

М. А. КОВНЕР

РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
ПАРАКСИЛОЛА

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 15 I 1954)

1. Введение. Выполненные нами в предыдущих работах (^{1, 2}) расчеты частот плоских и неплоских колебаний бензола и дейтеробензолов позволили установить систему силовых постоянных, характеризующих бензольное кольцо. В (²) показано, что эта система может быть использована для расчета частот антисимметричных относительно плоскости кольца колебаний алкилбензолов, в предположении, что силовые постоянные для взаимодействия координат ρ , χ неплоских колебаний кольца с координатами CH_3 равны нулю. Это принято нами также и в данном расчете*.

В настоящей работе предпринята попытка расчета всех фундаментальных частот колебаний параксилола на основе системы силовых постоянных кольца и системы силовых постоянных метильной группы, известных из (³). Были использованы также значения $m = 0,12$ и $n_\beta = -0,02$ (³), характеризующие взаимодействие углов, прилежащих к связи $\text{C}-\text{C}$.

2. Классификация нормальных колебаний, координаты симметрии и вековые уравнения. Для молекулы $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ мы приняли модель, аналогичную модели D_{3d} молекулы этана (³). Тогда молекула принадлежит к группе C_{2h} и распределение 48 нормальных колебаний по типам симметрии имеет вид: $16 A' + 9 A'' + 15 B' + 8 B''$. Из 16 колебаний A' 11 принадлежат кольцу и 5 — метильным группам. Соответственно, для A'' — 5 и 3, B' — 10 и 5 и B'' — 4 и 3. Одно колебание A'' и одно колебание B'' являются крутильными. Кольцевые колебания A' и B' — плоские, а A'' и B'' — неплоские. В силу альтернативного запрета колебания A' и B'' должны быть активны в комбинационном рассеянии (к. р.), а колебания B' и A'' — в инфракрасном спектре (и. к.).

Для описания колебаний метильных групп нами были введены координаты, являющиеся симметричными и антисимметричными линейными комбинациями координат вида (11,6) из (³, стр. 401), составленных для каждой группы CH_3 . Благодаря тому, что кинематическое и динамическое взаимодействие метильных групп отсутствует, уравнение $16 A'$ распадается на два уравнения 8-й степени, а уравнение $15 B'$ — на уравнения 8-й и 7-й степени.

3. Результаты расчета и их обсуждение. Результаты расчета сведены в табл. 1, в которой для сравнения помещены соответствующие частоты C_6H_6 и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2$, а также указаны координаты и

* Мы пытались ввести в расчет такие постоянные и варьировать их, но это не приводит к положительным результатам.

типы симметрии. В таблице помещены также известные нам опытные значения частот $C_6H_4(CH_3)_2$. При обсуждении прежде всего необходимо иметь в виду, что наличие одних и тех же частот в спектрах к. р. и и. к. непосредственно указывает на нарушения альтернативного запрета, которые могут быть объяснены: 1) наличием некоторой концентрации молекул с симметрией C_{2v} , 2) междумолекулярными силами, 3) присутствием C^{13} .

Обратимся к обсуждению отдельных частот.

№№ 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 19, 29, 33, 35, 38. Интерпретация вполне однозначна и непосредственно следует из расчета. Частоты №№ 1, 4, 5, 16, 17 были найдены в работе П. П. Дикуна и Б. Я. Свешникова ⁽⁹⁾, исследовавших спектр флуоресценции параксилола. Установленная в этой работе интерпретация перечисленных частот совпадает с нашей *. Наша интерпретация частот №№ 1, 3, 15 совпадает с предложенной в ⁽¹⁰⁾ на основании спектра флуоресценции, а для частоты № 15 еще с ⁽⁸⁾.

№№ 6, 8. В согласии с предположением ⁽¹⁰⁾, частота $\sim 1208\text{ см}^{-1}$ является частотой валентного колебания $C-CH_3$. Таким образом, эта частота резко повышается по сравнению с ее значениями в спектрах алифатических соединений, причем это повышение обусловлено только кинематическими эффектами. Появление частоты № 6 в и. к. ⁽⁷⁾ непосредственно свидетельствует о нарушении альтернативного запрета. Вопреки последнему, в к. р. присутствует слабая линия № 8 или № 13, соответствующая антисимметричному относительно центра симметрии колебанию $C-C$.

№ 7. Линия является слабой в спектре и. к. $C_6H_4D_2$ и не замечена в и. к. параксилола. Она проявляется в к. р. Впрочем, не исключено объяснение линии 617 как разностной частоты $1618-1001\text{ см}^{-1}$.

№№ 11, 14, 28. Область поглощения в и. к., насколько автору известно, не исследована.

№ 12. Интерпретация частоты является вероятной, что видно из сопоставления цифр всей строки.

№№ 13, 27. Вычисленные частоты имеют правильный порядок величины, но не встречаются среди известных автору наблюдаемых частот и. к.

№ 20. Из расчета ясно видно, что эта частота, подобно № 16, должна испытать очень большое снижение при переходе от $C_6H_4D_2$ к $C_6H_4(CH_3)_2$, так как соответствующий кинематический коэффициент при этом снижается с 1,431 до 0,365. Низкочастотная область поглощения и. к. исследована в ⁽⁸⁾, но не ниже 250 см^{-1} , и данные об и. к. в области ниже 250 см^{-1} отсутствуют. Частота соответствует преимущественно колебаниям углов CCC . Согласно М. А. Ельяшевичу и Б. И. Степанову ⁽¹¹⁾, даже большие вариации соответствующей силовой постоянной мало влияют на частоту колебания угла CCC . Наши пробные расчеты подтвердили это указание. Можно было предположить, что частотой № 20 является частота 386 см^{-1} ^(5, 6). Но эта величина не может быть получена из расчета без такого изменения постоянных, которое серьезно нарушило бы совпадение других вычисленных частот с достоверными наблюдаемыми частотами, в частности с № 16. Поэтому мы даем для частоты № 20 интерпретацию, указанную в таблице, а слабую линию 386(5) интерпретируем как разность $1208-828$, дозволенную в к. р. правилами отбора (см., впрочем, № 37).

№ 21. Эта частота неактивна в спектрах бензола и дейтеробензолов, является частотой колебаний углеродного скелета кольца и мало изменяется при замещениях. Ее следует считать неактивной и в спектре параксилола.

* В ⁽⁹⁾ для молекулы $n-C_6H_4(CH_3)_2$ принята симметрия D_{2h} , тогда как в действительности имеет место симметрия C_{2h} . Но это не сказывается на интерпретации.

Вычисленные и наблюдаемые частоты параксилола

№ п. п.	C_6H_6			$C_6H_4D_2$			$C_6H_4(CH_3)_2$									
	сим.	набл. (4, 5)	выч. (1, 2)	сим.	набл. (4)	выч. (1, 2)	к. р. (5)	инт.	к. р. (6)	инт.	и. к. (7)	инт.	и. к. (8)	инт.	сим.	выч.
Симметричные колебания																
1	A_{1g}	992	990	A_{1g}	978	980	829	410	828	332					$A'A_{1g}$	828
2	A_{1g}	3062	3062	A_{1g}	3055	3065	3054	103	3056	330					$A'A_{1g}$	3065
3	E_g^{+1}	606	600	A_{1g}	596	583	459	200	458	155					$A'A_{1g}$	443
4	E_g^{+1}	1178	1170	A_{1g}	1173	1168	1183	41	1182	55					$A'A_{1g}$	1167
5	E_g^{+1}	1595	1589	A_{1g}	1587	1581	1618	140	1618	180					$A'A_{1g}$	1613
6	E_g^{-1}	3047	3049	A_{1g}	2280	2286	1205	328	1205	270	1209	слаб.			$A'A_{1g}$	1218
7	B_{1u}	1010	1008	B_{2u}^{1g}	992	978	617	0	621	5					$B'B_{2u}$	604
8	B_{1u}	3060	3059	B_{2u}	2275	2299			1346	4					$B'B_{2u}$	1331
9	E_u^{-II}	1037	1024	B_{2u}	1033	1014					1027	сильн.			$B'B_{2u}$	1033
10	E_u^{-II}	1485	1480	B_{2u}	1469	1479					1485	сильн.			$B'B_{2u}$	1482
11	E_u^{-II}	3074	3080	B_{2u}	3060	3055									$B'B_{2u}$	3065
12	E_u^{-I}	1037	1024	B_{3u}	1106	1074			1085	0	1100	сильн.			$B'B_{3u}$	1050
13	E_u^{-I}	1485	1480	B_{3u}	1413	1391									$B'B_{3u}$	1364
14	E_u^{-I}	3080	3074	B_{3u}	3079	3075									$B'B_{3u}$	3075
15	E_g^{+II}	606	600	B_{1g}	600	597	645	104	645	91			645	слаб.	$A'B_{1g}$	617
16	E_g^{+II}	1178	1170	B_{1g}	908	907	313	124	312	113					$A'B_{1g}$	308
17	E_g^{+II}	1596	1589	B_{1g}	1569	1578	1581	10	1582	30					$A'B_{1g}$	1601
18	E_g^{+II}	3047	3049	B_{1g}	3042	3049	3030	57	3032	240					$A'B_{1g}$	3049
19	A_{2g}^{1g}	1326	1312	B_{1g}	1309	1281	1313	20	1310	36					$A'B_{1g}$	1281
20	B_{2u}	1110	1099	B_{3u}	814	822			238	5					$B'B_{3u}$	230
21	B_{2u}	1648	1655	B_{3u}	1603	1632									$B'B_{3u}$	1630
22							1379	104	1378	122					A'	1379 β
23							2864	80	2870	207					A'	2899 q
24							2921	14	2930	361					A'	1462 α
25							1445	15	1445	37					A'	1004 β
26							1001	2	1000	11					A'	2976 q
27							2954	4	2953	100					B'	1375 β
28															B'	2899 q
29							971	3			964	слаб.			B'	973 β
30															B'	1482 α
31							2974	4	2968	100					B'	2976 q
Антисимметричные колебания																
32	B_{2g}	703	705	B_{3g}	634	638							292	слаб.	B''	290
33	B_{2g}	985	983	B_{3g}	967	952	936	0	930	14					B''	940
34	E_g^{-I}	849	844	B_{2g}	849	844	810	109	810	122					B''	844
35	E_g^{-II}	849	845	B_{3g}	736	738	702	3	697	17	721	слаб.			B''	697
36	E_u^{+I}	405	405	B_{1u}	367	367			170	7			170		A''	147
37	E_u^{+II}	405	405	A_u	405	405	386	5	386	12					A''	405
38	E_u^{+I}	970	970	B_{1u}	876	877					798	сильн.			A''	798
39	A_{2u}	970	970	A_u	970	970	971	3							A''	971
40		671	669	B_{1u}	597	592	485	0	494	0			483	сильн.	A''	463
41							1455	15							B''	1470 α
42							1038	3	1037	20					B''	1024 β
43							2974	4	2968	100					A''	2975 q
44															A''	1470 α
45															A'	1024 β
46															A'	2975 q

№№ 22, 24, 25, 26, 41, 42. Интерпретация однозначна и соответствует обычным значениям частот группы CH_3 . Частоты быстро отделяются в процессе расчета и очень слабо взаимодействуют с частотами кольца.

№ 23. Как обычно ⁽³⁾, наличие двух частот мы объясняем резонансным расщеплением, вызванным взаимодействием с обертонами частот углов HCHCH_3 .

№№ 30, 44. Колебания углов HCH слабо взаимодействуют с колебаниями кольца, вследствие чего частоты остаются почти вырожденными в соответствии с симметрией C_{3v} группы CH_3 и должны быть близки к частотам №№ 24, 41.

№№ 31, 43, 46. Частоты вырождены по той же причине. Область и. к. не исследована, а в к. р. появляется слабая линия в нарушение альтернативного запрета. Следует лишь отметить, что в ⁽⁶⁾ вообще для линий CH найдена значительно большая интенсивность, нежели в ⁽⁵⁾.

№ 32. Кинематические коэффициенты для антисимметричных колебаний при переходе от $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ резко падают, а кинематическое взаимодействие координат ρ с группой CH_3 большое. Поэтому частоты претерпевают резкие изменения. Предложенное здесь отнесение частоты совпадает с ⁽⁸⁾.

№ 34. В ⁽⁴⁾ доказано, что эта частота не должна изменяться при 1,4-замещениях. Наш расчет полностью подтверждает этот вывод. Тем не менее она снижается до 810 см^{-1} , а в $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ ⁽¹²⁾ до 800 см^{-1} , причем в ⁽¹²⁾ также указывается на это обстоятельство.

№ 36. Как уже отмечено, область поглощения и. к. для частот $< 250\text{ см}^{-1}$ не исследована. В ⁽⁸⁾ частота 170 см^{-1} тоже отнесена к колебанию, неактивному в к. р., хотя указано, что она наблюдается в к. р. Мы полагаем, что она появляется в спектре к. р. ⁽⁶⁾ в нарушение альтернативного запрета.

№№ 37, 39. Эти частоты неактивны в спектрах бензола и дейтеробензолов. Как показано в ⁽⁴⁾ и следует из расчета, они не меняются при 1,4-замещении. К частоте № 37 можно гипотетически отнести слабую линию 386 см^{-1} , частота которой несколько понижена в силу ангармоничности, а к частоте № 39 — слабую линию 971 см^{-1} . Впрочем, последняя может быть частотой № 29.

№ 40. Интерпретация наиболее интенсивной линии и. к. однозначна. В ⁽⁸⁾ линия 483 см^{-1} отнесена неправильно, на что указано непосредственно в ⁽⁸⁾. Линия 485 см^{-1} в к. р. может появиться с нулевой интенсивностью в нарушение альтернативного запрета или является разностью $1313-829$, дозволенной правилами отбора для к. р.

№ 45. Совпадает с № 9 или не наблюдается.

Из частот, наблюдаемых в ⁽⁵⁾, остались вне интерпретации лишь две: $671(3)$ и $1248(0)$. Их можно лишь представить как дозволенные в к. р. разности $1313-645$ и $2864-1618$. Лишние частоты в ⁽⁶⁾, очевидно, принадлежат примесям ⁽⁵⁾. Частоты CH нуждаются в особом рассмотрении.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
14 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Ковнер, ДАН, **91**, 499 (1953). ² М. А. Ковнер, ДАН, **97**, № 1 (1954). ³ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, **1**, 1949, стр. 363. ⁴ С. R. Bailey, С. K. Ingold et al., J. Chem. Soc., 222 (1946). ⁵ П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, А. Л. Либерман, С. С. Новиков, Г. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 501 (1950). ⁶ Е. Г. Трещова, В. М. Татевский, ДАН, **61**, 841 (1948). ⁷ J. Lecomte, Le rayonnement infrarouge, **2**, Paris, 1949, p. 431. ⁸ E. K. Peyler, Disc. Farad. Soc., No. 9, 100 (1950). ⁹ П. П. Дикун, Б. Я. Свешников, ЖЭТФ, **19**, 1000 (1949). ¹⁰ С. D. Cooper, M. L. N. Sostri, J. Chem. Phys., **20**, 607 (1952). ¹¹ М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, ЖФХ, **17**, 145 (1943). ¹² E. E. Ferguson, R. L. Hudson, J. R. Nielsen, J. Chem. Phys., **21**, 1457 (1953).