

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЫ
ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

А. В. МУШЕГЯН, В. Х. КСИПТЕРИДИС и К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1973

Проведен колебательный расчет пропаргилового спирта (C_3H_7OH) и его дейтеро-производного (C_3H_6OD) для уточнения типа симметрии, отнесения частот нормальных колебаний, а также определения силового поля.

Полученные данные хорошо согласуются с типом симметрии C_1 . Проведено отнесение основных и неосновных частот колебаний.

Найденные силовые коэффициенты можно применять для расчета более сложных систем.

Рис. 3, табл. 3, библиографические ссылки 13.

Установление спектральных характеристик сопряженных и ненасыщенных соединений всегда находилось в центре внимания исследователей. В целом ряде работ проведен спектроскопический расчет ацетиленовых соединений, но очень мало работ [1] для ацетиленовых соединений, содержащих гетероатом.

Для пропаргилового спирта и его дейтеропроизводных недавно сделано приближенное отнесение частот [2] по правилу произведения Теллера-Редлиха [3], но не проведен расчет колебаний и не определены значения силовых коэффициентов.

Целью настоящей работы является расчет колебаний молекул пропаргилового спирта и его дейтеропроизводного и полная интерпретация их экспериментальных спектров. Силовые коэффициенты пропаргилового спирта в дальнейшем можно применить для расчета нормальных колебаний, а также интенсивности различных винилацетиленовых сопряженных и несопряженных спиртов и т. д.

Экспериментальная часть

Получение C_3H_7OD . Взаимодействием 10 мл (0,17 моля) пропаргилового спирта с 4 г (0,17 г-ат) металлического натрия в среде абс. эфира при нагревании не выше 37° получен C_3H_7ONa , а его гидролизом $D_2O-C_3H_7OD$. Очистка и идентификация полученного вещества проведены на препаративном хроматографе Nester/Faust. Газ-носитель — гелий, сорбент — 25% силиконовый каучук (SE-30) на твердом носителе

Для расчета кинематических коэффициентов за единицу массы принята «спектроскопическая масса» водорода, а за единицу длины—длина связи С—Н, равная 1,09Å. Зависимая координата β была исключена, т. к.

$$\beta_1 = -(\alpha_{12} + \beta_2 + \gamma_1 - \gamma_1 + \delta).$$

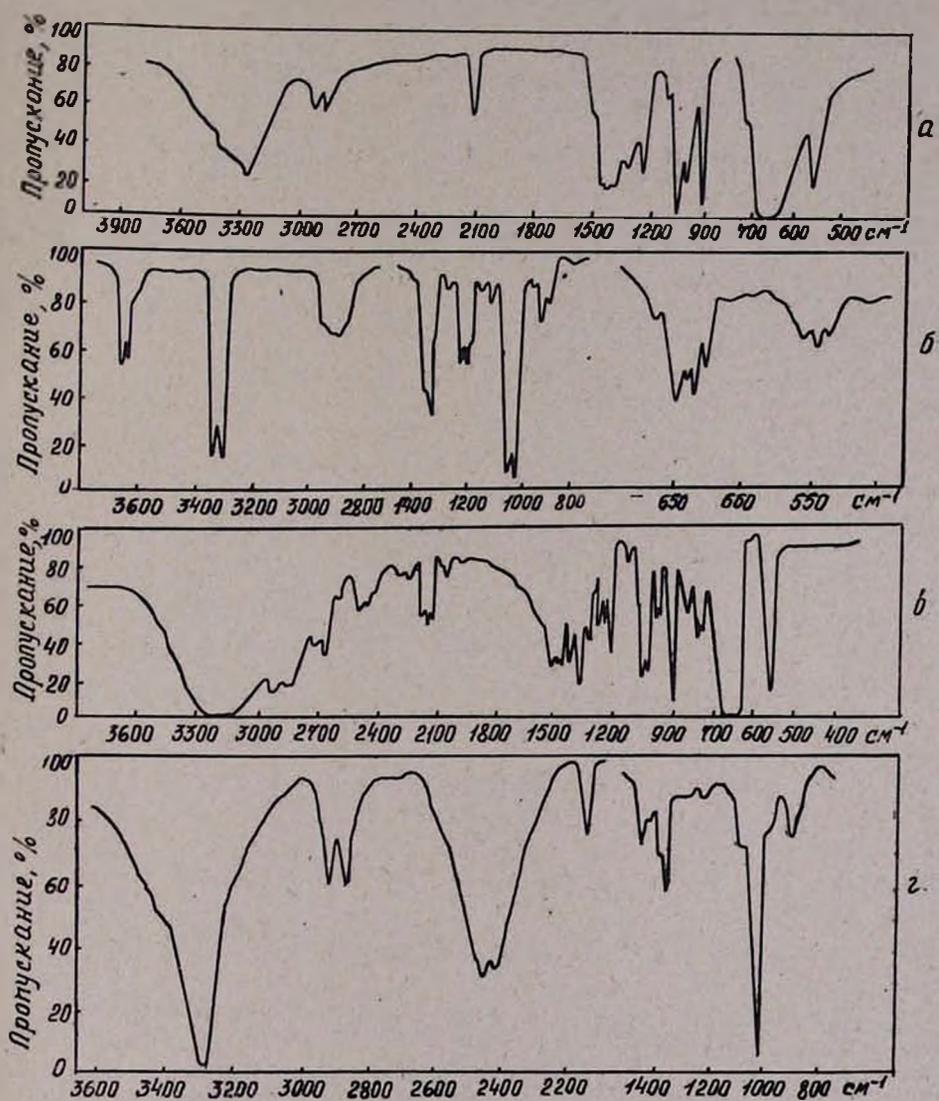


Рис. 2. ИК спектры молекул C_2H_5OH и C_2H_5OD . C_2H_5OH : а — жидкость, б — газ, в — кристалл; C_2H_5OD : г — жидкость.

При расчете были использованы значения силовых коэффициентов C_2H_5 , CH_3OH , C_2H_5OH , взятые из [9—12]. Для улучшения совпадения рассчитанных значений с экспериментальными пришлось методом вариации несколько изменить некоторые величины силовых коэффициентов.

Частоты и формы нормальных колебаний молекулы C_2H_2ON Таблица 1

Код- цифра	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}	ν_{13}	ν_{14}	ν_{15}	ν_{16}	ν_{17}
Частоты см ⁻¹	668	626	560	302	3300	2120	210	2942	2875	1026	3630	1462	974	1210	976	645	1320
ψ	1,18	-0,01	-0,04	0,01	0	0	-0,04	0	0	0	0	0	0	0,02	0,11	-0,04	0
ψ'	0,09	1,18	0,04	-0,04	0	0	0	0	0	-0,01	0	-0,01	0	-0,04	-0,07	-0,01	0
ψ''	-0,26	0	0,14	-0,09	0	0	0,25	0	-0,04	0,14	0	0,05	-0,02	-0,09	0,16	-0,22	0
ψ'''	0	-0,24	-0,11	0,49	0	0	0,03	-0,08	-0,01	0,05	0	0,02	0,09	0,09	-0,21	-0,22	0,02
q_4	0	0	0,01	0	1,04	0,13	0	0	0	0	0	0	0,01	0,01	0	0	0
λ	0	0	0,05	0	-0,14	0,39	0	0	0	-0,03	0	0	0,02	0,02	-0,01	0	0,01
Ω	0,01	-0,01	0,26	-0,01	0,03	-0,027	0	-0,01	-0,09	-0,10	0	0,03	0,10	0,10	-0,06	0	0,04
q_1	0	0	-0,02	-0,01	0	0	0	0,85	0,60	0,01	-0,02	0,02	-0,01	0,03	-0,04	-0,02	0,01
q_2	0	0	-0,01	-0,01	0	0	0	-0,63	0,83	0	-0,01	0,01	-0,03	0	-0,04	-0,01	-0,02
q_3	0,01	-0,01	0,09	-0,01	0	0,02	0	-0,01	-0,01	0,34	-0,03	0,03	-0,08	-0,12	-0,06	0,07	-0,05
q_5	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,01	0,01	0,98	-0,01	0,02	0	0	0	-0,04
α_{12}	-0,02	0,03	0,09	0,07	0	-0,03	0,02	-0,03	-0,12	0,07	0,07	1,44	0,24	0,04	0,25	0,03	0,05
γ_1	-0,02	0,02	-0,05	0,03	0	-0,04	0,01	-0,11	0,06	0,26	-0,12	-0,56	0,78	0,35	0,20	0,07	0,34
γ_2	-0,03	0,03	0,27	0,07	0	-0,03	0,01	0,09	-0,01	-0,09	0,02	-0,36	-0,50	0,27	0,77	0,09	-0,26
β_2	0,07	0	-0,28	0,02	0	0,03	0,13	0,01	0,08	-0,12	0,02	-0,09	-0,01	0,01	0,14	0,26	-0,07
β_1	-0,01	0,01	0,17	0,06	0	0,03	0,01	0,12	0,03	-0,09	0	-0,36	-0,04	-1,01	0,14	0,05	0,01
ω	0	0	-0,03	0,01	0	-0,02	0,01	-0,09	-0,02	-0,08	0,01	0,01	-0,35	0,08	0,02	0,02	1,17

* Экспериментальные данные

Расчет частот и форм нормальных колебаний был произведен с помощью ЭВМ БЭСМ-4.

Обсуждение результатов

Валентное колебание ν_{OH} характеризуется частотой 3620 см^{-1} и, как и следовало ожидать, чувствительно к изменению как агрегатного состояния, так и полярности среды. Колебание ν_{OH} в газовой фазе появляется при 3665 и 3644 , а ν_{OD} — при 2678 см^{-1} . В жидкой фазе для ν_{OH} характерна широкая полоса (рис. 2а).

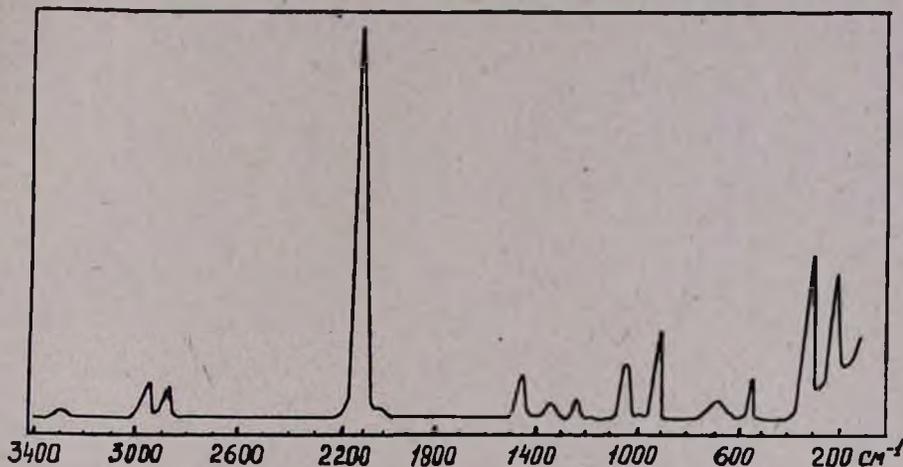


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (жидкость).

В области $1300\text{--}1430 \text{ см}^{-1}$ наблюдается наложение ряда полос. При сопоставлении спектров пропаргилового и дейтеропропаргилового спиртов видно, что колебание δ_{OH} проявляется в области 1330 , а частота при 1420 см^{-1} характерна для ассоциированного колебания δ_{OH} ; δ_{OD} колебание вследствие водородной связи в жидкой фазе проявляется при 1080 , а в растворе — при 932 см^{-1} .

В работах [2, 13] для $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ приводятся два различных значения: 2135 и 2120 см^{-1} . Нами для $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ была получена частота при 2120 см^{-1} . По данным [2], к симметричным и асимметричным колебаниям ν_{CH_2} группы $-\text{CH}_2-$ относятся частоты 2925 и 2950 см^{-1} , соответственно, а частота 2875 см^{-1} отнесена к обертому деформационного колебания $-\text{CH}_2-$ группы. По нашим экспериментальным и расчетным данным, к симметричному валентному колебанию ν_{CH} относится частота 2875 см^{-1} , а асимметричному колебанию соответствует частота 2930 см^{-1} . О том, что полоса при 2875 см^{-1} не является обертоном деформационного колебания δ_{CH_2} , свидетельствует тот факт, что линия 2875 см^{-1} сильно поляризована ($\rho = 0,35$), в то время как линия δ_{CH_2} очень слабо ($\rho = 0,75$) (табл. 2).

Интерпретация спектров молекулы C_2H_3OH

газ	ИК, $см^{-1}$			КР		Расчетные данные, $см^{-1}$	Отнесение
	кристалл	раствор	жидкость	жидкость, $см^{-1}$	степень деполяри- з., ρ		
3665 3644		3620				3620	ν_{OH} своб.
3331 3322		3320		3292	0,55	3300	$\nu_{=CH}$
2930	2932	2930	2930	2933	0,50	2942	ν_{CH_2} асим.
2910	2880	2875	2874	2875	0,35	2876	ν_{CH_2} сим.
	2120 2216 2113	2120	2120	2117	0,42	2120	$\nu_{C=C}$
1480 } 1470 } 1460 }	1490 } 1460 } 1450 }	1452	1454	1453	0,75	1462	δ_{CH_2} асим.
1400 } 1390 } 1383 }	1405 } 1385 }	1382	1364				δ_{CH_2} сим.
			1420 1395				δ_{OH} ассоц.
	1365			1358	0,75		δ_{CH_2}
1303 } 1289 } 1275 }		1330				1320	δ_{OH} своб.
1228 } 1217 } 1205 }		1194		1232	0,83	1210	δ_{H-C-C}
1051 } 1046 } 1032 }	1048 } 1036 } 1025 }	1032	1027	1031	0,57	1025	ν_{CO}
980 } 967 } 955 }	990 } 980 }	972	982	986		974	δ_{H-C-O}
918 } 907 } 897 }	930 } 925 } 917 }	907	917	916	0,39	920	$\nu_{C=C}$
657 } 656 } 639 }	630—700	655	673	677	0,89	668	$\delta_{C=C-H}$
629		649		668	0,89	626	$\delta_{C=C-H}$
560 } 550 } 540 }	565	551	555	555	0,56	545	δ_{C-C-O}
324 } 305 } 291 }				316	0,89	302	$\delta_{C=C-C}$
240				221	0,90	210	$\delta_{C=C-C}$

* Из-за большой ширины полосы определение точного значения частоты было затруднено.

Если молекула типа $C \equiv C-H$ имеет осевую симметрию, то деформационное колебание ацетиленового водорода должно быть дважды вырожденным и в области $610-680 \text{ см}^{-1}$ появится одна частота. Для пропаргилового спирта, относящегося к группе симметрии C_1 , вырождение должно сниматься. Действительно, полосы поглощения в области 628 и 655 см^{-1} относятся к колебаниям ν_2 и ν_1 .

Таблица 3

Силловые коэффициенты молекулы (K) C_2H_2OH

K	10^6 см^{-2}	K	10^6 см^{-2}	K	10^6 см^{-2}
$C \equiv C-C$	0,30	$C-H$	7,90	$C-C-O$	1,15
$C \equiv C-H$	0,42	$C-O$	8,00	$H-C-C$	0,80
$C-H$	9,83	$O-H$	12,36	$C-O-H$	1,15
$C \equiv C$	24,22	$H-C-H$	0,70		
$C-C$	8,03	$H-C-O$	1,06		

В молекуле пропаргилового спирта многие валентные колебания являются характерными, т. к. они проявляются во многих подобных молекулах.

Ввиду трудностей в отнесении деформационных колебаний для данной молекулы их интерпретация возможна только по форме. Исходя из форм деформационных колебаний ν_{13} , ν_{14} , ν_{16} и ν_{17} , можно утверждать, что в этих колебаниях преимущественно участвуют следующие координаты:

$$\nu_{13} = 974 \quad (0,104, \quad L_{13}, \quad \tau_1, \quad -0,499, \quad \omega)$$

$$\nu_{14} = 1210 \quad (0,102, \quad q', \quad \tau_1, \quad \tau_2, \quad -1,014).$$

$$\nu_{16} = 545 \quad (-0,218, \quad \psi', \quad L_{16}, \quad \delta)$$

$$\nu_{17} = 1320 \quad (0,338, \quad \tau_1, \quad \tau_2, \quad \omega).$$

ν_{13} , ν_{14} и ν_{17} колебания для группы CC_2H_2OH можно считать характеристическими по форме, а ν_{16} — по частоте.

Авторы выражают благодарность Ю. Н. Панченко за ценные советы.

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ՍՊԵԿՏՐԵՆԵՐԸ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ, Վ. Խ. ԿՍԻՊՏԵՐԻԻՍ Ե Վ. Է. ԿԱԶԱՏՈՐՅԱՆ

Պրոպարգիլային սպիրտի սիմետրիայի տիպը ճշտելու, նորմալ տա-տանումների հաճախականությունների վերազրեելու, ինչպես նաև ուժային

դաշտը որոշելու համար կատարված է պրոպարգիլային սպիրտի և դեյտերիական ածանցյալի տատանման հաշվարկ:

Ստացված տվյալները լավ համապատասխանում են C_1 սիմետրիայի տիպին: Կատարված է C_3H_3OH -ի ինչպես հիմնական, այնպես էլ ոչ հիմնական հաճախականությունների վերագրում:

Որոշված ուժային հաստատունները կարելի է կիրառել ավելի բարդ համակարգերի հաշվարկի համար:

THE VIBRATIONAL SPECTRA OF PROPARGYLIC ALCOHOL

A. W. MUSHEGHIAN, W. Ch. KSYPTERIDIS and K. E. KHACHATURIAN

To be able to determine the symmetry type and the normal modes of vibration model calculations are performed for propargylic alcohol (C_3H_3OH) and its deuterium analog (C_3H_3OD). The values of the force constants obtained may be used to perform calculations of other compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Zerbi, M. Gussoni, J. Chem. Phys., 41, 456 (1964).
2. R. A. Nyquist, Spectrochim. Acta, 27, 2513 (1971).
3. O. Redlich, Z. Physik. Chem. (Leipzig), B28, 371 (1935).
4. E. Hirota, J. Molec. Spectroscopy, 26, 335 (1968).
5. В. Горди, В. Смир, Радиоспектроскопия, Гостехиздат, М., 1955.
6. L. F. Thomas, E. I. Sherrard, I. Sheridan, Trans. Faraday Soc., 51, 69 (1955).
7. E. V. Ivash, D. M. Pentson, J. Chem. Phys., 21, 1804 (1953).
8. C. C. Costain, J. Chem. Phys., 29, 864 (1958).
9. М. В. Волкенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебание молекул, т. 1, 1949, стр. 400.
10. Б. И. Степанов, ЖФХ, 19, 497 (1945).
11. Л. А. Грибов, Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул, Изд. ЛГУ, 1965.
12. C. F. Ketelaar, Phys. Rev., 36, 531 (1930).
13. R. A. Nyquist, W. I. Pottes, Spectrochim. Acta, 16, 419 (1960).