

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТРЕТ.-БУТИЛАЦЕТИЛЕНА

В. Е. Борисенко и Г. Н. Волохина

Измерены частоты и интегральные интенсивности полос поглощения валентных колебаний $\nu_{\text{C-H}}$ и $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ трет.-бутилацетилена в четыреххлористом углероде, ацетонитриле, метилэтилкетоне, диоксане. По измеренным интегральным интенсивностям в нулевом приближении валентнооптической схемы рассчитаны производные дипольных моментов по соответствующим межъядерным расстояниям $d\mu/dr_{\text{C-H}}$ и $d\mu/dr_{\text{C}\equiv\text{C}}$. На основании сделанных расчетов объяснены изменения в интенсивностях полос поглощения $\nu_{\text{C-H}}$ и $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ при образовании трет.-бутилацетиленом водородной связи с различными растворителями.

Измерены частоты и интегральные интенсивности полос поглощения колебаний $\nu_{\text{C-H}}$ и $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ молекулы трет.-бутилацетилена в четыреххлористом углероде, ацетонитриле, метилэтилкетоне, диоксане (табл. 1). Измерения проводились на ИК-спектрометре с дифракционной решеткой 200 штр./мм [1] при концентрациях 0.01—1.0 моль/л. При больших концентрациях объем, занимаемый в основной кювете трет.-бутилацетиленом, в кювете сравнения компенсировался четыреххлористым углеродом. Исследование концентрационной зависимости интегральной интенсивности полосы поглощения $\nu_{\text{C-H}}$ в четыреххлористом углероде показывает, что при данных

Таблица 1

Частоты ν (см^{-1}), интегральные интенсивности $A^* = A_{\text{эксп.}} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}$ [3] (в ед. $10^8 \text{ см}^2/\text{молек. сек.}$) полос поглощения и нормированные формы нормальных колебаний Q_1 и Q_2 молекулы трет.-бутилацетилена в различных растворителях

Растворители	Нормальные колебания	ν	Коэффициенты нормированной формы нормальных колебаний			A^*
			q_1	q_2	q_3	
1. Четыреххлористый углерод	} Q_1	3313	} -1.030	0.125	-0.021	26.8
2. Ацетонитрил		3288				37.5
3. Метилэтилкетон		3273				41.4
4. Диоксан		3265				42.8
1. Четыреххлористый углерод	} Q_2	2106	} -0.130	-0.382	0.256	2.59
2. Ацетонитрил		2102				1.70
3. Метилэтилкетон		2104				1.35
4. Диоксан		2102				1.28

Примечание. В таблице указана частота наиболее интенсивного максимума в области полосы поглощения $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$.

концентрациях трет.-бутилацетилен самоассоциация практически отсутствует. Отнесение частот полос поглощения в спектре трет.-бутилацетилена можно найти в работе [2].

При образовании водородной связи (Н-связь) интегральная интенсивность полосы поглощения $\nu_{\text{C-H}}$ возрастает, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ — уменьшается (рис. 1, 2, табл. 1). При растворении трет.-бутилацетилена в метилэтилкетоне на полосе поглощения $\nu_{\text{C-H}}$ (концентрация 0.1 моль/л), кроме полосы комплекса наблюдается и полоса мономера. Рассчитанная нами константа равновесия мономер—димер для этого случая равна 0.23 л/моль. Спектр полосы поглощения $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ получен при концентрации трет.-бутилацетилена в метилэтилкетоне 1 моль/л. Интегральные интенсивности полос поглощения комплексов трет.-бутилацетилен—метилэтилкетон, приведенные в табл. 1, получены с учетом доли ассоциированных молекул. Полоса поглощения трет.-бутилацетилена в области $\nu=2100 \text{ см}^{-1}$ тройная. Интен-

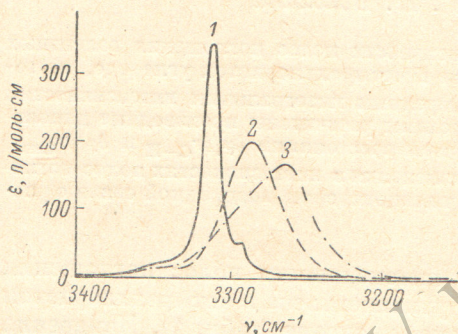


Рис. 1. Спектр полосы поглощения колебания $\nu_{\text{C-H}}$ трет.-бутилацетилена.

1 — в четыреххлористом углероде, 2 — в ацетонитриле, 3 — в диоксане.

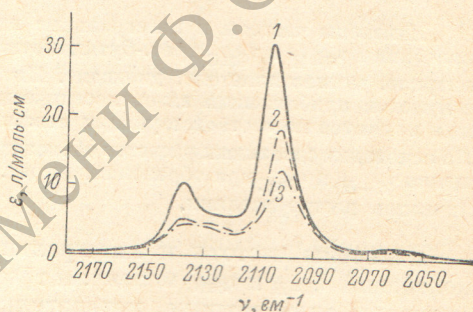


Рис. 2. Спектр полосы поглощения колебания $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ трет.-бутилацетилена.

1 — в четыреххлористом углероде, 2 — в ацетонитриле, 3 — в диоксане.

сивность двух полос с частотами $\nu=2106$ и $\nu=2137 \text{ см}^{-1}$ в четыреххлористом углероде при образовании трет.-бутилацетиленом Н-связи уменьшается закономерно и одновременно в ряду растворителей: ацетонитрил, метилэтилкетон, диоксан. Можно полагать, что полоса $\nu=2137 \text{ см}^{-1}$ является комбинационной, усиленной резонансом Ферми. В расчетах электрооптических параметров нами использовалась суммарная интенсивность всех полос в области 2100 см^{-1} , так как интенсивность полосы $\nu=2128 \text{ см}^{-1}$ весьма мала и практически не повлияет на результаты расчетов.

Точность определения положения максимума полос поглощения в области 3300 см^{-1} — $\pm 2 \text{ см}^{-1}$, в области 2100 см^{-1} — $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, интегральной интенсивности — $\pm 5-7\%$.

С помощью нормированной формы колебаний (табл. 2), рассчитанной по данным работы [2], вычислены электрооптические параметры $\partial\mu/\partial r_{\text{C-H}}$ и $\partial\mu/\partial r_{\text{C}\equiv\text{C}}$, характеризующие в нулевом приближении значения производных дипольных моментов по соответствующим межъядерным расстояниям. При этом считалось, что форма нормального колебания в нейтральном и активных растворителях практически неизменна.

Поскольку колебания симметрии A трет.-бутилацетилена, за исключением колебания $\nu_{\text{C-H}}$, малохарактеристичны и решение любой комбинации выражений производных $\partial\mu/\partial Q_i$ (по нормальной координате) через $\partial\mu/\partial r_i$ (производные по межъядерным расстояниям) даст значительную ошибку в определении параметров $\partial\mu/\partial r_{\text{C-H}}$ и $\partial\mu/\partial r_{\text{C}\equiv\text{C}}$, расчет был произведен следующим образом.

Параметр $\partial\mu/\partial r_{\text{C-D}} = 0.72 D/\text{\AA}$ рассчитан нами с привлечением интегральной интенсивности колебания $\nu_{\text{C-D}}$ трет.-бутилацетилена, дейтерированного

по ацетиленовой группе [2]. Величина этого параметра, рассчитанная авторами [2], без учета эффекта внутреннего поля световой волны [3] для раствора трет.-бутилацетилена в четыреххлористом углероде равна $1D/\text{\AA}$.

Так как группа C—C достаточно удалена от активной в H-связи группы C—H, разумным будет предположение, что изменение параметра $\partial\mu/\partial r_{C-C}$ в активных растворителях незначительно. Погрешность в определении величины параметра $\partial\mu/\partial r_{C-C}$ составляет $\pm 15\%$. Это повлечет за собой погрешность в определении параметра $\partial\mu/\partial r_{C\equiv C} \pm 10\%$ и практически не скажется на величине параметра $\partial\mu/\partial r_{C-H}$. Ошибка в определении параметра $\partial\mu/\partial r_{C-C}$ будет носить систематический характер и ни в коей мере не повлияет на существо выводов, сделанных в данной работе.

В дальнейшем в расчетах значение $\partial\mu/\partial r_{C-C} = 0.72 D/\text{\AA}$ считалось неизменным для всех растворителей. Это позволяет вычислить параметры $\partial\mu/\partial r_{C-H}$ и $\partial\mu/\partial r_{C\equiv C}$ молекулы трет.-бутилацетилена с использованием только интегральных интенсивностей полос поглощения и форм нормальных колебаний Q_1 и Q_2 . Значения вычисленных электрооптических параметров приведены в табл. 2.

Анализ вычисленных параметров показывает, что наибольшие изменения по абсолютной величине испытывает параметр $\partial\mu/\partial r_{C-H}$; изменения параметра $\partial\mu/\partial r_{C\equiv C}$ гораздо меньше. Считая это закономерным в силу предположения об эффективности влияния молекулы-акцептора протона

Таблица 2

Электрооптические параметры $\partial\mu/\partial r_{C-H}$, $\partial\mu/\partial r_{C\equiv C}$, $\partial\mu/\partial r_{C-C}$ молекулы трет.-бутилацетилена и их вклад в значение производных $\partial\mu/\partial Q_1$ и $\partial\mu/\partial Q_2$ (в $D/\text{\AA}$) в различных растворителях

Растворители	Электрооптические параметры		
	$\partial\mu/\partial r_{C-H}$	$\partial\mu/\partial r_{C\equiv C}$	$\partial\mu/\partial r_{C-C}$
1. Четыреххлористый углерод	1.02	-0.84	0.72
2. Ацетонитрил	1.27	-0.73	—
3. Метилэтилкетон	1.32	-0.67	—
4. Диоксан	1.34	-0.66	—

Растворители	Нормальные колебания	$\partial\mu/\partial Q$, эксп.	Вклад в значение $\partial\mu/\partial Q$ электрооптических параметров		
			$\partial\mu/\partial r_{C-H}$	$\partial\mu/\partial r_{C\equiv C}$	$\partial\mu/\partial r_{C-C}$
1. Четыреххлористый углерод	} Q_1	-1.17	-1.05	-0.10	-0.015
2. Ацетонитрил		-1.39	-1.31	-0.09	-0.015
3. Метилэтилкетон		-1.46	-1.36	-0.08	-0.015
4. Диоксан		-1.48	-1.38	-0.08	-0.015
1. Четыреххлористый углерод	} Q_2	0.37	-0.13	0.32	0.18
2. Ацетонитрил		0.30	-0.17	0.29	0.18
3. Метилэтилкетон		0.26	-0.17	0.26	0.18
4. Диоксан		0.26	-0.18	0.25	0.18

в Н-связи на различные группы молекулы-донора, можно оправдать и первоначальное предположение о неизменности параметра $\partial\mu/\partial r_{\text{C-H}}$, так как если эти изменения и существуют, они не превышают погрешности эксперимента и расчета.

Оценивая вклад различных электрооптических параметров в значение производных по нормальным координатам (табл. 2), можно сказать, что увеличение интенсивности полосы поглощения колебания $\nu_{\text{C-H}}$ в ряду растворителей: четыреххлористый углерод, ацетонитрил, метилэтилкетон, диоксан, обусловлено в основном изменением параметра $\partial\mu/\partial r_{\text{C-H}}$. Уменьшение интенсивности полосы поглощения $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ определяется в равной мере изменением вклада в производную $\partial\mu/\partial Q_2$ параметра $\partial\mu/\partial r_{\text{C-H}}$ и $\partial\mu/\partial r_{\text{C}\equiv\text{C}}$.

Авторы благодарны Д. Н. Щепкину за постоянное внимание и интерес к работе.

Литература

- [1] В. А. Боргест, Д. Н. Щепкин. ПТЭ, № 2, 173, 1962.
- [2] Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров. Опт. и спектр., 19, 354, 1965.
- [3] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. Опт. и спектр., 14, 745, 1963.

Поступило в Редакцию 5 февраля 1970 г.