

М. И. ДАХИС, В. Г. ДАШЕВСКИЙ

АТОМ-АТОМНЫЙ ПОДХОД В ПРИМЕНЕНИИ К РАСЧЕТУ ЧАСТОТЫ ТОРСИОННОГО КОЛЕБАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 16 VI 1971)

Существующие в настоящее время методы расчета внутримолекулярных колебаний предполагают наличие большого числа эмпирических параметров. Многие из них (недиагональные члены матрицы силовых постоянных) не имеют ясного физического смысла и зачастую полагаются равными нулю без достаточных на то оснований. Такой способ действия в силу определенного произвола в выборе силового поля не отражает конформационных изменений в молекуле (деформации валентных углов, повороты вокруг одинарных связей).

В ряде работ Лифсона с сотрудниками (^{1, 2}) было предложено применение атом-атомного подхода к расчету колебательных спектров молекул. В качестве варьируемых параметров силового поля у этих авторов фигурировали: 1) константы силового поля Юри-Брэдли; 2) константы невалентных взаимодействий; 3) величины фиктивных зарядов на атомах; 4) барьеры внутреннего вращения и 5) в случае плоских узлов константы упругости для выхода связи из плоскости узла. Полученные константы удовлетворительно описывают конформации, колебательные спектры и термохимические свойства циклических ненапряженных алканов, а также некоторых соединений с пептидной связью.

В данной работе рассматривается возможность применения более простой схемы для описания низкочастотного торсионного колебания τ в молекулах этана и его различных дейтеро- и галоидзамещенных. Потенциальная энергия молекулы записывалась в аддитивном приближении

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\text{по всем}} K_i (q_i - q_i^{(0)})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\text{по всем}} C_i (\alpha_i - \alpha_0)^2 + \sum_{i, j \neq i} f(r_{ij}) + \frac{U_0}{2} (1 + \cos 3\varphi), \quad (1)$$

где q_i и $q_i^{(0)}$ — соответственно длина и равновесная длина i -й связи, α_i — величина i -го угла, α_0 — величина тетраэдрического угла ($109,47^\circ$), φ — угол поворота вокруг связи СС (скрещенные конформации соответствуют углам $\varphi = 60^\circ, 180^\circ$ и 300°), r_{ij} — расстояние между i -м и j -м валентно не связанными атомами, K_i — упругая постоянная i -й связи, C_i — упругая постоянная i -го угла, U_0 — торсионный барьер, взятый при расчете равным 3 ккал/моль, $f(r_{ij})$ — потенциал взаимодействия между i -м и j -м атомами. Для последнего принималась форма 6-ехр:

$$f(r_{ij}) = -M_{ij}/r_{ij}^6 + N_{ij} \exp(-q_{ij}r_{ij}). \quad (2)$$

Необходимые константы M , N и q приведены в (³).

$$F_{ik} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k} \Big|_{x_i^{(0)}, x_k^{(0)}},$$

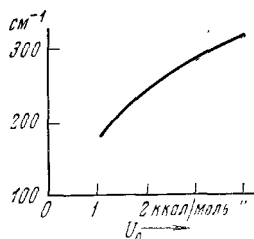
где x_i и x_k — естественные независимые координаты молекулы, а $x_i^{(0)}$ и $x_k^{(0)}$ — их равновесные значения, проводилось численным дифференцированием методом конечных разностей, что для приращений $\sim 0,001$ дает вполне точные значения производных. Восемнадцать частот и форм нормальных колебаний находились из решения соответствующего векового уравнения

$$\text{Det} (GF - \lambda E) = 0, \quad (3)$$

где G — матрица кинематических коэффициентов, F — матрица силовых коэффициентов, E — единичная матрица.

Было показано, что даже сравнительно большие вариации K_i и C_i мало влияют на величину τ , что свидетельствует о высокой характеристичности этого колебания. Это видно и из анализа его формы. Изменения длин связей на $0,01-0,03$ Å также мало влияют на величину τ . Поэтому для простоты расчетной схемы все константы K_i и длины связей брались постоянными для всех молекул, а константы C_i одинаковыми для всех углов и рав-

Рис. 1. Зависимость частоты торсионного колебания τ от величины постоянной U_0 в молекуле C_2H_6



ными $55 \text{ ккал} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{рад}^{-2}$.

Связь	C—C	C—H	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
$K_i, \text{ккал} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{Å}^{-2}$	400	660	850	500	400	340
$q_i^{(0)}, \text{Å}$	1,53	1,09	1,34	1,74	1,92	2,12

На примере молекулы этана было показано, что на величину τ почти не влияют отклонения α_i от значения α_0 на $2-3^\circ$, и поэтому для упрощения схемы все валентные углы в этане и его замещенных были взяты равными $109,47^\circ$.

Возможно, учет кулоновских взаимодействий в молекулах, содержащих полярные группы, был бы полезен, однако в этом расчете им пренебрегали.

Расчет был проведен для 26 различных молекул, представляющих почти все химические и структурные классы, а также возможные классы симметрии молекул типа $X_1X_2X_3C-SY_1Y_2Y_3$. Результаты расчета, экспе-

Таблица 1

Молекула	$\tau, \text{см}^{-1}$	$\tau_{\text{эксп}}$	Источ-ник	Молекула	$\tau, \text{см}^{-1}$	$\tau_{\text{эксп}}$	Источ-ник
C_2H_6	280,2	(278,4)*	(5)	CF_3-CH_2J	101	86	(8)
C_2D_6	200,6	(200)*	(5)	CH_3-CHF_2	210,5	225	(9)
CH_3-CD_3	243,6	(246)*	(5)	CH_3-CF_3	211,7	225	(9)
CH_3-CH_2Cl	258,9	250,5	(6)	CH_2Cl-CH_2Cl	116,8	122	(9)
CH_3-CD_2Cl	253,6	247,7	(6)	CH_2Br-CH_2Br	98,8	118	(9)
CD_3-CH_2Cl	192,6	188,9	(6)	$CHBr_2-CHBr_2$	39,7	56	(5)
CD_3-CD_2Cl	188,3	184,2	(6)	CH_3-CF_2Cl	232,2	246	(10)
CH_3-CH_2F	236,9	—	—	CF_3-CHF_2	70,0	74,2	(10)
CH_3-CH_2Br	241,5	243	(7)	CF_3-CF_2Cl	66,9	69,5	(10)
CH_3-CH_2J	246,1	228	(7)	CF_2Cl-CF_2Cl	66,0	67,0	(10)
CF_3-CH_2F	106,8	112	(8)	C_2F_6	49,2	—	—
CF_3-CH_2Cl	100,4	103	(8)	C_2Cl_6	80,6	62**	(11)
CF_3-CH_2Br	89,3	92	(8)	C_2Br_6	68,4	63; 65**	(11, 12)

* Экспериментальные значения, полученные косвенным путем.

** Получены расчетом.

риментальные данные, а также результаты расчетов других авторов приведены в табл. 1. Как видно, согласие расчетов с экспериментом вполне удовлетворительное. Некоторое расхождение с экспериментом связано, по-видимому, как с упрощенностью расчетной схемы, так и с определенной погрешностью эксперимента и последующего отнесения полосы, обусловленного сложностью и ограниченностью спектра в дальней области, существованием различных поворотных изомеров, низкой интенсивностью и плохой разрешенностью низкочастотных линий.

Кроме того, для некоторых соединений $\tau_{\text{расч}}$ даны для жидкостей или кристаллов, а не для газа, что во многих случаях и служит причиной расхождений. Например, в молекуле $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ значение τ в газе 118 см^{-1} , а в жидкости 127 см^{-1} . Тorsионная частота τ оказалась чувствительной к величине постоянной U_0 (рис. 1), что оправдывает методику определения высоты барьера из колебательных спектров в далекой и.-к. области.

Авторы благодарны Д. С. Быстрову (НИФИ ЛГУ) за предоставление программ по расчету матрицы G и решению прямой колебательной задачи, а также А. И. Китайгородскому и В. Т. Александяну за постоянный интерес к работе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Lifson, A. Warshell, J. Chem. Phys., 49, 5116 (1968). ² A. Warshell, M. Levitt, S. Lifson, J. Mol. Spectry, 33, 84 (1970). ³ В. Г. Дашевский, ЖСХ, 11, 912 (1970). ⁴ R. A. Scott, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 42, 2209 (1965). ⁵ А. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970. ⁶ W. G. Fately, F. E. Kiviat, Foil A. Miller, Spectr. acta, 26A, 315 (1970). ⁷ N. J. McDevitt, Adele L. Rozek et al., J. Chem. Phys., 42, 1173 (1965). ⁸ D. F. Harnish, R. P. Hirschmann, Appl. Spectroscopy, 24, 28 (1970). ⁹ W. G. Fately, F. A. Miller, Spectr. acta, 17, 857 (1961). ¹⁰ F. B. Brown et al., J. Mol. Spectry, 24, 163 (1967). ¹¹ R. A. Carney et al., J. Mol. Spectry, 7, 209 (1961). ¹² R. D. McLachlan, V. B. Carter, Spectr. acta, 26A, 2247 (1970).