

УДК 539.194

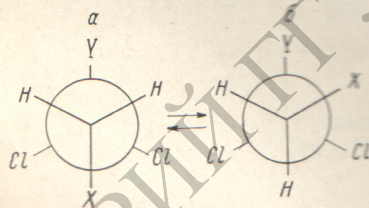
ЧАСТОТЫ ТОРСИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ И ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В $\text{Cl}_2\text{P}(=\text{Y})\text{CH}_2\text{X}$

А. И. Фишман и А. Б. Ремизов

Составлена программа расчета энергетических уровней внутреннего вращения по методу «возмущенного гармонического осциллятора». Используя экспериментальные значения частот торсионных колебаний двух поворотных изомеров ν_τ (транс), ν_τ (гош) и величину разности их энергий ΔE , определена кривая потенциальной энергии внут-

реннего вращения $V(\alpha) = \sum_{k=1}^3 \frac{V_k}{2} (1 - \cos k\alpha)$ в ряду фосфинов: $\text{CH}_2\text{ClPCl}_2$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$, $\text{CH}_2\text{ClP}(=\text{O})\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(=\text{S})\text{Cl}_2$.

В настоящее время значительно возрос интерес к определению потенциальной кривой внутреннего вращения $V(\alpha)$ по данным колебательной спектроскопии. Однако большинство работ посвящено нахождению вида $V(\alpha)$ для молекул с вращающейся группой типа симметричного волчка [1]. Изучение молекул с асимметричным волчком, присоединенным к асимметричному остову, сопряжено как со значительными экспериментальными трудностями (необходимость знания частот торсионных колебаний переходов 0-1, 1-2, 2-3 и т. д.), так и с трудностями при решении уравнения Шредингера (требуется выбор порядка 60 базисных функций [2]). Существуют приближенные методы определения некоторых характеристик кривой $V(\alpha)$ [3, 4].



Транс- и гош-конформации (а и б).

I — Y — неподеленная электронная пара, X = Cl; II — Y = неподеленная электронная пара, X = CH_3 ; III — Y = O, X = Cl; IV — Y = O, X = CH_3 ; V — Y = S, X = CH_3 .

Нами рассчитаны кривые $V(\alpha)$ следующих молекул: $\text{CH}_2\text{ClPCl}_2$ (I), $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$ (II), $\text{CH}_2\text{ClP}(=\text{O})\text{Cl}_2$ (III), $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$ (IV), $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(=\text{S})\text{Cl}_2$ (V). Внутреннее вращение вокруг связи P—C в этих молекулах изучалось ранее методами колебательной спектроскопии [5-8] и дипольных моментов [7], рассматривались транс- и гош-формы, как энергетически наиболее выгодные. Было показано, что в (I-V) имеет место равновесие транс- и гош-конформаций (см. рисунок), причем более стабильной во всех случаях является транс-конформация. Данные о барьерах вращения в (I-V) отсутствуют.

Нами составлена программа расчета кривой $V(\alpha) = \sum_{k=1}^3 \frac{V_k}{2} (1 - \cos k\alpha)$

методом возмущенного гармонического осциллятора [4]. Этот метод оказывается полезным, когда имеется ограниченное число экспериментальных данных — две частоты торсионных колебаний ν_τ перехода 0-1 двух поворотных изомеров и величина разности их энергий ΔE . Проведенный

нами расчет частот и форм нормальных колебаний молекулы (II) показывает высокую характеристичность торсионных колебаний группы $-C_2H_5$, что дает возможность применения данного метода к исследуемым молекулам, несмотря на то что в некоторых из них имеется две степени свободы для внутреннего вращения.

Для симметричной потенциальной ямы (транс-конформация) гамильтониан внутреннего вращения имеет вид [4]

$$H = F_0 p^2 + \sum_n p \alpha^n p F_n + \sum_{k=1}^3 \frac{V_k}{2} (1 - \cos k\alpha), \quad (1)$$

где $F(\alpha) = h/8\pi^2 c I_{np}(\alpha) = F_0 + \sum_n F_n \alpha^n$; $I_{np}(\alpha)$ — приведенный момент инерции для внутреннего вращения; $p = (1/i)(\partial/\partial\alpha)$; V_k — коэффициенты разложения функции $V(\alpha)$ в ряд Фурье по косинусам; α — угол внутреннего вращения.

В качестве базисных функций выбирались собственные функции гармонического осциллятора с гамильтонианом

$$H_0 = F_0 p^2 + \sum_k k^2 \frac{V_k}{4} \alpha^2. \quad (2)$$

Достаточно выбрать восемь базисных функций [4]. Аналогично для асимметричной потенциальной ямы (гош-конформация) имеем

$$H = F'_0 p^2 + \sum_n p \alpha'^n p F_n + \sum_k \frac{V_k}{2} [1 - \cos k(\alpha' + \alpha_0)], \quad (3)$$

где $\alpha' = \alpha - \alpha_0$, а α_0 — угол гош-формы определяется:

$$\cos \alpha_0 = \frac{-V_2 - \sqrt{V_2^2 - 3V_3(V_1 - 3V_3)}}{6V_3},$$

$$H'_0 = F'_0 p^2 + \sum_k \left(\frac{V_k}{4} k^2 \cos k\alpha_0 \right) \alpha'^2,$$

I_{np} рассчитывается по [10]. Следует отметить, что I_{np} исследуемых нами молекул, вычисленный по [11],

$$I_{np} = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (4)$$

где I_1 и I_2 — моменты инерции вращающихся групп относительно осей, параллельных оси внутреннего вращения и проходящих через центр тяжести соответствующей группы, отличаются от точного значения I_{np} более чем на 30%.

Первоначальная оценка величин V_k проводится при допущении, что колебания молекулы в потенциальных ямах являются гармоническими и угол гош-формы составляет 120° . При этом необходимо решить систему уравнений [4]

$$\frac{v_\tau^2(\text{транс})}{F} = V_1 + 4V_2 + 9V_3, \quad \frac{v_\tau^2(\text{гош})}{F'} = -\frac{1}{2}(V_1 + 4V_2) + 9V_3, \quad \Delta E = \frac{3}{4}(V_1 + V_2). \quad (5)$$

Поскольку малая зависимость $I_{np} = f(\alpha)$ нами не учитывалась, то $F = F'$.

Используя V_k , определенные из (5), находятся собственные значения гамильтонианов (1) и (3) [E_i (транс) и E_i (гош)], и вычисляются v_τ (транс) = E_1 (транс) — E_0 (транс), v_τ (гош) = E_1 (гош) — E_0 (гош) и $\Delta E = E_0$ (гош) — E_0 (транс). Затем величины V_k уточняются по методу наименьших квадратов до совпадения вычисленных и наблюдаемых v_τ (транс), v_τ (гош) и ΔE ; согласие достигалось через 2—3 итерации. Экспериментальные величины v_τ и ΔE приведены в таблице; там же даны вычисленные F ,

V_k и α_0 . В качестве контрольного примера была рассчитана кривая $V(\alpha)$ молекулы дихлорфосфина CH_3PCl_2 . Расчет высоты потенциального барьера вращения путем решения уравнения Матье дает величину 3.37 ккал./моль^[12]; полученная нами величина барьера равна 3.41 ккал./моль.

В спектрах КР (I, II, IV, V) наблюдается одна широкая полоса торсионных колебаний, что связано, по-видимому, с близостью ν_τ (транс)

Соединение	ν_τ (транс), см ⁻¹	ν_τ (гош), см ⁻¹	$\Delta E^{(a)}$ (гош-транс), кал./моль	F , см ⁻¹	V ₁ V ₂ V ₃			α_0
					ккал./моль			
CH_3PCl_2	228	228	0	5.46	0	0	3.37	120°
$\text{CH}_2\text{ClPCl}_2$	94 ^(б, в)	94 ^(б, в)	0 ÷ 100	0.4616	0	0	6.22	120
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$	110 ^(в)	110 ^(в)	500 ± 100	0.7052	0.92	-0.25	5.62	119
$\text{CH}_2\text{ClP(=O)Cl}_2$	95 ^(б, г)	90 ^(б, г)	0 ÷ 100	0.4378	-1.20	1.27	6.34	123
$\text{C}_2\text{H}_5\text{P(=O)Cl}_2$	88 ^(а)	88 ^(а)	400 ± 100	0.6747	0.74	-0.20	3.78	118
$\text{C}_2\text{H}_5\text{P(=S)Cl}_2$	99 ^(в)	99 ^(в)	250 ± 50	0.6577	0.45	-0.12	4.88	119

Примечание. (а) — величины ΔE определены нами по температурной зависимости интенсивности ИК полос; (б) — взято из [8]; (в) — определено нами по спектрам КР жидкости; (г) — отнесение полос проведено нами (см. текст); д — взято из [7].

и ν_τ (гош). В спектре (III) наблюдаются полосы 90 и 95 см⁻¹ [8]; нам кажется более предпочтительным отнести полосу 95 см⁻¹ к ν_τ (транс), а 90 см⁻¹ — к ν_τ (гош) по следующим соображениям. Экспериментально установлено, что транс-изомер несколько стабильнее, т. е. ΔE (гош-транс) > 0. Для выполнения этого условия необходимо, чтобы было ν_τ (транс) > ν_τ (гош) [из решения системы (5) при условии, что в потенциальную энергию внутреннего вращения наибольший вклад вносят два члена: V_3 , V_1 или V_2 , V_2]. Расчет частот и форм нормальных колебаний подтверждает такое отнесение.

Сравнение потенциальных функций внутреннего вращения CH_3PCl_2 , $\text{CH}_3\text{P(X)Cl}_2$ [12] и (I—V) показывает, что они сложным образом зависят от многих факторов и выделить какие-либо внутримолекулярные силы, играющие главную роль в потенциальной энергии внутреннего вращения, затруднительно. По виду потенциальной энергии (III) (см. таблицу) нельзя сделать заключение о преимущественной роли взаимодействия диполей связей P=O и C—Cl, о которой говорилось в [7]. В ряду молекул (I—V) не обнаруживается увеличения барьеров вращения при переходе от трехкоординированного атома фосфора к четырехкоординированному.

Литература

- [1] А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф, Ф. Диксон, Ф. Бентли. Применение длинноволновой ИК спектроскопии в химии. Изд. «Мир», М., 1973.
- [2] L. D. Lewis, T. V. Malloy, T. H. Chao, I. Laane. J. Molec. Struct., 12, 427, 1972.
- [3] W. G. Fateley, R. K. Harris, F. A. Miller, R. E. Witkowski. Spectrochim. Acta, 21, 231, 1965; F. A. Miller, W. G. Fateley, R. E. Witkowski. Spectrochim. Acta, 23A, 891, 1967.
- [4] A. V. Sunliffe. J. Molec. Struct., 6, 9, 1970.
- [5] А. Б. Ремизов, И. Я. Курамшин, А. И. Фишман. ЖОХ, 43, 1406, 1973.
- [6] А. Н. Пудовик, И. Я. Курамшин, А. Б. Ремизов, А. А. Муратова, Р. А. Манапов. ЖОХ, 44, 44, 1974.
- [7] О. А. Раевский, Ф. Г. Халитов, А. Н. Верещагин, И. М. Ветлужских. Изв. АН СССР, сер. хим., 11, 2446, 1972.
- [8] R. A. Nyquist. Appl. Spectr., 22, 452, 1968.
- [9] E. Steger, M. Kuntze. Spectrochim. Acta., 23A, 2189, 1967.
- [10] Л. Н. Марголин, Ю. А. Пентин, В. И. Тюлин. Опт. и спектр., 35, 824, 1973.
- [11] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.
- [12] I. R. Durig, I. M. Casper. J. Phys. Chem., 75, 1956, 1971.

Поступило в Редакцию 24 сентября 1974 г.