae}^{a0} - t_{te}^{ae} + t_{ce}^{ab} = 1,14$; $h_{be} = 0,25$;
 $A_{be}^b = 0,65$; $K_b(\text{C} = \text{O}) = 19,47$; $K_{be} - t_{te}^{ae} - t_{ce}^{ab} + t_{ae}^{ab} = 0,7$;
 $H_{ab} = 2,5$; $A_{ab}^a = 1$;
 $A_{ab}^b = 1,65$; $K_a(\text{C} - \text{O}) = 10,5$; $K_{ab} - t_{be}^{ab} - t_{ae}^{ab} + t_{ce}^{ae} = 1,97$;
 $K_1(\text{O} - \text{H}) = 9,07$;
 $A_{a1}^a = 0,4$; $h_{a1} = 0$;
 $a_{a1}^1 = 0,5$; $K_{a1} = 1,27$;
 $m_{a1}^{a1} = 0,2$; $K_2 = 0,4$;
 $K_{12} = 0,06$; $K_{b4} = 0,06$;
 $a_{b4}^4 = 0,03$; $a_{12}^2 = 0,03$;
 $a_{12}^1 = 0,03$; $h_{12} = 0,03$;
 $h_{b4} = 0,03$; $A_{b4}^b = 0,03$.

Вычисление корней вековых уравнений производилось методом последовательной диагонализации и ряда корней — методом итерации Маянца ⁽¹⁾. В табл. 1 приведены результаты решения вековых уравнений, сравнение наблю-

Таблица 1

Интерпретация колебательных спектров димера муравьиной кислоты и его дейтерозамещенных

| Интерпретация | (НСООН) ₂ | | | (НСООD) ₂ | | | (ДСООH) ₂ | | | (ДСООD) ₂ | | |
|--------------------------------|----------------------|------|-------|----------------------|-------|------|----------------------|------|-------|----------------------|-------|------|
| | комб. | Ag | | Bu | | выч. | инфр. | выч. | инфр. | выч. | инфр. | выч. |
| | | выч. | инфр. | выч. | инфр. | | | | | | | |
| $q_1(\text{O}-\text{H})$ | | 3162 | 3140 | 3168 | 2324 | 2326 | 3462 | 3175 | 3463 | 2324 | 2325 | 2325 |
| $q_e(\text{C}-\text{H})$ | 2956 | 2970 | 2954 | 2970 | 2970 | 2970 | 2233 | 2248 | 2233 | 2232 | 2232 | 2232 |
| $Q_b(\text{C}=\text{O})$ | 1672 | 1717 | 1740 | 1719 | 1716 | 1715 | 1680 | 1730 | 1682 | 1678 | 1679 | 1679 |
| $Q_c(\text{C}-\text{O})$ | 1204 | 1209 | 1205 | 1214 | 1224 | 1222 | 1209 | 1224 | 1213 | 1223 | 1243 | 1222 |
| $q_2(\text{O} \dots \text{H})$ | 190 | 196 | 200 | 199 | 193 | 196 | 196 | 990 | 197 | 193 | 194 | 194 |
| $\beta_{a1}(\text{OCH})$ | 1395 | 1388 | 1350 | 1389 | 1384 | 1384 | 1023 | 990 | 1024 | 1035 | 1052 | 1038 |
| $\beta_{a1}(\text{COH})$ | 1350 | 1335 | 1350 | 1322 | 979 | 991 | 1338 | 1358 | 1326 | 968 | 974 | 976 |
| $\gamma_{ab}(\text{OCO})$ | 675 | 662 | 667 | 674 | 644 | 657 | 646 | 646 | 658 | 627 | 640 | 640 |
| $\alpha_{12}(\text{OHO})$ | 110—130 | 116 | | 89 | | | 115 | | | 87 | | |
| | | Bg | | Au | | | | | | | | |
| $\rho(\text{C}-\text{H})^*$ | | | | | | | | | | | | |
| $\rho(\text{O}-\text{H})$ | 1057 | | 917 | | | 1030 | | | | 887 | | |
| | | | | | | | | | | 944 | | |

* $\rho(\text{O}-\text{H})$, $\rho(\text{C}-\text{H})$ — углы, определяющие выход связей O—H и C—H из плоскости молекулы.

денных и вычисленных значений частот и интерпретация спектра. Совпадение вычисленных и наблюдаемых частот можно считать достаточно хорошим: средняя ошибка равна 18 см^{-1} . Значения частот ν_{Ag} , вычисленные для молекул $(\text{HCOOD})_2$, $(\text{DCOON})_2$ и $(\text{DCOOD})_2$ можно рассматривать как теоретическое предсказание неизвестных спектров.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
13 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, М., 1949. ² R. Hofstadter, J. Chem. Phys., **6**, 531, 540 (1938); R. Herman, V. Williams, *ibid.*, **8**, № 6, 447 (1940). ³ А. Шубин, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 442 (1950). ⁴ В. М. Чулановский, Л. Симова, ДАН, **68**, 1033 (1949). ⁵ М. И. Батуев, ДАН, **59**, 913, 1117 (1948); **53**, 511 (1946). ⁶ L. Vonner, Phys. Rev., **57**, 1078 (1940); В. Саксена, Proc. Ind. Acad. Sci., **12**, 312 (1940); К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, М., 1952; Л. Симова, ДАН, **69**, 27 (1949). ⁷ J. Kagle, L. Groswey, J. Am. Chem. Soc., **66**, 574 (1944). ⁸ J. Halford, J. Chem. Phys., **14**, 395 (1946). ⁹ Л. М. Свердлов, ДАН, **91**, № 3 (1953). ¹⁰ М. А. Ковнер, В. Чуенков, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 435 (1950).