

УДК 535.33+547.362.3+539.914+547.333.3

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ УСТОЙЧИВОЙ КОНФИГУРАЦИИ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

А. В. МУШЕГЯН, В. Х. КСИПТЕРИДИС, Г. Г. ГРИГОРЯН и О. А. КАМАЛЯН

Ереванский государственный университет

Получено 20 V 76

Проведены колебательный расчет молекулы винилэтинилкарбинола (ВЭК) и интерпретация полос поглощения диметилвинилэтинилкарбинола. Для нахождения устойчивой конфигурации ВЭК применен квантовохимический расчет по методу РМХ. Полученные значения устойчивой конфигурации согласуются с типом симметрии C_1 . Найдены силовые коэффициенты для молекулы ВЭК.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Расчет частот и форм нормальных колебаний винилацетиленовых соединений имеет важное значение для выявления спектральных характеристик молекул и выяснения особенностей их химического строения. В литературе имеется немного работ, анализирующих колебания ацетиленовых и винилацетиленовых спиртов [1, 2].

Целью настоящей работы явился колебательный расчет частот и форм нормальных колебаний ВЭК для интерпретации колебательных частот характеристических групп и спектров диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК), а также определение силовых коэффициентов ВЭК.

Для установления устойчивой конфигурации, а также типа симметрии ВЭК и ДМВЭК нами применен квантовохимический расчет по методу РМХ. Следует отметить, что ранее этот метод был применен нами успешно для определения устойчивой конфигурации пропаргилового спирта [1].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очистка ВЭК и ДМВЭК проведена на препаративном хроматографе типа Nester-Faust. ИК спектры сняты на спектрометрах UR-10 и ИКС-14. Спектр КР для ВЭК измерен на спектрометре «Godegr» РН-О, источник излучения He-Ne лазер. При помощи последнего вычислена степень деполяризации (ρ).

Квантовохимический расчет проведен на ЭВМ М-222 по программе [3]. Конформация ВЭК в основном определяется расположением

ОН группы относительно плоскости молекулы, т. к. вращение двойной связи относительно С-С связи на 0 и 180° приводит к изменению энергии только на 0,0005 эв, что не может существенно влиять на общую энергию ВЭК. Таким образом, как в случае пропаргилового спирта [4], так и ВЭК энергия молекул в основном зависит от расположения ОН группы.

Для расчета потенциальной энергии внутреннего вращения ОН группы в ВЭК была выбрана исходная конфигурация, в которой гидроксильная группа находится на одной плоскости с группой $C-C\equiv C-CH=CH_2$. Поворот гидроксильной группы осуществлен по 30° от 0 до 180°. Полученная кривая внутреннего вращения приведена на рис. 1.

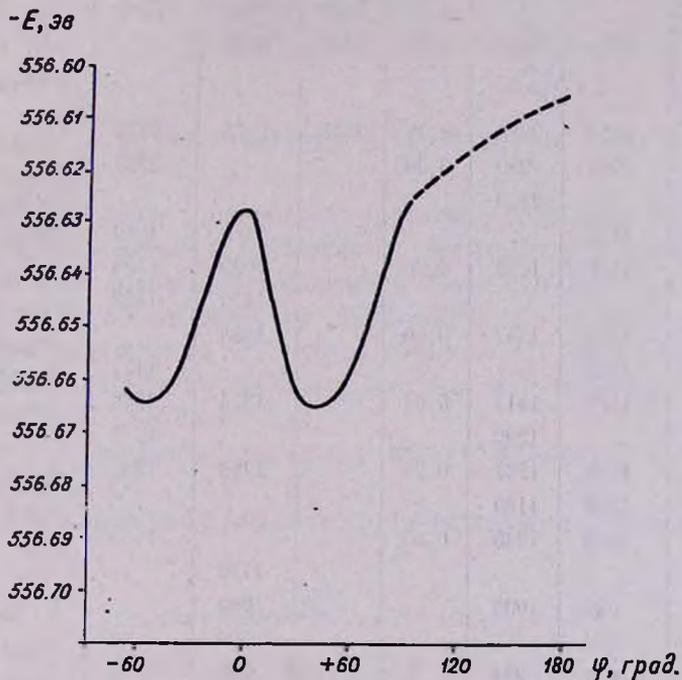


Рис. 1. Потенциальная функция внутреннего вращения молекулы ВЭК.

Как видно из расчетных данных, для ВЭК устойчивой является «гош»-конфигурация. По-видимому, делокализация электронов тройной связи за счет сопряжения не влияет существенным образом на конформацию группы $HO-CH_2-C\equiv C-$ [4].

На рис. 2 приведена электронная структура молекулы ВЭК. Полученные данные в основном согласуются с теоретическим расчетом [4] и экспериментальной кривой, полученной Хиротой [5]. Значения длин связей и валентных углов взяты из работ [1, 6]. Для упрощения колебательного расчета группы CH_2OH все валентные углы приняты тетраэдрическими.

Интерпретация спектров ВЭК и ДМВЭК

газ	ИК, см^{-1}		КР, см^{-1}		ИК, см^{-1}			отнесение
	раств.	жидк.	жидк.	ρ	раств.	жидк.	кpст.	
3642	3610				3620			ν_{OH} своб.
		~3358				~3380	~3340	ν_{OH} ассоц.
3120 3110	3105	3100			3105	3102		ν_{CH} асим.
3038 3030	3052	3050			3045		3030	ν_{CH} сим.
	3017	3012			3010	3013		ν_{CH} сим.
					2990	2980	2980	ν_{CH_2} асим.
2940 2932	2935	2935	2930	0,55	2930	2935		ν_{CH_2} асим. $2x \delta_{\text{CH}_2, \text{CH}}$
2900 2884	2907							
	2868	2870	2875	0,38	2875	2875	2870	$\nu_{\text{CH}_2, \text{CH}}$ сим.
	2226	2224	2230	0,36			2220	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
	2190		2190					$2x \nu_{\text{C}-\text{O}}$
		1842				1870	1840	$2x \nu_{\text{C}-\text{C}}$
		1610	1605	0,30		1620	1596	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
						1470	1452	δ_{CH_2} асим.
	1450	1455	1452	0,60		1435		δ_{CH_2} асим.
		1406					1403	δ_{OH} ассоц.
		1366	1413	0,08		1375	1368	$\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}}$ сим.
			1292				1283	
		1238	1292	0,28		1248	1236	δ_{HCC} ζ
		1165	1160					δ_{HCC} η
		1030	1045	0,55			1165	ν_{CO}
						1170		ν_{CO}
		997	1005			1000		$2x \delta_{\text{CCC}}$
		974				980		δ_{HCO} γ
		945	930			950	972	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ Q
		845	840				846	$\delta_{\text{C}=\text{CH}_2}$ θ
			750					X_1
			680	0,88				X_2
			480	0,67				δ_{CCC} θ
			500					δ_{CCC} γ
			343					δ_{CCC} φ
			260					

При расчете кинематических коэффициентов за единицу массы принята «спектроскопическая масса» водорода, а за единицу длины — длина связи C-H, равная 1,09 Å. Все зависимые координаты исключены.

При расчете использованы значения силовых коэффициентов, взятые из работ [1, 6]. Для улучшения совпадения рассчитанных значений с экспериментальными пришлось методом вариации несколько изменить величины силовых коэффициентов.

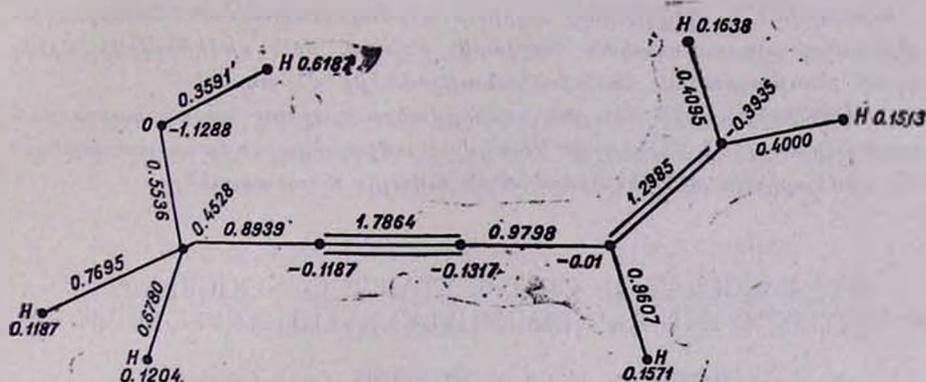


Рис. 2. Электронная структура ВЭК.

Из данных табл. 1 видно, что валентное колебание ν_{OH} в ВЭК и ДМВЭК чувствительно к агрегатному состоянию и полярности среды. В жидкой фазе вследствие водородной связи оно характеризуется широкой полосой поглощения при 3358—3380 см^{-1} . Для определения ν_{OH} неассоциированных OH групп соединения были исследованы в разбавленных растворах (CCl_4), где ν_{OH} характеризуется полосой поглощения 3610—3620 см^{-1} .

В табл. 1 приведены отнесения характеристических частот колебания ВЭК и ДМВЭК.

В табл. 2 приведены силовые коэффициенты молекулы ВЭК.

Таблица 2
Силовые коэффициенты (K) молекулы ВЭК

$K \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$	$K \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$	$K \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$
$\varphi = 0,30$	$\alpha_{11} = 0,79$	$q_6 = 8,40$
$\psi = 0,42$	$\beta = 1,66$	$q_7 = 8,64$
$L = 26,64$	$\gamma = 1,06$	$\theta_1 = 0,70$
$Q = 8,02$	$\delta = 1,10$	$\theta_2 = 1,10$
$q_1 = 8,28$	$\omega = 1,15$	$\theta_3 = 0,77$
$q_3 = 8,00$	$Q' = 10,40$	$\theta_4 = 0,55$
$q_5 = 12,65$	$Q'' = 14,20$	

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

Վինիլէթինիլ եւ Վինիլէթինիլ ՍՊԻՐՏԵՆԵՐԻ
ԿԱՑՈՒՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ, Վ. Խ. ԿՍԻՊԵՐԻԴԻՍ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Օ. Ա. ՔԱՄԱԼՅԱՆ

Կատարված է վինիլէթինիլ սպիրտի նորմալ տատանման հաճախակա-
նությունների տատանողական հաշվարկ. ինչպես նաև դեմիթիլվինիլէթինիլ
սպիրտի ընդհանրական հաճախականությունների վերագրում:

Վինիլէթինիլ սպիրտի կայուն կառուցվածքը որոշելու համար կատարված
է քվանտոքրիմիական հաշվարկ: Ստացված տվյալները համապատասխանում
են C_1 սիմետրիայի տիպին: Որոշված են ուժային հաստատունները:

THE CALCULATION OF THE STABLE CONFIGURATION
OF VINYLETHYNYL AND DIMETHYLVINYLETNYLCARBINOLS

A. V. MUSHEGHIAN, V. Ch. KSYPTERIDIS, G. G. GRIGORIAN
and O. A. KAMALIAN

The frequencies of the normal vibrations of vinyl ethynyl carbinol are calculated, and the characteristic frequencies of dimethylvinylethynyl carbinol are found. For vinyl ethynyl carbinol the stable configuration was obtained by quantum chemical method.

The values of force constants are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. B. Мушегян, В. X. Ксиптеридис, К. Э. Хачатурян, Арм. хим. ж., 27, 377 (1974).
2. R. A. Nyquist, Spectrochim. Acta, 27, 2513 (1971).
3. Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюца, В. А. Куприевич, Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Изд. «Наукова думка», Киев, 1969.
4. A. B. Мушегян, Г. Г. Григорян, П. В. Тозалакян, В. X. Ксиптеридис, К. Э. Хачатурян, Арм. хим. ж., 28, 169 (1975).
5. E. Hirota, J. Molec. Spectroscopy, 26, 335 (1968).
6. Л. М. Свердлов, Н. В. Тарасова, Оптика и спектроскопия, 9, 304 (1960).