

## РАСЧЕТ НЕПЛОСКИХ КОЛЕБАНИЙ 9,10-АНТРАХИНОНА И 9,10-АНТРАХИНОНА- $d_8$

*Н. С. Строкач, Е. А. Гаспилович и Д. Н. Шигорин*

В настоящей работе выполнен расчет неплоских колебаний 9,10-антрахинона и 9,10-антрахинона- $d_8$ .

Неплоские колебания 9,10-антрахинона по типам симметрии точечной группы  $D_{2h}$ , к которой, согласно рентгеноструктурным данным [1], принадлежит эта молекула, распределяются следующим образом:

$$5a_u + 4b_{1g} + 6b_{2g} + 6b_{3u}.$$

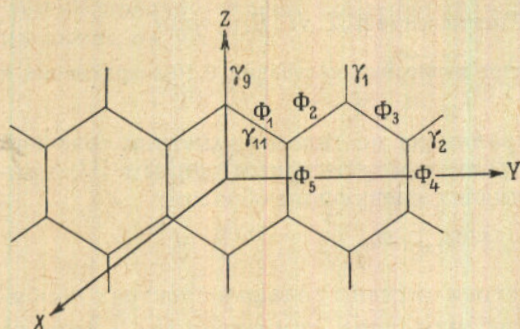
Колебания  $b_{1g}$  и  $b_{2g}$  типов симметрии активны только в спектрах комбинационного рассеяния (КР), колебания типа симметрии  $b_{3u}$  — только в инфракрасных (ИК) спектрах, колебания типа  $a_u$  не проявляются ни в спектрах КР, ни в ИК спектрах. Краткое обсуждение и перечень работ, в которых изучались колебательные спектры этих молекул, даются в [2]. Выбор осей и обозначение частот проводились, так же как и в [2], согласно [3]. В качестве исходных координат для матриц кинетической и потенциальной энергий выбраны 30 естественных координат, описывающих выход связей С—Н и С=О из плоскости молекулы ( $\gamma$ ) и кручение относительно всех СС связей молекулы ( $\Phi$ ), в форме, предложенной в [4]. В [1, 5] расчет плоских колебаний 9,10-антрахинона и 9,10-антрахинона- $d_8$  проведен для модели молекулы, в которой крайние кольца рассматривались как правильные шестиугольники и для них полностью принимались силовые постоянные для молекулы бензола. Полученные в результате расчета частоты, а также соответствие между частотами, характерными для колебаний колец 9,10-антрахинона бензольного типа с частотами орто-бензолов, не чувствительными к замещению, подтвердили приемлемость принятой модели. Такая же модель молекулы используется и для расчета неплоских колебаний. Поэтому для каждого из крайних колец, кроме четырех координат  $\gamma$  выхода связей С—Н из плоскости молекулы, введены еще по две аналогичные координаты для СС связей. На рисунке приводятся обозначения для одной из эквивалентных координат. Координаты, симметричные относительно оси  $Y$ , снабжаются одним штрихом, симметричные относительно оси  $Z$  — двумя, а симметричные относительно оси  $X$  — тремя штрихами. Коэффициенты кинематического взаимодействия, а также частоты и формы неплоских колебаний рассчитывались на ЭВМ, согласно методу, изложенному в [6]. Принятые в расчете длины связей и углы, величины масс атомов Н, D, С и О, единицы массы и длины — такие же, как и в [2].

Задача решалась в гармоническом приближении без учета ангармоничности. Силовые постоянные для 9,10-антрахинона и 9,10-антрахинона- $d_8$  в нулевом приближении выбирались следующим образом. Для крайних колец полностью переносилось силовое поле модели валентных сил Виффена для бензола и его дейтерозамещенных [7]. Система силовых постоянных [7] была также использована для расчета неплоских колебаний ряда



других молекул, например, нафталина [8], антрацена [9], гексафторбензола [10]. Силовые постоянные, описывающие выход  $C=O$  ( $\gamma_9$ ) и  $CC$  ( $\gamma_{11}$ ) связей из плоскости молекулы, так же как и силовые постоянные их взаимодействий с другими координатами по значениям, брались равными соответствующим постоянным в молекуле бензола для координаты выхода связи  $C-H$  из плоскости молекулы. Для координаты  $\Phi_1$  также использовались соответствующие постоянные бензола. Динамическое взаимодействие между соседними кольцами учитывалось введением силовых постоянных взаимодействия только таких координат, как  $\Phi_1$  с  $\Phi_5$  и  $\Phi_2$  с  $\Phi_6$ , но не  $\Phi_1$  с  $\Phi_2$  по аналогии с антраценом [9]. Взаимодействие двух крайних колец между собой, так же как и взаимодействия  $\gamma_9$  с  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , не учитывались.

Надежно отнесенными частотами, основываясь на которых может быть проведено дальнейшее улучшение силового поля, являются только однозначно отнесенные разными авторами [11-13] частоты в типе симметрии  $b_{3g}$ . Отнесение слабых по интенсивности полос, измеренных в спектре КР



в [11] к  $b_{1g}$  и  $b_{2g}$  типам симметрии только путем сопоставления с частотами антрацена [14] и *p*-бензохинона [15] не является достаточно надежным. Так, низким частотам антрацена 217, 369, 338  $cm^{-1}$ , измеренным в спектре КР и отнесенным к  $b_{1g}$  и  $b_{2g}$  типам симметрии (но не конкретно к каждому из них), авторы [11] сопоставляют частоты 193, 362 и 300  $cm^{-1}$ , измеренные в спектре КР 9,10-антрахинона, относя две первые частоты к  $b_{1g}$ , а последнюю к  $b_{2g}$  типам симметрии; однако изучение поляризованного спектра КР кристалла антрацена в более поздней работе [16], так же как и выполненные расчеты нормальных колебаний в [9, 17], не подтверждают проведенной авторами [11] аналогии с указанными выше частотами антрацена. Отнесение  $\nu_{37}$  к изгибу  $C=O$  связи в  $b_{2g}$  типе симметрии в [11] по аналогии с частотой 241  $cm^{-1}$  в молекуле *p*-бензохинона [15] также нельзя считать вполне надежным, поскольку, как указывается в [18], отнесение этой частоты *p*-бензохинона к изгибу  $C=O$  связи может быть и ошибочным. Следует также отметить, что измеренные в [11] и более поздней работе [19] спектры КР 9,10-антрахинона отличаются как числом слабых полос, так и частотами, что также затрудняет их отнесение. Так, в области 200-1700  $cm^{-1}$  в [11] измерено 25 полос, в [19] — 21 полоса, однако частоты только 12 полос совпадают. В [19] делается отнесение полос только к колебаниям  $d_g$  типа симметрии и это не дает возможности включить измеренные в этой работе частоты в табл. 2.

В связи с отсутствием более надежных экспериментальных данных в других типах симметрии, кроме  $b_{3u}$ , при вариации силового поля может быть использовано сопоставление с нечувствительными к замещению частотами ортобензолов, которые, как получено, находятся в удовлетворительном соответствии с рассчитанными в нулевом приближении соответствующими частотами 9,10-антрахинона (такое же соответствие, как уже говорилось, было отмечено и в случае плоских колебаний [2]).

Полученные после вариации силовые постоянные (варьировались только силовые постоянные для структурных единиц среднего кольца и непосредственно к нему примыкающих) помещены в табл. 1, а рассчитанные в этом приближении частоты — в табл. 2. В табл. 1, используются такие же обозначения для силовых постоянных, как и в [7], в скобках указывается координата для диагональной постоянной и две координаты — для постоянной, описывающей их взаимодействие. В табл. 2 наряду с экспериментальными частотами приводятся также частоты характеристических колебаний ортодизамещенных бензолов, полученных в результате



обработки большого числа экспериментальных данных [20]. Колебания типа  $a_2$  в ортобензолах следует сравнивать с колебаниями типов  $a_u$  и  $b_{2g}$  в 9,10-антрахиноне, и соответственно колебания типа  $b_1$  с колебаниями типов  $b_{1g}$  и  $b_{3u}$ .

Таблица 1

Значения полученных после вариации силовых постоянных для неплоских колебаний 9,10-антрахинона и 9,10-антрахинона- $d_8$ , в  $10^6 \text{ см}^{-2}$

Обозначение силовой постоянной	Значение силовой постоянной	Обозначение силовой постоянной	Значение силовой постоянной
$\tilde{P}(\gamma_9)$	0.663	$\tilde{P}_p(\gamma'_{11}, \gamma_2)$	-0.035
$\tilde{P}(\gamma_{11})$	0.563	$\tilde{Q}(\Phi_1)$	0.242
$\tilde{P}_0(\gamma_9, \gamma_{11})$	0.150	$\tilde{Q}(\Phi_2)$	0.104
$\tilde{P}_0(\gamma_{11}, \gamma_1)$	-0.018	$\tilde{q}_0(\Phi_1, \Phi'_1)$	0.198
$\tilde{P}_0(\gamma_{11}, \gamma'_{11})$	0.167	$\tilde{q}_m(\Phi_1, \Phi'_1)$	0.102
$\tilde{P}_m(\gamma'_{11}, \gamma_1)$	-0.067	$\tilde{q}_p(\Phi_1, \Phi'_1)$	0.208
$\tilde{P}_m(\gamma_{11}, \gamma_2)$	-0.042	$\tilde{i}_0(\gamma_9, \Phi_1)$	0.023
$\tilde{P}_p(\gamma_9, \gamma'_9)$	0.250	$\tilde{i}_0(\gamma_{11}, \Phi_5)$	0.063

Таким образом, как видно из табл. 2, для рассчитанных частот получено удовлетворительное согласие с однозначно отнесенными частотами ИК спектров и отмеченное выше соответствие с частотами ортобензолов, не чувствительными к замещению. Дальнейшее улучшение силового поля 9,10-антрахинона и 9,10-антрахинона- $d_8$  может быть проведено только после получения надежных поляризационных измерений в спектрах КР этих молекул. В соответствии с проведенным нами расчетом неплоских колебаний для ненадежно отнесенных, как указывалось выше, частот  $\nu_{20}$ ,  $\nu_{37}$ ,  $\nu_{38}$  и для не отнесенной частоты  $\nu_{36}$  может быть предложено следующее отнесение. Полученным в расчете частотам скелетных деформаций 482 и 464  $\text{см}^{-1}$  соответственно в  $b_{3g}$  и  $b_{1g}$  типах симметрии, можно сопоставить измеренные в [11] частоту 492  $\text{см}^{-1}$  и в [19] — 443  $\text{см}^{-1}$ , а частоту 362  $\text{см}^{-1}$ , измеренную и в [11] и в [19] можно отнести либо к  $\nu_{37}$ , либо к плоским колебаниям  $\nu_{12}$  и  $\nu_{59}$  [2]. Частоты 300 и 245  $\text{см}^{-1}$ , также измеренные в обеих работах [11, 19], можно отнести к следующим колебаниям. Первую — либо к  $\nu_{60}$ , либо к  $\nu_{12}$ ; второй можно сопоставить самую низкую рассчитанную частоту в  $b_{2g}$  типе симметрии 219  $\text{см}^{-1}$ , которая, как показывает расчет, по форме не является характеристической для колебания C=O группы. Рассчитанные значения 939, 733  $\text{см}^{-1}$  в  $b_{1g}$  типе и 847  $\text{см}^{-1}$  в типе  $b_{2g}$  находятся в удовлетворительном согласии с измеренными в [11] и отнесенными к колебаниям C—N связей, частотами 940 и 765  $\text{см}^{-1}$  в  $b_{1g}$  и частотой 818  $\text{см}^{-1}$  в  $b_{2g}$  типах симметрии. Поскольку спектр КР 9,10-антрахинона- $d_8$  не изучался, применить правило произведений Редлиха—Теллера [21] не оказывается возможным для типов симметрии  $b_{1g}$  и  $b_{2g}$ . Для колебаний  $a_u$  типа симметрии экспериментальные данные также являются недостаточными (колебания этого типа неактивны в соответствии с правилами отбора для молекулы симметрии  $D_{2h}$  и некоторые частоты были измерены в [13] в спектре кристалла). Сопоставление отношения произведений частот 9,10-антрахинона и 9,10-антрахинона- $d_8$ , отнесенных к  $b_{3g}$  типу симметрии (1.84), с теоретическим значением (1.82) может служить подтверждением правильности сделанного отнесения частот в этом типе симметрии.



Таблица 2

Частоты нелоских колебаний 9,10-антрахинона и 9,10-антрахинона-d<sub>8</sub>

Симметрия	Обозначения частоты	ν <sub>расч.</sub>		ν <sub>орбиталят</sub> [°] СКР		ν <sub>эсп.</sub>				Отнесение		
		C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> D <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	ИКС C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	СКР C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	[°]		[°]				
						C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> D <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> D <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> D <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
a <sub>u</sub>	ν <sub>13</sub>	940	816	977 ± 10	990 ± 5	—	—	—	—	1010	800	Изгиб C—H
	ν <sub>14</sub>	850	728	865 ± 10	854 ± 7	—	—	—	—	—	755	Изгиб C—H
	ν <sub>15</sub>	797	640	—	698 ± 10	—	—	—	—	750	638	Деф.
	ν <sub>16</sub>	492	446	—	482 ± 10	—	—	—	—	—	—	Деф.
	ν <sub>17</sub>	446	435	—	—	—	—	—	—	—	—	Деф.
b <sub>1g</sub>	ν <sub>18</sub>	939	802	940 ± 10	—	940	—	—	—	—	—	Изгиб C—H
	ν <sub>19</sub>	733	591	750 ± 6	745 ± 10	765	—	—	—	—	—	»
	ν <sub>20</sub>	464	401	430 ± 10	410 ± 10	363	—	—	—	—	—	Деф.
	ν <sub>21</sub>	232	220	—	—	193	—	—	—	—	—	Деф.
	ν <sub>33</sub>	941	809	977 ± 10	990 ± 5	—	—	—	—	—	—	Изгиб C—H
b <sub>2g</sub>	ν <sub>34</sub>	847	639	865 ± 10	854 ± 7	818	—	—	—	—	—	»
	ν <sub>35</sub>	713	704	—	698 ± 10	—	—	—	—	—	—	Изгиб C—H
	ν <sub>36</sub>	482	444	—	482 ± 10	—	—	—	—	—	—	»
	ν <sub>37</sub>	409	408	—	—	245	—	—	—	—	—	Деф.
	ν <sub>38</sub>	219	207	—	—	300	—	—	—	—	—	Изгиб C=O
b <sub>3u</sub>	ν <sub>61</sub>	967	873	940 ± 10	—	965	846	970	846	970	845	Изгиб C—H
	ν <sub>62</sub>	671	555	750 ± 6	745 ± 10	690	570	708	570	693	562	»
	ν <sub>63</sub>	798	724	—	—	805	744	816	744	815	743	Деф.
	ν <sub>64</sub>	472	411	—	—	485	398	491	398	490	465	Изгиб C=O
	ν <sub>65</sub>	339	337	430 ± 5	410 ± 5	400	348	400	348	375	348	Деф.
	ν <sub>66</sub>	137	128	—	—	—	161	167	161	167	160	Деф.



## Литература

- [1] A. Murty. Z. Kristallogr., 113, 445, 1960.
- [2] Н. С. Строкач, Е. А. Гаспилович, Д. Н. Шигорин. [Опт. и спектр., 30, 43, 1971.
- [3] R. S. Milliken. J. Chem. Phys., 23, 1997, 1955.
- [4] R. P. Bell. Trans. Farad. Soc., 41, 293, 1945.
- [5] Н. С. Строкач, Е. А. Гаспилович, Д. Н. Шигорин. Опт. и спектр., 30, 433, 1971.
- [6] Л. А. Грибов. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Изд. ЛГУ, 1965.
- [7] D. H. Whiffen. Phil. Trans. Roy. Soc., A248, 131, 1955.
- [8] D. B. Scully, D. H. Whiffen. J. Mol. Spect., 1, 257, 1957.
- [9] D. J. Evans, D. B. Scully. Spectrochim. Acta, 20, 891, 1964.
- [10] D. Steele, D. H. Whiffen. Trans. Farad. Soc., 56, 5, 1960.
- [11] S. N. Singh, R. S. Singh. Spectrochim. Acta, 24A, 1591, 1968.
- [12] C. Pecile, B. Lunnelli. J. Chem. Phys., 46, 2109, 1967.
- [13] E. Gazis, P. Heim, Ch. Meister, F. Dörr. Spectrochim. Acta, 26A, 497, 1970.
- [14] N. Abasbegovic, N. Yukotic, L. Colombo. J. Chem. Phys., 41, 2575, 1964.
- [15] H. Stammreich, T. T. Sons. J. Chem. Phys., 42, 920, 1965; E. D. Becker, E. Charney, T. Anno. J. Chem. Phys., 42, 942, 1965.
- [16] M. Suzuki, T. Yokoyama, M. Ito. Spectrochim. Acta, 24A, 1091, 1968.
- [17] Е. П. Крайнов. Опт. и спектр., 16, 984, 1964.
- [18] T. Anno. J. Chem. Phys., 42, 932, 1965.
- [19] F. Stepmann. J. Chem. Phys., 51, 3413, 1969.
- [20] А. М. Богомолов. Опт. и спектр., 10, 322, 1961.
- [21] И. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. Изд. «Мир», М., 1964.

Поступило в Редакцию 24 декабря 1970.