

В. М. РЯБОЙ, И. П. РОММ, Ю. К. ТОВБИН, Е. Н. ГУРЬЯНОВА,
академик Р. А. КОЧЕШКОВ

РАЗЛОЖЕНИЕ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ПОЛОСЫ И РАСЧЕТ МЕТОДОМ CNDO/s ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ТРИФЕНИЛАМИНА

Электронные спектры сложных органических соединений, как правило, представляют собой суперпозицию большого числа полос поглощения, соответствующих электронным переходам различной природы. В работе ⁽¹⁾ сформулирован подход формального математического разложения наблюдаемого спектра на составляющие полосы. Метод состоит в определении минимального числа пиков постулированной аналитической формы, описывающих разлагаемую кривую с точностью, соответствующей точности

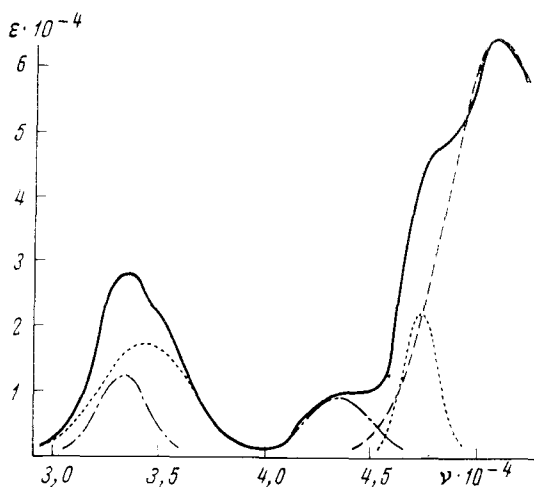


Рис. 1. У-ф. спектр трифениламина в *n*-гексане, интегральная кривая (сплошная) и составляющие ее индивидуальные полосы (штриховые)

экспериментальных данных. Для изучения природы индивидуальных полос поглощения естественно привлечь квантово-химический расчет электронного спектра. В настоящем сообщении задача отнесения индивидуальных полос поглощения электронного спектра на базе квантово-химического расчета решена на примере молекулы трифениламина. Трифениламин (ТФА) является типичным представителем ароматических соединений, содержащих гетероатом, неподеленная пара электронов которого является частью π -электронной системы молекулы. Поэтому представляло интерес выяснить, в какой

степени неподеленная пара электронов влияет на электронный спектр.

Спектр ТФА снимали в растворе (*n*-гексан) на спектрофотометре Perkin—Elmer—450 в области 25 000—52 400 см^{-1} в кюветах с толщиной слоя 0,1 см при двух концентрациях (0,00016 и 0,00042 г-мол/л). На рис. 1 приведен спектр ТФА и составляющие его полосы. Разложение описывает экспериментальную кривую с точностью $\pm 4\%$. В табл. 1 приведены частоты (ν), молярные коэффициенты экстинкции (ϵ_{max}) полуширины полос ($\Delta\nu_{1/2}$) и вычисленные по ним силы осциллятора пяти индивидуальных пиков.

Квантово-химические расчеты выполнены в приближении CNDO/s в спектральной параметризации Дель Бене и Джаффе ⁽²⁾ с ограниченным конфигурационным взаимодействием (к.в.). Программа расчета написана на алгоритмическом языке ФОРТРАН для ЭВМ БЭСМ-6. Для проверки влияния размеров матрицы к.в. на результаты выполнено несколько расчетов с учетом различного числа пизших по энергии одноэлектронных возбужденных конфигураций. Оказалось, что при увеличении размера матри-

цы к.в. от 42 до 72 все полосы испытывают батохромный сдвиг, не превышающий $200\text{--}500\text{ см}^{-1}$, не изменяя взаимного расположения. По данным электронографического исследования ⁽³⁾, молекула ТФА имеет следующие структурные параметры: C—N 1,42 Å, C—C 1,392 Å, углы CNC 116° (углы φ между осью симметрии третьего порядка и связями C—N $73,5^\circ$), углы ψ поворота бензольных колец относительно плоскости, проходящей через связь C—N и ось симметрии, $47,5^\circ$. Поскольку ошибка в определении уг-

Таблица 1

Частоты ($\nu \cdot 10^{-3}$, см^{-1}) и силы осцилляторов (f) полос поглощения расчетного и экспериментального электронного спектра трифениламина

№ полосы	Эксперимент		Расчет	
	$\nu \cdot 10^{-3}$	$f_{\text{эксп}}$ ($\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$, $\Delta\nu_{1/2}$)	$\nu \cdot 10^{-3}$	$f_{\text{теор}}$
1	33,38	0,075 (12,3; 1,42)	35,58	0,024
			[36,40]	[0,023]
			36,58	0,014
			[36,96]	[0,036]
			36,58	0,014
2	34,41	0,190 (17,3; 2,54)	[36,96]	[0,036]
			37,68	0,331
			[38,87]	[0,300]
			37,68	0,331
			[38,87]	[0,300]
3	43,56	0,072 (9,0; 1,85)	43,52	0,000
			[44,00]	[0,001]
			45,52	0,157
			[46,20]	[0,166]
			46,50	0,095
4	47,36	0,094 (22,0; 0,99)	[46,93]	[0,058]
			46,50	0,095
			[46,93]	[0,058]
			49,70	0,128
			[49,76]	[0,052]
5	51,03	0,810 (64,2; 2,92)	49,70	0,128
			[49,76]	[0,052]
			49,89	0,000
			[49,80]	[0,000]
			53,05	0,875
			[52,79]	[0,687]
			53,05	0,875
			[52,79]	[0,687]

лов ⁽³⁾ достигает 5° и, кроме того, возможны некоторые различия в структуре ТФА в газовой фазе и в растворе (например, величины углов ψ), расчеты проводились для ряда значений углов φ (в интервале $73,5\text{--}90^\circ$) и ψ (в интервале $40\text{--}50^\circ$). Оказалось, что при уменьшении углов φ и ψ все расчетные полосы испытывают гипсохромный сдвиг, но количество полос, их порядок по интенсивности и отнесение не изменяются.

В табл. 1 приведены частоты и силы осциллятора расчетного электронного спектра ТФА при $\varphi=90^\circ$ и $\psi=50^\circ$, а также (в квадратных скобках) при $\varphi=85^\circ$ и $\psi=50^\circ$. Для последней конформации расчетный дипольный момент (0,51 D) близок к экспериментальной величине (0,5—0,9 D) ⁽¹⁾. Как видно, изменение угла φ действительно мало сказывается на характеристиках расчетных полос поглощения. Расчетные полосы в табл. 1 объединены в группы близких или вырожденных по энергии полос. Каждой группе расчетных полос может быть сопоставлен один индивидуальный пик экспериментального спектра (полоса 43520 см^{-1} не проявляется в экспериментальном спектре, так как ее сила осциллятора близка к нулю). Силы

осциллятора полос данной группы при сопоставлении с экспериментальными величинами должны суммироваться. Как видно, расчет правильно передает соотношение интенсивностей индивидуальных пиков. Частоты расчетных полос завышены по сравнению с экспериментальными на 2000—3000 см^{-1} , поскольку спектры измеренные в растворе, как правило, bathochromно сдвинуты по сравнению со спектрами в газовой фазе. Отметим, что, исходя из формы длинноволновой полосы в интегральном спектре ТФА (см. рис. 1), можно, на первый взгляд, сделать вывод о наличии здесь двух пиков, из которых более длинноволновый интенсивнее коротковолнового. Однако результаты как математического разложения спектра, так и квантово-химического расчета показывают (см. табл. 1), что интенсивность полосы 2 значительно больше, чем полосы 1.

Отнесение полос поглощения можно выполнить, сопоставляя одноэлектронные возбужденные конфигурации, входящие в волновую функцию данного возбужденного состояния, и тип и локализацию занятых и вакантных м.о., переход электронов между которыми приводит к возникновению этих конфигураций. Оказалось, что расчетные полосы, объединенные в группы, соответствующие индивидуальным пикам, имеют одинаковую природу. На основании анализа расчетных данных можно предложить следующее отнесение индивидуальных пиков спектра ТФА:

1. Доминирующий вклад в волновые функции возбужденных состояний, соответствующих двум длинноволновым экспериментальным пикам, вносят конфигурации с переходом электрона с верхней занятой м.о. на м.о., являющуюся аналогом e_{2u} -орбиталей бензола. Верхняя занятая м.о. представляет собой комбинацию e_{1g} -орбиталей колец и неподеленной пары электронов атома азота (квадрат коэффициента при $2p$ -а.о. атома азота в этой м.о. равен 0,23). Эти два пика могут рассматриваться как переходы с переносом заряда с атома азота на кольца. Вакантные м.о., входящие в волновые функции возбужденных состояний, образующих первый индивидуальный пик, имеют узел электронной плотности на атомах углерода, связанных с атомом азота, а аналогичные вакантные м.о. второго пика — пучность. Этим объясняется значительно большая интенсивность второго пика.

2. Волновые функции возбужденных состояний, соответствующих третьему индивидуальному пику, представляют собой линейные комбинации конфигураций с переносом заряда, дающих доминирующий вклад в первый пик (см. пункт 1), и локализованных на кольцах конфигураций, являющихся аналогами $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ -переходов бензола.

3. Четвертый и пятый пики являются аналогами $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ - и $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ -переходов бензола.

Таким образом, сочетание метода формального математического разложения интегрального электронного спектра на составляющие полосы с квантово-химическим расчетом электронных переходов во всевалентно-электронном приближении позволяет выполнить надежное отнесение всех полос поглощения сложного органического соединения. Примененный подход является наиболее надежным способом извлечения содержащейся в электронных спектрах структурной информации.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
23 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. К. Товбин, И. П. Ромм и др., Журн. прикл. спектроскоп., т. 22, 477 (1975).
- ² R. L. Ellis, G. Kuchnlenz, H. H. Jaffe, Theor. chim. acta, v. 26, 131 (1972).
- ³ Y. Sasaki, K. Kimura, M. Kubo, J. Chem. Phys., v. 31, 477 (1959).
- ⁴ О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, Справочник по дипольным моментам, М., «Высшая школа», 1971.