Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИКА

Л. М. СВЕРДЛОВ и О. Н. ВИНОХОДОВА

РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ИЗОБУТИЛЕНА

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 6 IX 1954)

По колебательным спектрам олефиновых углеводородов накоплен богатый экспериментальный материал. Для того чтобы разобраться в спектрах сложных олефинов, необходимо прежде всего рассмотреть колебательные спектры простейших алкилзамещенных этилена: $CH_3HC = CH_2$, $(CH_3)_2C = CH_2$, цис-транс-$CH_3 \cdot HC = CH \cdot CH_3$, $(CH_3)_2C = CHCH_3$, $(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$, поскольку спектр каждой из этих молекул обладает своими характерными (для соответствующих гомологических рядов) особенностями. Теоретический анализ спектров указанных молекул облегчается тем, что для расчета могут быть использованы силовые коэффициенты этилена, которые были недавно определены с высокой степенью точности ([1]). В данной работе по методике Ельяшевича ([2]) произведен расчет нормальных колебаний и дана интерпретация колебательного спектра изобутилена.

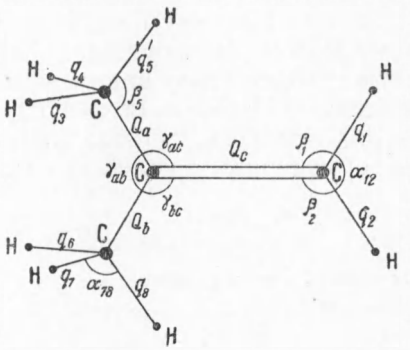


Рис. 1. Колебательные координаты изобутилена

Молекула изобутилена обладает симметрией C_{2v}. Имеется 30 нормальных колебаний. В качестве естественных колебательных координат выберем изменения длин связей и величин углов *: q_i, β_i $(i = 1, \ldots, 8)$, Q_c, Q_a, Q_b, α_{ij}, γ_{ab}, γ_{ac}, γ_{bc} (см. рис. 1), χ, ρ_{CH_2}, ρ_{CCC}. Здесь ρ_{CH_2}, ρ_{CCC} — углы, определяющие выход связи C = C из плоскости групп CH_2 и CCC; χ — угол поворота групп CH_2 и CCC относительно друг друга. Между естественными координатами имеется 4 дополнительных условия. В комбинационном спектре изобутилена разрешены все основные частоты. В инфракрасном спектре запрещены линии, принадлежащие к представлению A_2.

Колебательные спектры изобутилена исследовались рядом авторов. Наиболее полные данные по спектрам комбинационного рассеяния приведены в монографии ([3]). Инфракрасные спектры изобутилена исследовались авторами работы ([4]) (в области 2—15 μ). Питцер и Кильпатрик ([5]), используя силовые коэффициенты из расчета этилена и других молекул, сделали попытку произвести расчет частот колебаний пропилена и трех бутенов (цис, транс и изо), однако этот расчет нельзя признать удовлетворительным. Во-первых, авторы исходили из непра-

* В расчете мы не рассматриваем координат, характеризующих заторможенное вращение групп CH_3.

вильной интерпретации спектров этилена ([6]), поэтому силовые коэффициенты этилена вычислены неверно. Во-вторых, авторы при расчете бутенов рассматривали метильные группы как точечные массы. Естественно, что максимальное расхождение между вычисленными и наблюденными частотами составляет 60—110 $см^{-1}$ и при отнесении частот были допущены ошибки.

Рассмотрим отнесение некоторых частот изобутилена. Частоту 3085 $см^{-1}$ и интенсивную поляризованную линию 2985 $см^{-1}$ следует отнести, соответственно, к антисимметричному и симметричному колебанию С — Н-группы $=CH_2$. Об этом свидетельствует расчет спектров дейтероэтиленов ([1]), а также обширный экспериментальный материал по спектрам соединений, содержащих группу $=CH_2$ ([7]). Интенсивная и поляризованная линия 1658 $см^{-1}$ и деполяризованная линия 1412 $см^{-1}$ относятся, соответственно, к валентному колебанию С = С и деформационному колебанию НСН группы $=CH_2$. Эта частота является характеристической для группы $=CH_2$, что подтверждает большой экспериментальный материал. Например, в работе ([7]) показано, что этому колебанию в соединениях типа $R \cdot HC=CH_2$ соответствует частота 1415 $см^{-1}$. Интенсивную в инфракрасном спектре линию 1280 $см^{-1}$ следует отнести к антисимметричному валентному колебанию С — С. С этим согласуются результаты расчета колебательного спектра ацетона ([8]): в ацетоне этому колебанию соответствует частота 1225 $см^{-1}$. Поэтому отнесение частоты 1280 к внешнему деформационному колебанию группы $=CH_2$, сделанное в работе ([5]), неверно. Кольрауш ([3]) ошибочно приписывает антисимметричному колебанию С — С частоту 1151 $см^{-1}$. Питцер ([5]) — частоту 985 $см^{-1}$. Частоты в области $\sim$1000—1100 $см^{-1}$ (1053; 1067; 995; 985 $см^{-1}$) мы относим к внешним деформационным колебаниям двух групп CH_3, по аналогии с отнесением ([8]) соответствующих частот в соединениях типа $CH_3-C(=O)-X$.

Таблица 1

Интерпретация колебательного спектра изобутилена

Координаты	Симметрия	Наблюд. частоты ($см^{-1}$)		Вычисл. частоты	Координаты	Симметрия	Наблюд. частоты ($см^{-1}$)		Вычисл. частоты
		комбинац. рассеяние	инфракрасн.				комбинац. рассеяние	инфракрасн.	
$q^{-}_{CH_3}$(С—Н)	A_1		2965 (1)	2978	$q^{-}_{CH_3}$(С—Н)	B_1		2965 (1)	2975
$q^{+}_{CH_3}$(С—Н)	A_1	2909 (10; п)		2899	$q^{+}_{CH_3}$(С—Н)	B_1	2889 (3)		2899
$\alpha^{-}_{CH_3}$(НСН)	A_1	1453 (2; п)	1457 (10)	1466	$\alpha^{-}_{CH_3}$(НСН)	B_1		1457 (10)	1470
$\beta^{-}_{CH_3}$(НСС)	A_1	1053 (3; п)	1050 (2)	1040	$\beta^{-}_{CH_3}$(НСС)	B_1		985 (1)	978
$\alpha^{+}_{CH_3}$(НСН)	A_1	1382 (1; п)	1382 (9)	1382	$\alpha^{+}_{CH_3}$(НСН)	B_1		1382 (9)	1381
Q(С—С)	A_1	802 (10; п)		772	Q(С—С)	B_1	1275 (1)	1280 (4)	1305
Q(С=С)	A_1	1658 (8; п)	1656 (9)	1666	γ_{ac}(С–С=С)	B_1	431 (5; дп)		427
γ_{ab}(С–С–С)	A_1	378 (4; дп)		375	β_{CH_2}(С=С–Н)	B_1			942
α_{12}(НСН)	A_1	1412 (80; дп)		1423	q_{CH_2}(С—Н)	B_1	3081 (3)	3085 (2)	3097
q_{CH_2}(С—Н)	A_1	2985 (10; п)		3011	q_{CH_3}(С—Н)	B_2		2965 (1)	2975
q_{CH_3}(С—Н)	A_2		—	2975	α_{CH_3}(НСН)	B_2		1468 (10)	1474
α_{CH_3}(НСН)	A_2		—	1465	β_{CH_3}(НСС)	B_2		1067 (2)	1091
χ	A_2	700 (0)	—	710	ρ_{CH_3}	B_2	879 (2; дп)	887 (10)	897
β_{CH_3}(НСС)	A_2	995 (1)	—	1000	ρССС	B_2	—	—	362

Интенсивную поляризованную линию 802 $см^{-1}$ мы относим к симметричному валентному колебанию C — C; в ацетоне ([8]) этому колебанию соответствует частота 787 $см^{-1}$. Очень интенсивную в инфракрасном спектре линию 887 $см^{-1}$ следует отнести к неплоскому колебанию группы $=CH_2$; это отнесение подтверждается интерпретацией аналогичных полос других олефинов, содержащих группу $=CH_2$ ([4]), а также результатами расчета дейтероэтиленов ([1]). В области 300—600 $см^{-1}$ в комбинационном спектре имеется три частоты: 378; 431; 590 $см^{-1}$. Первую из них, по аналогии с отнесением частоты 390 $см^{-1}$ в ацетоне ([8]), следует приписать деформационному колебанию γ (C — C — C). Вторая частота, по аналогии с отнесением частоты 432 $см^{-1}$ в пропилене ([6]), соответствует деформационному колебанию γ (C — C = C). Частоту 590 $см^{-1}$ мы рассматриваем как составную. Кольрауш ([3]) относит эту частоту к колебанию γ (C — C = C), а частоту 431 интерпретирует как частоту неплоского колебания цепочки тяжелых атомов. Произведенное отнесение частот изобутилена подтверждается расчетом.

Для расчета были использованы следующие геометрические параметры: r (C — H) = 1,071 Å (для группы $=CH_2$); r (C — H) = 1,09 Å (для группы CH_3); r (C — C) = 1,54 Å; r (C = C) = 1,353 Å; $\angle HCH = \angle HCC = 109°28'$ (для группы CH_3); $\angle CCC = \angle HCH = 120°$. Ангармоничность учитывалась введением «спектроскопической массы» для водорода. Необходимые для расчета силовые коэффициенты взяты из расчета этилена ([1]), этана и пропана ([2]).

Для группы $=CH_2$: K_q (C — H) = 8,63; $h_\varkappa = 0,03$; $a_\varkappa = 0,43$; $a_\beta = 0,66$; $A_\beta = 0,45$; $H_\beta = H_{ac} = 0,1$; K (C = C) = 14,2; $K_\beta = 0,77$; $K_\alpha = 0,55$; $m(\beta_2\gamma_{ac}) = 0,095$; $n(\beta_1\gamma_{ac}) = -0,025$; $K_\chi = 0,755$; $K_\rho = 0,317$; $u_{\rho_{CH_2}\rho_{CCC}} = 0,047$. Для групп CH_3 и CCC: K'_q (C — H) = 8,08; $K'_\beta = 0,92$; $K'_\alpha = 0,71$; $h'_\alpha = 0,05$; K (C — C) = 7,02; $l' = -0,035$; $A'_\beta = 0,43$; $a'_\alpha = a'_\beta = 0,35$; $K_{ab} = 1,1$; $A^a_{ab} = 0,43$; $m'(\gamma_{ab}\beta_5) = 0,12$; $n'(\gamma_{ab}\beta_3) = -0,02$; $M'(\gamma_{ac}\beta_3) = 0,12$; $N'(\gamma_{ac}\beta_5) = -0,02$; $K_{ac} = 1,1$.

Ряд коэффициентов был определен методом вариации постоянных: $A^a_{ac} = 0,8$; $A^c_{ac} = 1$; $u_{\beta\rho_{CH_2}} = -0,035$; $u_{\beta\chi} = -0,05$ (в единицах 10^6 $см^{-2}$). Вводя координаты симметрии и учитывая дополнительные условия, нетрудно получить симметризованные матрицы кинематических и силовых коэффициентов, перемножая которые получим вековые уравнения 10-й, 9-й, 5-й и 4-й степеней. Корни вековых уравнений вычислялись по методу последовательной диагонализации ([2]).

Таблица 2

Интерпретация составных частот и обертонов

Инфракрасн. спектр		Комбинац. спектр	
ν ($см^{-1}$)	отнесение	ν ($см^{-1}$)	отнесение
4310 (1)	2909 + 1412	2928 (3)	1468.2
2760 (1)	1382.2	2857 (4)	1453 + 1412
2365 (1)	1382 + 985	2718 (4)	1453 + 1280
1789 (3)	985 + 802	1361 (1)	985 + 378
1770 (3)	887.2	1252 (1)	887 + 378
1575 (1)	887 + 700	1151 (1)	700 + 431
		590 ($^1/_2$)	1658 — 1067
		249 (1)	1053 — 802

В табл. 1 приведены вычисленные и наблюденные частоты и дана интерпретация спектров. Совпадение вычисленных и наблюденных частот хорошее: максимальная ошибка равна 30 $см^{-1}$, средняя ошибка составляет ~ 10 $см^{-1}$.

На основании произведенного отнесения основных частот можно интерпретировать все остальные наблюденные частоты как составные тона и обертоны (табл. 2).

Результаты расчета показывают, что колебательные спектры оле-

финов могут быть рассчитаны при использовании в качестве очень хорошего нулевого приближения силовых коэффициентов этилена и парафиновых углеводородов.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
23 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. М. Свердлов, Н. Л. Пахомова, ДАН, **91**, 51 11953); ЖЭТФ, **26**, 64 (1954). [2] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, **1**, М., 1949. [3] К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952. [4] R. Rasmussen, R. Braittain, J. Chem. Phys., **15**, 120 (1947). [5] J. Kilpatrick, K. Pitzer, J. Res. Nat. Bur. Stand., **38**, 191 (1947). [6] Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., 1949. [7] П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, **11**, 456 (1947). [8] Л. М. Свердлов, Диссертация, Саратов, 1951.