

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.194

РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ МЕТИЛЭТИНИЛКЕТОНА

К. М. Данчинов, Д. Н. Шигорин
и В. Б. Пухаревич

Метилэтинилкетон интересен тем, что как система с сопряженными кратными связями позволяет исследовать влияние внутримолекулярных взаимодействий на интенсивность полос ИК спектров. Но для определения электрооптических параметров необходим предварительный расчет частот и форм нормальных колебаний. Поэтому целью работы являлось решение механической задачи на основании опытных данных с использованием отдельных силовых коэффициентов родственных молекул ацетальдегида [1] и пропинала [2].

ИК спектры поглощения были получены в области 3600÷200 см⁻¹, причем область 3600—400 см⁻¹ регистрировалась на спектрометре UR-10, а область 400÷200 см⁻¹ — на спектрометре РЕ-621. Содержание дейтрированного продукта было определено по полосе поглощения ν_{≡CH} = 3315 см⁻¹ в спектре раствора в ССl₄ и составило 54%. Расчетные значения частот сопоставлялись со спектром пара. Вещества перед исследованием подвергались фракционной возгонке при условии

$$t_{\text{кип.}} = 87 \div 89^\circ \text{C при } 760 \text{ мм рт. ст. и } n_D^{20} = 1.4095.$$

Расчеты проводились на ЭВМ с использованием метода и программы Грибова [3]. Равновесная конфигурация молекулы и системы естественных координат показана на рисунке. Расчет выполнен на основе детального анализа колебательных спектров в работах [1, 2, 4] при следующих геометрических параметрах:

$$\begin{aligned} \rho_{(C-H)} &= 1.09, \quad \rho_{(C-C)} = 1.52, \quad \rho_{C=O} = 1.21, \\ \rho_{(C=C)} &= 1.46, \quad \rho_{(C\equiv C)} = 1.20, \quad \rho_{(C\equiv C-H)} = 1.06 \text{ \AA}, \\ \angle HCH &= \angle HCC = 109^\circ 28'; \quad \angle \gamma = \angle \delta = CCO = 120^\circ. \end{aligned}$$

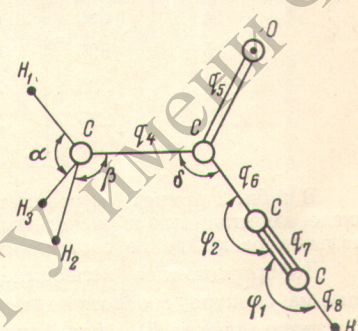
Кроме того, были использованы следующие значения масс атомов: m_H = 1.088, m_C = 12.01, m_O = 16 при значениях единичных длин связей и масс, равных 1.09 Å и 1.088.

Значения силовых коэффициентов взяты в нулевом приближении из работ [1-3, 5] и затем варьировались. Уточнение всех силовых коэффициентов, за исключением постоянных метильной группы, производилось с помощью производных ∂ν_i/∂U_{kl} (U_{kl} — силовой коэффициент), определенных по методу Маянца [6]. Окончательные значения силовых коэффициентов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Силовые постоянные метилэтинилкетона (в ед. 10⁶ см⁻²)

k ₁	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈	k ₁₂	k ₁₄	k ₁₅	k ₆₇	k ₇₈	h ₂ ¹	H ₅ ⁴	H ₇ ⁶	a ₁ ¹³	A ₄ ¹⁴	A ₄ ¹⁶	A ₆ ⁵⁶	l ₁₄ ¹³	l ₄₆ ¹⁴	l ₇₈ ⁶⁷
8.14	6.7	17.9	10.0	22.7	9.9	0.70	0.96	1.6	0.52	0.30	0.05	1.1	0.2	0.35	0.7	0.8	0.8	-0.03	0.15	0.10



Равновесная конфигурация молекулы H₃C—CO—C≡CH.

Таблица 2

Частоты плоских колебаний метилэтинилкетона

№ п. п.	H ₃ C—CO—C≡CH частоты, см ⁻¹		H ₃ C—CO—C≡CD частоты, см ⁻¹		Отнесение
	опыт	расчет	опыт	расчет	
1	3310	3319	2590	2579	q ₈ , q ₇
2	2990	2988	2990	2988	q
3	2990	2987	2990	2987	q
4	2925	2909	2925	2910	q
5	2110	2117	1980	1996	q ₇ , q ₆ , q ₈
6	1710	1715	1706	1713	q ₅ , δ, γ
7	1440	1450	1440	1445	α, β
8	1440	1451	1440	1445	α, β
9	1370	1366	1370	1375	α, β
10	1200	1212	1200	1205	q ₄ , q ₆ , α, β, δ, γ
11	1030	1028	1030	1028	β, α
12	987	1007	987	1007	β, α
13	750	751	748	745	q ₆ , q ₄
14	690	686	540	526	φ ₁ , φ ₂
15	595	610	615	604	γ, δ
16	530	517	520	500	δ
17	225	231	220	213	φ ₂

В табл. 2 приведены результаты расчета частот. Из табл. 2 видно, что совпадение экспериментальных и расчетных значений частот вполне удовлетворительное, максимальное расхождение составляет ~20 см⁻¹.

Деформационное колебание δ_{≡CH} имеет две компоненты δ_{≡CH}⁽¹⁾ и δ_{≡CH}^(II), которым на спектре соотносят две интенсивные полосы с частотами 645 и 690 см⁻¹. Согласно работе [7], колебанию δ_{≡CH}^(II) отнесена полоса с частотой 690 см⁻¹.

Наибольшее затруднение вызвало отнесение частоты ν_{C—C≡}, так как в такой родственной молекуле, как пропинаяль, к частоте ν_{C—C≡} была отнесена полоса 944 см⁻¹. В области колебаний группы C—C≡ в спектре исследуемой нами молекулы было найдено несколько полос поглощения с максимумами 1020, 980, 920 и 750 см⁻¹. Полосы 1020 и 980 см⁻¹ были отнесены к внешним деформационным колебаниям метильной группы. Очень слабая полоса 920 см⁻¹ наблюдалась только в спектре жидкости, а в спектре пара она исчезла. К тому же попытка приблизить частоту ν_{C—C≡} к полосе 920 см⁻¹ вызвало непомерно большое увеличение диагонального силового коэффициента связи C—C≡ и коэффициента взаимодействия связей C=O и C—C≡ (до 12.2 и 2.60 соответственно). Поэтому нами к частоте ν_{C—C≡} была отнесена интенсивная полоса 750 см⁻¹.

Интерпретация остальных частот не вызывает затруднений и находится в хорошем согласии с литературными данными [2, 4, 8].

Литература

- [1] Л. М. Эпштейн. Ж. структ. хим., 8, 273, 1967.
- [2] Л. М. Эпштейн, Е. М. Попов. ТЭХ, 4, 407, 1967.
- [3] Л. А. Грибов. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Изд. ЛГУ, 1965.
- [4] J. King, D. Monle. Spectrochim. Acta, 17, 3, 1961.
- [5] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. 1, ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [6] Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. Изд. АН СССР, М., 1960.
- [7] R. A. Nyquist, W. J. Potts. Spectrochim. Acta, 16, 419, 1960.
- [8] G. Delleriane, J. Overend. Spectrochim. Acta, 22, 593, 1966.

Поступило в Редакцию 23 июня 1972 г.