ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 9, 1966

УДК 535.33+547.316.6

Анализ колебательного спектра бутатриена

А. В. Мушегян, В. Т. Алексанян и Ш. О. Баданян

Для анализа некоторых характеристических колебаний бутатриенильной группы впервые нами проведен полный теоретический расчет колебаний бутатриена.

Показано, что ряд отнесений частот колебаний по типам симметрии в спектре бутатриена в работе Миллера и Матсубара [1] не вызывает сомнения. Например, колебание типа A_g, B_{3u}. Но в ходе расчета оказалось, что ряд отнесений не соответствует расчетным данным. Это относится к колебаниям типа B_{1g} (для частот ν_6 и ν_7), B_{2g} (для частот ν_8 и ν_9).

Исходя из расчетных данных, приведено новое отнесение бутатриена (табл. 1).

Бутатриен — простейший триеновый углеводород с кумулированными двойными связями — представляет значительный теоретический интерес. Исследованию его физико-химических свойств в последние годы посвящен ряд работ, в том числе спектроскопических. Первые неполные сведения об ИК-спектре бутатриена даны в работе Шуберта и др. [2], в которой впервые описан его синтез. Более полный ИК-спектр бутатриена дан в работе Сивина [3] и, наконец, недавно появилось сообщение о детальном исследовании ИК-спектра поглощения (в области 33—4000 $см^{-1}$) и спектра комбинационного рассеяния (СКР) бутатриена Миллером и Матсубарой [1], предложившими отнесения для частот основных колебаний молекулы. Вращательный СКР бутатриена получен Стоичевым [4].

В настоящей работе, в связи с проводимыми нами систематическими исследованиями в области синтеза и спектроскопических свойств ряда функциональных производных бутатриена [5], мы выполнили теоретический анализ колебательного спектра бутатриена, имея ввиду впоследствии использовать эти данные для исследования наиболее важных характеристических колебаний бутатриенильной группы в некоторых его производных. С этой целью на основе результатов Миллера и Матсубара были вычислены приближенные значения коэффициентов силового поля бутатриена. В процессе работы оказалось необходимым внести уточнения в отнесение частот основных колебаний бутатриена, предложенные в работе [1].

Расчет бутатриена

Исследование структуры электронографическим методом [6] и анализ ИК- и КР-спектров [1] однозначно свидетельствуют о плоском строении молекулы бутатриена с симметрией D_{2h} (рис. 1). Основные колебания бутатриена распадаются по типам симметрии следующим образом:

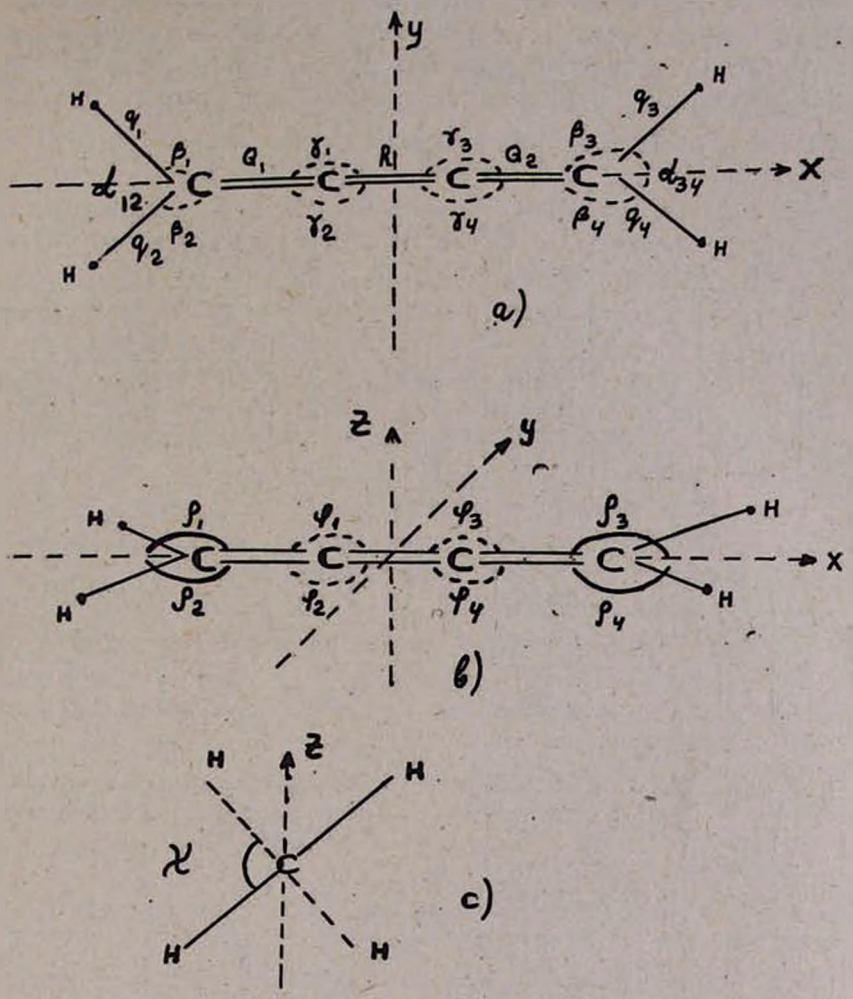

Рис. 1 ЕСТЕСТВЕННЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ КООРДИНАТЫ В БУТАТРИЕНЕ:
a) ПЛОСКИЕ КООРДИНАТЫ,
b), c) НЕПЛОСКИЕ КООРДИНАТЫ (X - УГОЛ ПОВОРОТА ПЛОСКОСТЕЙ CH_2 ГРУПП ОТНОСИТЕЛЬНО ДРУГ ДРУГА).

$$\Gamma = 4A_g + A_u + 3B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3u},$$

где типы A_g, B_{1g}, B_{2u} и B_{3u} соответствуют плоским колебаниям, а типы A_u, B_{1u} и B_{2g} — неплоским*.

Использованные в расчете естественные колебательные координаты бутатриена указаны на рисунке 1. По известным методам [7] были найдены общие выражения для кинематических коэффициентов в

естественных колебательных координатах и координатах симметрии. Выражения для последних согласуются с приведенными в работе [3]**. Численные значения кинематических коэффициентов в координатах симметрии, вычисленные по обычной процедуре ($\varepsilon_H = 1$; $\varepsilon_C = 0{,}0906$; $r_0 = 1{,}091$ Å) [6], равны:

A_g, T^{-1}

U					
	R	0,1812 / 15,5	−0,1281	0	0
	Q	1,2	0,1812 / 15,1	−0,1117	0,1580
	q	0	0,35	1,0453 / 8,60	0, 790
	β	0	0,7	−0,315	1,1518 / 1,78

B_{1g}, T^{-1}

U				
	q	1,1360 / 8,45	−0,2087	0,1298
	β	0,43	1,4581 / 0,78	−0,5785
	γ	0	0,021	1,2817 / 0,31

B_{1u}, T^{-1}

U			
	ρ	5,6386 / 0,14	−0,5501
	φ	0,064	0,2480 0,270

B_{2g}, T^{-1}

U			
	ρ	5,6386 / 0,14	−0,8041
	φ	0,048	1,2817 / 0,378

B_{2u}, T^{-1}

U				
	q	1,1360 / 8,45	−0,2087	0,1298
	β	0,43	1,4581 / 0,78	−0,3237
	γ	0	0,032	0,2480 / 0,297

B_{3u}, T^{-1}

U				
	Q	0,1812 / 15,1	−0,0641	−0,1117
	q	0,35	1,0453 / 8,60	0,0790
	β	0,70	−0,315	1,1518 / 1,78

* Приняты обозначения колебаний и типов симметрии такие же, как и в работе [3]. В принятых обозначениях типу симметрии B_{1g} соответствует B_{3g} в [1], $B_{1u} - B_{3u}$ в [1] и $B_{3u} - B_{1u}$ в [1].

** Не считая различий, обусловленных неодинаковым выбором знака координат γ_l, ρ_l и φ_l. Кроме того, в отличие от Сивина [3], для характеристики деформации цепи и выхода CH_2 групп мы пользовались обеими дополнительными углами, связанными соотношением вида $\gamma_l + \gamma_j = 0$, $\rho_l + \rho_j = 0$ и т. д. Указанные особенности выбора координат учитывались при привлечении литературных данных о силовых коэффициентах родственных молекул (см. ниже).

Расчет производился в координатах симметрии. Выражения для силовых коэффициентов в блоках симметрии A_g и B_{3u}, B_{1g} и B_{2u}, B_{1u} и B_{2g} матрицы потенциальной энергии различаются лишь в знаках коэффициентов взаимодействия удаленных друг от друга естественных координат. Поскольку эти взаимодействия малы, естественно принять, что в указанных парах блоков соответствующие коэффи-

циенты мало различаются между собой*. Далее, разумно предположить также сходство в упругих свойствах углеродной цепи при плоских и неплоских ее деформациях, т. е. близость по крайней мере диагональных коэффициентов, координат симметрии γ и φ в блоках симметрии B_{1g}, B_{1u}, B_{2g} и B_{2u}. В качестве нулевого приближения при анализе спектра бутатриена были использованы силовые коэффициенты, найденные ранее для аллена [8]. При анализе блоков симметрии 3-го и 4-го порядка в необходимых случаях применялась техника частных производных.

Некоторые отнесения, предложенные Миллером и Матсубарой, не вызывают сомнений. Это относится прежде всего к колебаниям A_g, представленным в СКР интенсивными поляризованными линиями. Исключение составляет линия 1430 $см^{-1}$ (ν_3), которая указана в [1] как деполяризованная. Поскольку точные измерения степени деполяризации не были произведены, можно предположить, что эта линия, как обычно линии симметричных деформационных колебаний CH_2-групп, слабо поляризована со значением ρ, близким к 6/7.

Колебания классов B_{1u} и B_{2u} в ИК-спектре проявляются в виде полос с отчетливо выраженной структурой перпендикулярного типа (переход поляризован $\perp$ цепи C=C=C=C). Сходство тонкой структуры полос B_{1u} и B_{2u}, соответствующих неплоским полосам колебаний, вызвано близостью молекулы к симметричному волчку (вытянутому). Наконец, в ИК-спектре поглощения найдены всего три полосы параллельного типа, отнесение которых к колебаниям класса B_{3u} можно считать достоверным.

Исходя из отнесений класса B_{2u} и используя в нулевом приближении значения силовых коэффициентов аллена, составление для координат симметрии q и $\beta(B_{2u})$, были получены ориентировочные значения коэффициентов для координат $\gamma(B_{2u})$, которые оказались близкими к соответствующим величинам аллена. Расчет частот класса B_{1g} с найденными силовыми коэффициентами B_{2u}, взятыми в качестве исходных, показал, что отнесения, данные в [1], неверны для колебаний ν_8 и ν_7. Новое отнесение, следующее из расчета, дано в таблице 1.

Если исходить из значений диагональных коэффициентов для блока B_{1u}, близких к соответствующим величинам в аллене, то расчет подтверждает отнесение полосы 854 $см^{-1}$ к ν_{11} (ρCH_2). Частота второго колебания, $\nu_{12}(\rho)$, оказывается равной $\sim$223 $см^{-1}$, т. е. попадает в области поглощения $\nu_{15}(B_{2u})$. Расчет частот колебаний класса B_{2g} с найденными силовыми коэффициентами B_{1u} позволяет дать новое отнесение для ν_8 и ν_9 (см. табл. 1). В СКР бутатриена нет линии, которую можно с уверенностью отнести к ν_8. Найденные в [1] слабые линии 777 $см^{-1}$ и 822 $см^{-1}$ скорее всего являются спутниками (от линий f и g ртутного спектра) интенсивной линии 878 $см^{-1}$. По-ви-

* В A_g имеются ввиду коэффициенты координатов симметрии Q, β и q.

Таблица 1

№№	Приближенная форма колебания	Симметрия	Отнесение Миллера и Матсубара [4]	Наше отнесение	
				эксперимент. данные	расчет
ν_1	Валентное CH	A_g	2995	2995	2995
ν_2	Валентное крайних связей C=C	.	2079	2079	2073
ν_3	Деформ. плоск. CH_2	.	1430	1430	1423
ν_4	Валентное центральной связи C=C	.	878	878	861
ν_5	Валентное CH	B_{1g}	3059	3059	3076
ν_6	Плоск. деформ. CH_2	.	663	1090	1076
ν_7	Плоск. деформ. скелета	.	330	544	554
ν_8	Неплоск. деформ. CH_2	B_{2g}	544	наложение на линию 878 $см^{-1}$	870
ν_9	Неплоск. деформ. скелета	.	234	663	664
ν_{10}	Крутильное	A_u	—	—	—
ν_{11}	Неплоск. деформ. CH_2	B_{1u}	854	854	858
ν_{12}	Неплоск. деформ. скелета	.	?	215	223
ν_{13}	Валентное CH	B_{2u}	3080	3080	3095
ν_{14}	Плоск. деформ. CH_2	.	1060	1060	1045
ν_{15}	Плоск. деформ. скелета	.	215	215	224
ν_{16}	Валентное CH	B_{3u}	2994	2994	2995
ν_{17}	Валентное C=C	.	1608	1608	1636
ν_{18}	Плоск. деформ. CH_2	.	1370	1370	1371

димому, линия ν_8 либо очень слаба, либо расположена вблизи интенсивной линии 878 $см^{-1}$ и перекрывается ею. В последующих уточнениях силовых коэффициентов на основе нового отнесения мы придерживались второй из указанных возможностей. Окончательные значения силовых коэффициентов, определенные для нового отнесения, приведены в матрицах, составлены для кинематических коэффициентов в координатах симметрии.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 29 VII 1966

ԲՈՒՏԱՏՐԻԵՆԻ ՏԱՏԱՆՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐԻ ԱՆԱԼԻԶԸ

Ա. Վ. Մուշեղյան, Վ. Տ. Ալեքսանյան և Շ. Հ. Բադանյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Բուտատրիենիլալկին խմբի քննարկիչ տատանումների ուսումնասիրման նպատակով կատարել ենք բուտատրիենի տատանման սպեկտրի տեսական անալիզ։ Հաշվել ենք բուտատրիենի ուժային դաշտի գործակիցների մոտավոր արժեքները և բուտատրիենի տատանման սպեկտրի մի շարք հաճախականությունների վերապրման մեջ մտցրել ճշտումներ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. Miller Foil, Matsubara Jkuo* „Spectrochim. acta" 22, № 2, 173—186 (1966).
2. *W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. N. Lanka,* J. Am. Chem. Soc., 74, 569 (1952); 76, 1929 (1954).
3. *S. J. Sivin, B. N. Syvin, P. Kleboc, E. Angdahl,* „Acta chemica Scandinavica" 19, 838 (1965).
4. *B. P. Stoicheff,* Canad. J. Phys., 33, 811 (1955).
5 *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963); *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Л. А. Акопян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 19, 563 (1966); *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян,* Арм. хим. ж. (в печати).
6. *A. Almenningen. O. Bastiansen, M. Tracteberg,* Acta chem. Scand. 15, № 7, 1557—1562 (1961).
7. *Л. С Маянц,* Теория и расчет колебаний молекул, Изд. АН СССР, 1960.
8. *Л. М. Свердлов,* Ж. опт. и спектроскопия, 540 (1957).