

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И АБСОЛЮТНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ И ДЕПОЛЯРИЗАЦИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ХЛОРЕТАНОВ

Л. Е. Пылаева и Л. М. Свердлов

Произведен расчет электрооптических параметров, абсолютных интенсивностей и деполяризаций линий в СКР молекул монохлорэтана, (1,1-дихлорэтана, 1,1,1-трихлорэтана и CD_2CCl_3 , асим-тетрахлорэтана и CD_2ClCCl_3 , пентахлорэтана и $CDCl_2CCl_3$ на основе использования экспериментальных данных по интенсивностям и деполяризациям линий в СКР вышеуказанных хлорэтанов.

Вычисление электрооптических параметров (ЭОП) на основе использования экспериментальных данных по абсолютным интенсивностям и деполяризациям линий в СКР простейших молекул представляет значительный интерес, так как ЭОП являются важной характеристикой особенностей распределения электронной плотности в молекулах и могут быть использованы для вычисления интенсивностей комбинационных линий в спектрах более сложных молекул.

В настоящей работе произведен расчет ЭОП, абсолютных интенсивностей и деполяризаций линий в СКР ряда молекул хлорзамещенных этана: монохлорэтана, 1,1-дихлорэтана, 1,1,1-трихлорэтана и CD_3CCl_3 , асим-тетрахлорэтана и CD_2ClCCl_3 , пентахлорэтана и $CDCl_2CCl_3$.

Молекулы моно-, 1,1-, ди-, асим-тетра- и пентахлорэтана принадлежат к группе симметрии C_s , молекула 1,1,1-трихлорэтана к C_{3v} . Имеются колебания следующих типов симметрии:

$$\begin{aligned} \Gamma &= 11A' + 7A'' \text{ (моно-, 1,1-, ди-, асим-тетра-, пента-),} \\ \Gamma &= 6A_1 + 5E \text{ (1,1,1-, трихлорэтан).} \end{aligned}$$

В работах [1-3] измерены стандартные интенсивности

$$S_{\Delta\nu} = \frac{(5b_e'^2 + 7g_e'^2)_{\Delta\nu}}{(5b_e'^2 + 7g_e'^2)_{459}}$$

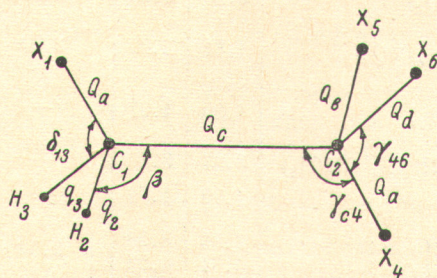
и деполяризации линий в СКР вышеуказанных хлорэтанов.

Абсолютные интенсивности линий СКР $(5b_e'^2 + 13g_e'^2)$ для всех рассматриваемых хлорэтанов определены на основе использования значения абсолютной интенсивности линии $459 \text{ см}^{-1} \text{ CCl}_4$ [4] ($29.6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^4/\text{г}$) по формуле

$$(5b_e'^2 + 13g_e'^2) = S_{\Delta\nu} (1 + \rho_{\Delta\nu}) 29.6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^4/\text{г}.$$

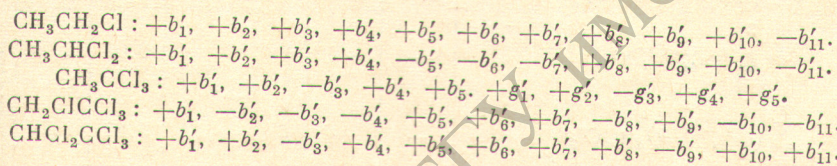
Выражения для компонент тензора производных поляризуемости по нормальным координатам $d\alpha_{uv}/dQ_e$ для рассматриваемых хлорэтанов в 1-м приближении валентно-оптической теории получены на основе общих формул для $d\alpha_{uv}/dQ_e$, выведенных в работе [5]. Обозначения естественных координат на примере молекулы асим-тетрахлорэтана указаны на рисунке. Необходимые для расчета нормированные коэффициенты формы нормальных колебаний получены на ЭВМ при решении механической задачи [6].

На основании экспериментальных данных по абсолютным интенсивностям и деполаризациям линий в СКР рассматриваемых хлорэтаноов были определены экспериментальные значения следа b'_e и анизотропии g'_e тензора производной поляризуемости по нормальным координатам. Используя эти значения следа b'_e , для всех линий СКР типов симметрии A' (моно-, 1,1- ди-, а-тетра- и пента-хлорэтаноа) и A_1 (1,1,1-трихлорэтаноа), а также анизотропии g'_e для всех линий СКР типа симметрии A_1 (1,1,1-трихлорэтаноа) по программе, описанной в [7], были вычислены производные



Естественные колебательные координаты асим-тетрахлорэтаноа.

следа и анизотропии тензора поляризуемости по координатам симметрии: db/dS_k^x ($x=A', A''$) и dg/dS_k^x ($x=A_1$) (параметры определялись с точностью до сотых \AA^2). Были выбраны варианты, соответствующие следующим комбинациям знаков b'_e и g'_e :



Расчет ЭОП типа $(d\alpha_{11}/dS_k) - (d\alpha_{12, 13}/dS_k)$ для хлорэтаноов производился на ЭВМ по программе, описанной в [7] (параметры определялись с точностью до десятых \AA^2).

Некоторые из полученных ЭОП приведены в табл. 1.

Анализ полученной системы ЭОП хлорэтаноов и сравнение ее с ЭОП метилхлороформа [4] и этаноа [8] позволяет сделать следующие выводы об особенностях электрооптики хлорэтаноов.

1. Значения следа тензора производной поляризуемости связи С—С по изменению ее длины $\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{ci}^{C-C}/\partial Q_c)$ в хлорэтаноах изменяются в небольших пределах по сравнению с этаноом ($\sim 2\div 9\%$) при переходе от этаноа к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ значение следа $\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{ci}^{C-C}/\partial Q_c)$ возрастает, при дальнейшем хлорировании значение следа монотонно уменьшается. При этом изменение следа $\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{ci}^{C-C}/\partial Q_c)$ происходит симбатно с изменением жесткости связи С—С в этих молекулах.¹ Анизотропия тензора производной поляризуемости связи С—С по изменению ее длины в хлорэтаноах изменяется более заметно по сравнению с этаноом (уменьшается на 28—35%).

Таким образом, эллипсоид производной поляризуемости связи С—С по изменению ее длины в хлорэтаноах становится менее вытянутым по сравнению с этаноом.

2. В молекулах моно- и 1,1-дихлорэтаноа в метильной группе для связи С—Н, лежащей в плоскости симметрии ($n=1$), и связей С—Н, на-

¹ Жесткость связи характеризуется значением силовой постоянной.

Таблица 1
Электрооптические параметры хлорэтанов (в Å²)

Электрооптические параметры	Монохлорэтан	1,1-Дихлорэтан	1,1,1-Трихлорэтан	Асимтетрахлор	Пентахлорэтан	Этан, CHCl ₃
$\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{ci}^{C-C} / \partial Q_c)$	3.25	3.23	3.12	3.09	2.99	2.97
$(\partial\alpha_{c1} / \partial Q_c) - (\partial\alpha_{c2}, c3 / \partial Q_c)$	1.81	2.00	2.00	2.00	2.00	2.78
$\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{1i}^{C-H} / \partial q_1)$	4.20	4.07	—	4.83	5.61	—
$(\partial\alpha_{11} / \partial q_1) - (\partial\alpha_{12} / \partial q_1)(CH_2Cl, CHCl_2)$	3.37	3.56	—	3.39	3.40	—
$(\partial\alpha_{11} / \partial q_1) - (\partial\alpha_{13} / \partial q_1)$	1.75	1.79	—	2.00	1.89	—
$\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{ni}^{C-H} / \partial q_n) (n=1)$	3.56	3.58	} 3.52	—	—	3.40
$(\partial\alpha_{ni} / \partial q_n) (n=2)$	4.61	4.58				
$(\partial\alpha_{m1} / \partial q_n) - (\partial\alpha_{m2} / \partial q_n)(CH_3) (n=1, 2)$	3.09	2.96	} 2.90	—	—	2.04
$(\partial\alpha_{m1} / \partial q_n) - (\partial\alpha_{m3} / \partial q_n)$	1.89	2.35				
$\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{ai}^{C-Cl} / \partial Q_a)$	5.03	6.02	—	5.65	6.11	—
$(\partial\alpha_{a1} / \partial Q_a) - (\partial\alpha_{a2} / \partial Q_a)(CH_2Cl, CHCl_2)$	3.07	2.96	—	2.80	3.00	—
$(\partial\alpha_{a1} / \partial Q_a) - (\partial\alpha_{a3} / \partial Q_a)$	2.95	2.51	—	2.46	1.90	—
$\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{bi}^{C-Cl} / \partial Q_b)$	—	—	} 8.88	} 9.05	} 12.70	} 6.28
$\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{di}^{C-Cl} / \partial Q_d)(CCl_3)$	—	—				
$(\partial\alpha_{m1} / \partial Q_m) - (\partial\alpha_{m2} / \partial Q_m) (m=b, d)$	—	—	5.95	5.84	4.97	4.00
$(\partial\alpha_{m1} / \partial Q_m) - (\partial\alpha_{m3} / \partial Q_m)$	—	—	2.86	2.80	2.74	2.86

Примечание. q — изменение длин связей C—H; Q_a, Q_b, Q_d — изменение длин связей C—Cl.

ходящихся вне этой плоскости ($n=2$), след тензора производной поляризуемости по изменению их длин $\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{ni}^{C-H} / \partial q_n)$ имеет различное значение, что указывает на то, что эти связи неэквивалентны. Кроме того, эллипсоиды производных поляризуемости связей C—H не являются эллипсоидами вращения, т. е. связи C—H не обладают аксиальной симметрией (табл. 1).

В указанных молекулах в группах CH₂Cl и CHCl₂ след тензора производной поляризуемости связи C—H по изменению ее длины $\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{1i}^{C-H} / \partial q_1)$ вследствие влияния соседних связей C—Cl увеличивается по сравнению с этаном в среднем на 20%, что согласуется с некоторым увеличением жесткости связи C—H в этих молекулах по сравнению с этаном. При переходе от CH₂ClCH₃ к CH₂ClCCl₃ и от CHCl₂CH₃ к CHCl₂CCl₃ вследствие влияния группы CCl₃ след тензора производной поляризуемости связи C—H $\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{1i}^{C-H} / \partial q_1)$ также несколько увеличивается.

3. В молекулах асим-тетра- и пентахлорэтана в группах CCl₃ для связи C—Cl, лежащей в плоскости симметрии ($m=b$), и связей C—Cl, находящихся вне этой плоскости ($m=d$), след тензора производной поля-

ризуемости по изменению их длин имеет различное значение, что указывает на неэквивалентность этих связей. Кроме того, в хлорэтанах, так же как в хлороформе [4], эллипсоиды производных поляризуемости связей C—Cl не являются эллипсоидами вращения, т. е. связи не обладают аксиальной симметрией.

В молекулах CH_3CCl_3 , CH_2CCl_3 и $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ в группе CCl_3 след тензора производных поляризуемости связи C—Cl по изменению ее длины $\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{mi}^{\text{C-Cl}}/\partial Q_m)$ и анизотропия тензора производной поляризуемости $(\partial\alpha_{m1}/\partial Q_m) - (\partial\alpha_{m2}/\partial Q_m)$ увеличивается по сравнению с хлороформом в среднем на 40%.

При переходе от моно- к асим-тетрахлорэтано и от 1,1-ди- к пентахлорэтано в группах CH_2Cl и CHCl_2 вследствие влияния группы CCl_3 след тензора производной поляризуемости связи C—Cl по изменению ее длины $\sum_{i=1}^3 (\partial\alpha_{mi}^{\text{C-Cl}}/\partial Q_m)$ закономерно растет, анизотропия при этом изменяется в небольших пределах. Имеется симбатность между увеличением жесткости связи C—Cl и увеличением следа тензора производной поляризуемости связи C—Cl по изменению ее длины в ряду хлорэтано.

4. ЭОП, характеризующие зависимость поляризуемости связей C—C, C—H и C—Cl от изменения угловых координат, зависят от специфики галоидозамещения.

Таблица 2

Абсолютные интенсивности и деполаризации линий СКР молекулы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

№ колебания	Тип симметрии	Форма колебаний	ν эксперим., СКР (жидкость), см ⁻¹	(5b _e ' ² + 13c' ²) (в ед. 10 ⁻⁸ см ⁴ /г)		Степень деполаризации		
				расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	
12	A''	q _{CH₂} ⁻ (C—H)	~3020	35.62	146.38	147.00	0.86	0.86
2	A'	q _{CH₃} ⁻ (C—H)	* 2983	41.47			0.86	
13	A''	q _{CH₃} (C—H)		69.29			0.86	
1	A'	q _{CH₂} ⁺ (C—H)	2966	202.08	208.47	0.30	0.29	
3	A'	q _{CH₃} ⁺ (C—H)	2933	198.65	201.55	0.16	0.16	
4	A'	α _{CH₃} ⁻ (HCH)	* 1452	6.64	18.25	15.57	0.52	0.80
5	A'	α _{CH₂} (HCH)		6.30			0.75	
14	A''	α _{CH₃} (HCH)		5.33			0.86	
7	A'	δ(HCCl)	1280	3.75	1.95	0.47	0.40	
15	A''	β _{CH₂} (CCH)	1244	4.94	3.96	0.86	0.86	
8	A'	Q _c (C—C)	1072	4.90	4.97	0.32	0.70	
16	A''	δ(HCCl)	(~985)**	0.26	0	0.86	—	
9	A'	β _{CH₃} ⁻ (CCH)	970	5.32	4.88	0.62	0.74	
17	A''	β _{CH₃} (CCH)	(~783)**	0.13	0	0.86	—	
10	A'	Q(C—Cl)	658	22.31	23.38	0.24	0.26	
11	A'	γ(CCCl)	335	3.30	2.07	0.57	0.42	
6	A'	α _{CH₃} ⁺ (HCH)	1380	1.30	1.27	0.86	0.86	

* Для перекрывающихся линий ν_{вмч.}: ν₂ = 2968 см⁻¹, ν₁₃ = 2965 см⁻¹, ν₄ = 1451 см⁻¹, ν₅ = 1449 см⁻¹, ν₁₄ = 1449 см⁻¹.
 ** Линии 985 и 783 см⁻¹ в СКР не наблюдаются.

Таблица 3
 Абсолютные интенсивности и деполаризации линий СКР молекулы CH_3CHCl_2

№ колебания	Симметрия	Форма колебания	ν эксперим., СКР (жидкость), см^{-1}	$(5b_e'^2 + 13g_e'^2) \times 10^{-8} \text{ см}^4/\text{г}$		Степень деполаризации	
				расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
1	A'	$q_{\text{CHCl}_2}(\text{C-H})$	3007	106.85	270.14	0.40	0.40
12	A''	$q_{\text{CH}_3}(\text{C-H})$	2989	72.67		0.86	
2	A'	$q_{\text{CH}_3}^-(\text{C-H})$		2934	88.90	0.72	0.70
3	A'	$q_{\text{CH}_3}^+(\text{C-H})$	165.20		163.13	0.12	
4	A'	$\alpha_{\text{CH}_3}^-(\text{HCH})$	1440	5.59	15.69	0.69	0.78
13	A''	$\alpha^+(\text{HCH})$		6.76		12.35	
5	A'	$\alpha^+(\text{HCH})$	1380	3.02	1.98	0.61	0.52
6	A'	$\delta(\text{HCCl})$	1276	4.68	5.59	0.50	0.56
14	A''	$\delta(\text{HCCl})$	1224	2.60	2.09	0.86	0.86
7	A'	$Q_e(\text{C-C})$	1088	3.20	2.63	0.60	0.56
15	A''	$\beta(\text{CCH})$	1056	2.60	2.81	0.86	0.86
8	A'	$\beta(\text{CCH})$	980	4.04	4.58	0.71	0.78
16	A''	$Q(\text{C-Cl})$	690	14.56	13.82	0.86	0.86
9	A'	$Q(\text{C-Cl})$	643	20.35	21.15	0.13	0.16
10	A'	$\gamma(\text{CCCl})$	405	4.00	3.88	0.29	0.17
17	A''	$\gamma(\text{CCCl})$	316	3.25	1.93	0.86	0.86
11	A'	$\gamma(\text{ClCC})$	274	3.56	4.08	0.59	0.64

* Для перекрывающихся $\nu_{\text{выч.}}$: $\nu_2 = 2964 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 2911 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 1447 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{13} = 1448 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 4
 Абсолютные интенсивности и деполаризации линий СКР молекул CH_3CCl_3 и CD_3CCl_3

№ колебания	Симметрия	Форма колебания	ν эксперим., см^{-1}	CH_3CCl_3				CD_3CCl_3				
				$(5b_e'^2 + 13g_e'^2) \times 10^8 \text{ см}^4/\text{г}$		степень деполаризации ρ		ν эксперим., см^{-1}	$(5b_e'^2 + 13g_e'^2) \times 10^8 \text{ см}^4/\text{г}$		степень деполаризации ρ	
				расчет	эксперимент	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
7	E	$q(\text{C-H})$	3013	166.30	178.17	0.86	0.80	2256	99.83	105.91	0.86	0.86
1	A_1	$q(\text{C-H})$	2951	135.87	133.63	0.08	0.08	2132	72.18	74.89	0.10	0.10
8	E	$\alpha(\text{HCH})$	1444	24.20	24.22	0.86	0.86	1043	14.11	6.61	0.86	0.86
2	A_1	$\alpha(\text{HCH})$	1378	1.04	1.62	0.44	0.37	1137	3.22	0.50	0.80	0.68
9	E	$\beta(\text{CCH})$	1081	7.68	8.26	0.86	0.86	916	15.14	14.32	0.86	0.86
3	A_1	$Q_e(\text{C-C})$	1067	9.33	9.56	0.71	0.70	974	4.68	4.88	0.52	0.50
10	E	$Q(\text{C-Cl})$	726	36.17	31.93	0.86	0.86	657	23.66	23.67	0.86	0.86
4	A_1	$Q(\text{C-Cl})$	525	24.23	23.44	0.07	0.07	503	24.37	26.13	0.08	0.09
5	A_1	$\gamma(\text{ClCCl})$	339	6.76	12.02	0.43	0.55	335	5.66	5.39	0.48	0.40
11	E	$\gamma(\text{CCCl})$		12.77				6.01	0.86	0.86	315	5.79
12	E	$\gamma(\text{ClCCl})$	236	6.65	6.61	0.86	0.86	231	5.36	6.06	0.86	0.86

* Для перекрывающихся линий $\nu_{\text{выч.}}$: $\nu_8 = 316 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{11} = 341 \text{ см}^{-1}$.

На основе полученной системы ЭОП для всех линий СКР рассматриваемых хлорэтанов произведен расчет абсолютных интенсивностей и деполаризаций (табл. 2—6). Как видно из табл. 2—6, для большинства линий наблюдается удовлетворительное согласие между вычисленными и наблюдаемыми интенсивностями и деполаризациями. Использование других вариантов ЭОП приводит к худшему согласию для интенсивностей и деполаризаций.

Выполненные расчеты позволили объяснить особенности распределения интенсивностей линий в СКР хлорэтанов, в частности для перекры-

Таблица 5

Абсолютные интенсивности и деполаризация линий СКР молекул $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$ и $\text{CD}_2\text{ClCCl}_3$

№ колебания	Симметрия	Форма колебания	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$				$\text{CCl}_3\text{CD}_2\text{Cl}$					
			ν эксперим., см^{-1}	$(5b_e'^2 + 13g_e'^2)$ (в ед. $10^8 \text{ см}^4/\text{г}$)		степень деполаризации ρ		ν эксперим., см^{-1}	$(5b_e'^2 + 13g_e'^2)$ (в ед. $10^{-8} \text{ см}^4/\text{г}$)		степень деполаризации ρ	
				расчет	эксперимент	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
12	A''	q (C—H)	3016	103.74	113.40	0.86	0.86	2266	47.81	51.37	0.86	0.86
1	A'	q (C—H)	2961	165.77	163.70	0.14	0.14	2218, 2154	85.44	83.98	0.18	0.19
2	A'	α (HCH)	1420	12.15	13.60	0.81	0.81	1105	2.37	2.36	0.61	0.56
3	A'	δ (HCCl)	1280	4.18	4.40	0.65	0.61	960	6.70	6.00	0.81	0.86
13	A''	β (CCH)	1200	5.68	6.50	0.86	0.86	935	4.50	5.29	0.86	0.86
4	A'	Q _c (C—C)	1056	4.87	4.82	0.42	0.44	1036	8.03	8.98	0.52	0.51
14	A''	β, δ	958	3.20	2.31	0.86	0.86	660	4.94	8.42	0.86	0.86
5	A'	Q (C—Cl)	815	34.50	40.20	0.53	0.59	787	24.40	22.30	0.64	0.66
6	A'	Q (C—Cl)	746	4.70	3.50	0.35	0.27	685	2.85	2.98	0.26	0.27
15	A''	Q (C—Cl)	720	14.56	13.27	0.86	0.86	728	13.01	10.90	0.86	0.86
7	A'	Q (C—Cl)	549	20.30	21.80	0.15	0.14	529	18.58	20.26	0.16	0.16
8	A'	γ ⁺ (CCCl)	380	16.15	15.15	0.28	0.21	379	15.18	13.96	0.28	0.20
9	A'	γ ⁻ (CCCl)	334	4.15	3.94	0.84						
16	A''	γ (CCCl)	306	4.46	4.62	0.86	0.85	305	4.11 } 9.31 5.20 }	7.87	0.84 } 0.86 }	0.86 }
10	A'	γ (CCCl)	240	3.35	5.59	0.76	0.78	240	3.95	5.20	5.24	0.78 } 0.86 }
17	A''	γ (CCCl)		1.60		0.86			1.25			
11	A'	γ (CCCl)	157	0.43	0.71	0.63	0.71	152	0.62	0.71	0.68	0.71

Примечание. Для перекрывающихся линий ν_{внч.}: ν₁₀ = 227 см^{-1} , ν₁₇ = 231 см^{-1} ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$), ν₉ = 309 см^{-1} , ν₁₆ = 302 см^{-1} , ν₁₀ = 227 см^{-1} , ν₁₇ = 223 см^{-1} ($\text{CCl}_3\text{CD}_2\text{Cl}$).

Таблица 6

Абсолютные интенсивности и деполаризация линий СКР молекул $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ и $\text{CDCl}_2\text{CCl}_3$

№ колебания	Симметрия	Форма колебания	$\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$				$\text{CDCl}_2\text{CCl}_3$					
			ν эксперим. (жидкость), см^{-1}	$(5b_e'^2 + 13g_e'^2)$ (в ед. $10^{-8} \text{ см}^4/\text{г}$)		степень деполаризации ρ		ν эксперим., см^{-1}	$(5b_e'^2 + 13g_e'^2)$ (в ед. $10^{-8} \text{ см}^4/\text{г}$)		степень деполаризации ρ	
				расчет	эксперимент	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
1	A'	q (C—H)	2985	193.41	203.41	0.35	0.37	2230	92.03	85.03	0.37	0.35
2	A'	δ (HCCl)	1252	7.75	7.01	0.63	0.68	1053	11.46	12.68	0.42	0.36
12	A''	δ (HCCl)	1208	13.26	12.44	0.86	0.80	927	13.26	19.27	0.86	0.86
3	A'	Q _c (C—C)	1022	8.97	8.38	0.37	0.36	948	4.97	7.67	0.61	0.76
13	A''	Q (C—Cl)	836	31.20	73.20	0.86	0.86	808	18.72	25.72	0.86	0.86
4	A'	Q (C—Cl)	820	26.68				781	16.18	18.41	0.47	0.60
14	A''	Q (C—Cl)	774	3.64	2.76	0.86	0.86	756	9.10	6.84	0.86	0.86
5	A'	Q (C—Cl)	725	7.01	5.92	0.14	0.15	708	7.25	9.47	0.30	0.13
6	A'	Q (C—Cl)	582	17.54	18.44	0.20	0.20	569	20.07	19.00	0.21	0.22
7	A'	γ (ClCCl)	405	29.25	33.89	0.17	0.17	406	29.58	32.62	0.15	0.19
8	A'	γ (ClCCl)	328	6.90	16.49	0.83	0.82	328	6.23	11.69	16.13	0.83 } 0.86 }
15	A''	γ (CCCl)		5.50					0.86			
9	A'	γ (ClCCl)	278	1.69	2.07	0.74	0.76	279	1.69	1.96	0.74	0.74
16	A''	γ (ClCCl)	238	0.78	7.87	0.86	0.86	238	0.91	7.76	0.86 } 0.76 }	
10	A'	γ (CCCl)	225	5.98				4.15	5.06			
11	A'	γ (CCCl)	175	1.87	2.08	0.82	0.85	175	1.60	2.13	0.82	0.85
17	A''	γ (CCCl)	165	0.39	0.59	0.86	0.86	165	0.26	0.59	0.86	0.76

Примечание. Для перекрывающихся линий ν_{внч.}: ν₈ = 337 см^{-1} , ν₁₅ = 333 см^{-1} .

вающихся линий позволили выяснить вклад различных факторов и интенсивность различных линий.

Анализ полученных результатов по расчетам интенсивностей линий СКР хлорэтаноов позволяет сделать следующие выводы.

1. В хлорэтаноах линии СКР, соответствующие колебанию связи С—С, нехарактеристичны по частоте, форме, интенсивности и степени деполяризации.

2. В хлорэтаноах при последовательном хлорировании интенсивности и степени деполяризации линий СКР, связанных с близкими по форме колебаниями связей С—Н и С—Сl, изменяются. Так, интенсивность линий, соответствующих симметричным валентным колебаниям связей С—Н в группе CH_3 , при последовательном хлорировании (моно-, ди-, три-) уменьшается. Интенсивность линий, соответствующих антисимметричным колебаниям связей С—Н в группе CH_3 , увеличивается при увеличении числа атомов хлора. Интенсивность линии, соответствующей валентному колебанию связи С—Сl группы CH_2Cl при переходе от моно- (ν_{10}) к тетрахлорэтаноу (ν_6) и группы CHCl_2 при переходе от 1,1-ди- (ν_9) к пентахлорэтаноу (ν_5), уменьшается.

Литература

- [1] G. Allen, H. I. Bernstein. *Canad. J. Chem.*, **32**, 1124, 1954.
- [2] R. Hornischer, H. Moser. *Spectr. Acta*, **28A**, 81, 1972.
- [3] J. C. Evans, H. I. Bernstein. *Canad. J. Chem.*, **33**, 1746, 1955.
- [4] Н. И. Прокофьева, Л. М. Свердлов, М. М. Сущинский. *Опт. и спектр.*, **17**, 374, 1964.
- [5] Л. М. Свердлов. *Опт. и спектр.*, **14**, 731, 1963.
- [6] Л. Е. Пылаева, Ю. В. Ключковский, Л. М. Свердлов. *Изв. вузов, физика*, № 6, 128, 1968; № 8, 111, 1968.
- [7] Л. Е. Пылаева, Л. М. Свердлов. *ЖФХ*, **48**, 2894, 1974.
- [8] Н. И. Прокофьева, Л. М. Свердлов. *Опт. и спектр.*, **16**, 370, 1964.

Поступило в Редакцию 14 марта 1975 г.