

УДК 539.193

## ЗАМЕЧАНИЕ ПО ПОВОДУ ОТНЕСЕНИЯ НЕПЛОСКИХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ *транс*-БУТА-1,3-ДИЕНА

Ю.Н. Панченко, А.В. Абраменков

(кафедра физической химии; e-mail: panchenk@phys.chem.msu.ru)

Проведено отнесение неплоских колебаний молекулы *транс*-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> путем анализа изотопных сдвигов волновых чисел в метиленовых группах =СНХ, где Х = Н, D или Т. Показана ошибочность предложения о взаимном переотнесении волновых чисел крутильно-деформационного колебания метиленовой группы =СН<sub>2</sub> и неплоского колебания метиновой группы =СН–.

**Ключевые слова:** *транс*-бута-1,3-диен, квантово-химический расчет, изотопные сдвиги, отнесение неплоских колебаний.

### Введение

Отнесение большинства экспериментальных фундаментальных волновых чисел *транс*-бута-1,3-диена (**I**) (рис. 1) выполнено более полувека тому назад (см. ссылки в [1, 2]). Впоследствии для исследования свойств **I** (в том числе и для подтверждения отнесений экспериментальных волновых чисел) привлекались различные расчетные методы: эмпирический метод последовательного согласования [3], полуэмпирический метод ППДП/2 [4, 5] и квантово-химический расчет на уровне HF/6-31G [6], MP2/6-31G\* [7, 8] и MP2/сс-pVTZ [9]. Последний совместный анализ колебательных спектров наибольшего доступного числа изотопомеров **I** и его *гош*-ротамера проведен в [8]. Следует отметить, что количество экспериментально исследованных изотопомеров **I** (дейтероизомеров и <sup>13</sup>C-изотопомеров) достаточно для того, чтобы выполнить отнесение всех основных колебаний **I** путем сопоставления измеренных волновых чисел в колебательных спектрах всех изотопомеров без квантово-химического расчета. При этом можно учесть степени деполаризации полос КРС и типы контуров ИК полос поглощения. Вместе с тем, появилась статья [10], где предлагается переотнести ИК-полосы

двух неплоских колебаний типа симметрии  $a_u$ . В связи с этим представляет интерес рассмотреть существующее отнесение неплоских колебаний *транс*-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> и переотнесение, предлагаемое в [10].

### Расчет

Для дополнительного контроля отнесения волновых чисел, полученных при колебательных расчетах в [7,8], использованы, как предложено в [11], рассчитанные изотопные сдвиги и аналоги матрицы Душинского [12]. Изотопы включены в метиленовые группы =СНХ молекулы **I**, где Х = Н, D или Т. Рассчитанные волновые числа для Х = Н и D взяты из [7, 8], где расчеты проведены на уровне MP2/6-31G\* с использованием масштабирования по Пулаи (см., например, [13, 14]). Результаты расчетов с силовым полем из [7, 8] графически представлены на рис. 2. Соотнесение рассчитанных волновых чисел рассматриваемых изотопомеров подтверждено расчетами аналогов матрицы Душинского [11] для неплоских колебаний молекулы **I** (таблица). Рассчитаны две матрицы, аналогичные матрице Душинского. Первая получена умножением обратной матрицы колебательных мод неплоских колебаний **I** на матрицу колебательных мод неплоских колебаний *транс,цис* молекулы СНD=СН–СН=СНD (**II**). Вторая представляет собой произведение обратной матрицы колебательных мод молекулы **II** на матрицу колебательных мод неплоских колебаний *транс,цис* молекулы СНТ=СН–СН=СНТ (**III**). Матрицы колебательных мод для каждой пары молекул получены при решении колебательных задач без приведения по симметрии с одинаковым определением и порядком внутренних колебательных координат. Результаты расчетов представле-

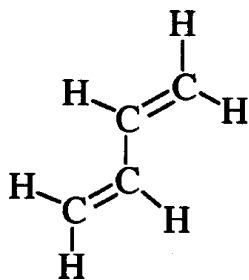


Рис. 1. Модель молекулы *транс*-бута-1,3-диена

Аналоги матрицы Душинского [11] для соотношения рассчитанных волновых чисел неплоских колебаний молекул  $C_4H_6$  (I), *транс,цис*-1,4- $d_2$ -бута-1,3-диена (II) и *транс,цис*-1,4- $t_2$ -бута-1,3-диена (III) (рис. 2)

$C_4H_4D_2$ $a''$ $a_u, b_g$ $C_4H_6$	1002,4	947,5	834,5	813,8	655,2	443,4	152,6
1021,5	0,9164	-0,1431	-0,2377	0,0460	0,0334	-0,0414	0,0013
963,8	0,2549	0,8571	0,1822	-0,2508	-0,1501	0,0101	0,0026
908,3	0,2831	-0,2361	0,8074	0,1450	0,0609	0,0962	0,0004
907,4	0,0299	-0,4200	0,0748	-0,7396	-0,3066	-0,0262	0,0042
746,9	-0,0015	0,0695	0,0013	-0,5480	0,7593	0,0480	0,0050
518,4	-0,0692	0,0287	0,3338	0,0375	0,1295	-0,8303	0,0017
158,9	-0,0122	0,0227	0,0468	-0,0702	-0,1502	0,0110	0,9598
$C_4H_4T_2$ $a''$ $C_4H_4D_2$	1000,2	946,1	822,9	781,3	599,0	395,5	148,3
1002,4	-0,9965	0,0208	0,0010	0,0322	0,0038	0,0067	0,0002
947,5	-0,0249	-0,9971	-0,0210	-0,0260	-0,0158	-0,0024	0,0004
834,5	0,0041	-0,0327	0,9761	0,0522	0,0905	-0,0083	0,0016
813,8	-0,0516	0,0376	0,0611	-0,9522	-0,0292	-0,0439	0,0010
655,2	0,0046	-0,0291	-0,1575	-0,0514	0,9042	-0,0343	0,0056
443,4	-0,0300	0,0105	-0,0290	0,1631	-0,0742	-0,8866	0,0004
152,6	0,0052	-0,0099	-0,0305	-0,0258	-0,1013	-0,0002	0,9708

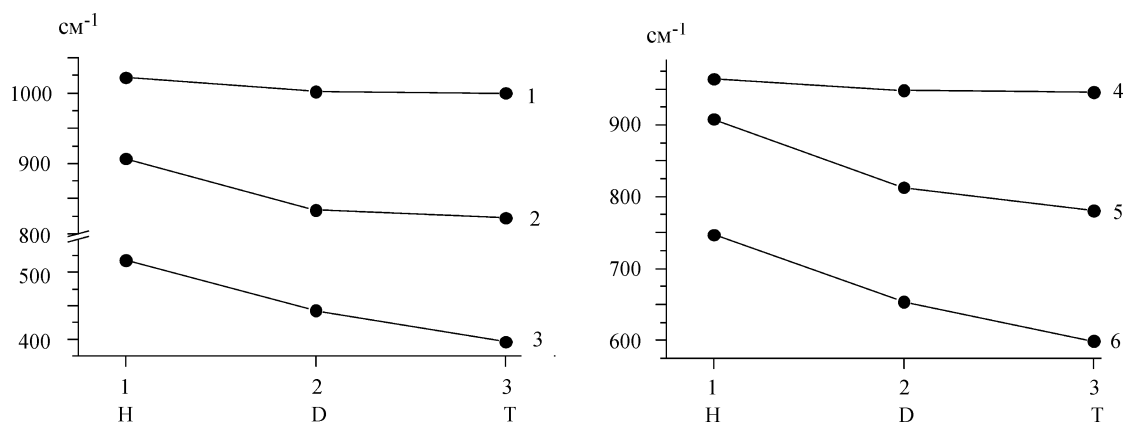


Рис. 2. Взаимное расположение волновых чисел неплоских колебаний  $\chi(C-H)$ ввер.,  $\chi(=CH_2)$ ввер.,  $\chi(=CHD)$ ввер.,  $\chi(=CHT)$ ввер.,  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф.,  $\tau(=CHD)$ кр.-деф. и  $\tau(=CHT)$ кр.-деф. плоских молекул I, *транс,цис*-1,4- $d_2$ -бута-1,3-диена и *транс,цис*-1,4- $t_2$ -бута-1,3-диена. Значения волновых чисел ( $cm^{-1}$ ) на ломаных линиях: 1.  $\chi(C-H)$ ввер., 1022 (экс. 1013,8), 1002 (экс. 993) и 1000; 2.  $\chi(=CH_2)$ ввер., 907 (экс. 908,1),  $\chi(=CHD)$ ввер., 834 (экс. 847) и  $\chi(=CHT)$ ввер., 823; 3.  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф., 518 (экс. 524,57),  $\tau(=CHD)$ кр.-деф., 443 (экс. 440) и  $\tau(=CHT)$ кр.-деф. 396; 4.  $\chi(C-H)$ ввер., 964 (экс. 965,4), 948 (экс. 955) и 946; 5.  $\chi(=CH_2)$ ввер., 908 (экс. 908,0),  $\chi(=CHD)$ ввер., 813 (экс. 804) и  $\chi(=CHT)$ ввер., 781; 6.  $\tau(=CH_2)$ кр.-деф., 747 (экс. 749),  $\tau(=CHD)$ кр.-деф., 654 (экс. 652) и  $\tau(=CHT)$ кр.-деф. 599. Экспериментальные значения волновых чисел взяты из [15, 16]

ны в таблице для неплоских колебаний типа симметрии  $a_u$  и  $b_g$  молекулы **I** и  $a''$  молекул **II** и **III**.

Строки первого полученного аналога матрицы Душинского в таблице соответствуют колебаниям молекулы **I**, а столбцы – нормальным колебаниям молекулы **II**. В случае второго аналога матрицы Душинского строки относятся к молекуле **II**, а столбцы к молекуле **III**. Аналогичная процедура отнесения с помощью изотопных сдвигов проведена также в [7, 8] для немасштабированного силового поля, что подтвердило правильность выбора групп внутренних координат для введения общего масштабирующего множителя (ММ).

### Результаты и обсуждение

Вследствие симметрии  $C_{2h}$  неплоские колебания **I** представлены четырьмя волновыми числами колебаний типа симметрии  $a_u$  и тремя – типа симметрии  $b_g$ . На рис. 2 и в подписи под ним представлены рассчитанные волновые числа неплоских колебаний  $\chi(\text{C-H})_{\text{веер.}}$ ,  $\chi(=\text{CH}_2)_{\text{веер.}}$ ,  $\chi(=\text{CHD})_{\text{веер.}}$ ,  $\chi(=\text{CHT})_{\text{веер.}}$ ,  $\tau(=\text{CH}_2)_{\text{кр.-деф.}}$ ,  $\tau(=\text{CHD})_{\text{кр.-деф.}}$  и  $\tau(=\text{CHT})_{\text{кр.-деф.}}$  плоских молекул **I**, **II** и **III**. Из рис. 2 следует, что метиновая группа  $=\text{CH-}$  принимает участие в крутильно-деформационном колебании  $\tau(=\text{CH}_2)_{\text{кр.-деф.}}$ . Действительно, волновые числа  $1022 \text{ см}^{-1}$  (ломаная линия 1) и  $964 \text{ см}^{-1}$  (ломаная линия 4) веерных колебаний  $\chi(\text{C-H})_{\text{веер.}}$  при переходе от молекулы **I** к молекулам **II** и **III** понижаются на  $20 \text{ см}^{-1}$ . Вместе с тем волновые числа веерных колебаний метиленовых групп  $\chi(=\text{CH}_2)_{\text{веер.}}$ ,  $907 \text{ см}^{-1}$  (ломаная линия 2) и  $908 \text{ см}^{-1}$  (ломаная линия 5) при замещении одного атома Н на атомы D и T понижаются на  $80 \text{ см}^{-1}$  и  $120 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Еще большие понижения значений волновых чисел  $518 \text{ см}^{-1}$  (ломаная линия 3) и  $747 \text{ см}^{-1}$  (ломаная линия 6) при переходе от  $=\text{CH}_2$  к  $=\text{CHD}$  и  $=\text{CHT}$  получены для крутильно-деформационных колебаний  $\tau(=\text{CH}_2)_{\text{кр.-деф.}}$ ,  $120 \text{ см}^{-1}$  и  $150 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Таким образом, крутильно-деформационные колебания  $\tau(=\text{CH}_2)_{\text{кр.-деф.}}$  определяются в основном вкладом не метиновой, а метиленовой группы.

Следует отметить, что все соотношения рассчитанных волновых чисел рассмотренных трех молекул на рис. 2 подтверждены аналогами матрицы Душинского (таблица). Аналог матрицы Душинского [11], построенный с выделением доминирующего элемента в каждом столбце и расстановкой столбцов таким образом, чтобы доминирующие элементы оказались на диагонали, позволяет правильно установить соотно-

шение рассчитанных волновых чисел, например молекул **I** и **II**. Действительно, полученные практически диагональные матрицы в таблице при переходе от молекулы **I** к молекуле **II** и при переходе от молекулы **II** к молекуле **III** свидетельствуют о правильной последовательности рассчитанных волновых чисел неплоских колебаний на рис. 2. Полученный результат полностью соответствует отнесению волновых чисел молекул **I**, **II** и **III** в [7, 8].

Некоторая особенность (сравнительно большие недиагональные элементы) наблюдается лишь в случае двух пар волновых чисел в верхней половине таблицы:  $907,4$  и  $947,5 \text{ см}^{-1}$ , а также  $746,9$  и  $813,8 \text{ см}^{-1}$ . Последнее объясняется заметным изменением колебательных мод вследствие значительно увеличения массы атомов X в метиленовых группах  $=\text{CHX}$ , где при переходе от H к D масса X возрастает в 2 раза. В случае перехода от D к T массы атомов X возрастают не столь значительно, что обеспечивает более высокую степень “диагональности” соответствующего аналога матрицы Душинского (нижняя половина таблицы).

Переотнесение волновых чисел, предлагаемое в [10], относится к неплоским колебаниям молекулы **I** типа симметрии  $a_u$ : веерному колебанию  $\chi(\text{C-H})_{\text{веер.}}$  и крутильно-деформационному колебанию  $\tau(=\text{CH}_2)_{\text{кр.-деф.}}$ , т.е. речь идет об ИК экспериментальных полосах при  $1013,8$  и  $524,57 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Если переставить согласно [10] рассчитанные волновые числа  $1022$  и  $518 \text{ см}^{-1}$ , то в аналоге матрицы Душинского доминирующие элементы не будут находиться на диагонали, что укажет на неверное соотношение волновых чисел молекул **I** и **II**. Следовательно, проведенное рассмотрение показывает, что предложенное в [10] переотнесение экспериментальных волновых чисел  $1013,8$  и  $524,57 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2) как  $\tau(=\text{CH}_2)_{\text{кр.-деф.}}$  и  $\chi(=\text{CH}_2)_{\text{веер.}}$  соответственно представляется необоснованным.

Предложение о переотнесении волновых чисел  $1013,8$  и  $524,57 \text{ см}^{-1}$  приводит к их иной нумерации по сравнению с общепринятой нумерацией в [3–9], связанной с колебаниями определенного типа. Это обстоятельство сказывается на интерпретации составных частот в спектре *транс*-бута-1,3-диена. Например, в табл. 2 в [10] ИК-полоса при  $1490,4 \text{ см}^{-1}$  отнесена как  $\nu_{12} + \nu_{14}$ , т.е. как составная колебаний  $\chi(\text{C-H})_{\text{веер.}}$  ( $524,57 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\chi(\text{C-H})_{\text{веер.}}$  ( $966,0 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, полоса  $1490,4 \text{ см}^{-1}$  представляет собой, согласно [10], результат взаимодействия веерных колебаний двух метиновых групп  $=\text{CH-}$ , тогда как на

самом деле появление этой полосы обусловлено крутильно-деформационным колебанием  $524,57 \text{ см}^{-1}$  и веерным колебанием  $966,0 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому в связи с отнесением, предложенным в [10], все составные волновые числа с участием колебаний  $\nu_{10}$  и  $\nu_{12}$  (по нумерации в [10]) в табл. 2 в [10] интерпретированы неверно.

Переотнесение, согласно [10], неизбежно должно сказаться на величине и числе масштабирующих множителей (ММ), определяемых с помощью значений экспериментальных волновых чисел. Дело в том, что в [10] в табл. 1 для асимметричного колебания  $\chi(\text{C-H})$ веер. ( $a_u$ ) принято значение  $524,57 \text{ см}^{-1}$ , а для симметричного колебания  $\chi(\text{C-H})$ веер. ( $b_g$ ) взято значение  $966,0 \text{ см}^{-1}$ . Столь большое различие в экспериментальных значениях волновых чисел колебаний (более  $400 \text{ см}^{-1}$ ), для которых ищется общий масштабирующий множитель (ММ), требует введения двух разных ММ. Однако в [10] для колебания  $\chi(\text{C-H})$ веер. метиновой группы  $=\text{CH-}$  приведен лишь один ММ. Это означает, что при получении этого ММ использованы экспериментальные волновые числа  $1013,8$  и  $966,0 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждается рассчитанными значениями  $1041$  и  $987 \text{ см}^{-1}$  соответственно (табл. 1 в [10]). Отсюда следует, что предложенное в [10] переотнесение ИК-полос при  $1013,8$  и  $524,57 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, сделано на основании рассчитанных максимальных элементов в колебательных модах и в распределении потенциальной энергии без анализа изотопных сдвигов. Таким образом, при определении ММ для колебаний  $\chi(\text{C-H})$ веер. ( $\nu_{10}$ ,  $a_u$  и  $\nu_{14}$ ,  $b_g$ ) применен правильный вариант отнесения, а в табл. 1 в [10] приведен другой вариант, основанный только на величине элементов в колебательных модах и на распределении потенциальной энергии.

Особенность в распределении потенциальной энергии для  $\chi(\text{C-H})$ веер. ( $\nu_{10}$ ) связана с определением крутильной координаты  $\tau(=\text{CH}_2)$ кр.-деф. для винильной группы  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Действительно, ось вращения вокруг классической двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  не совпадает с осью симметрии молекулы **I** и не содержит центр масс молекулы **I**. Следовательно, определение координаты вращения для крутильно-деформационного колебания метиленовой группы  $=\text{CH}_2$  существенно отличается от классического определения крутильной координаты. Определение крутильной координаты для модели двух асимметричных роторов, осциллирующих вокруг классической ординарной связи, рассмотрено в [17]. Вместе с тем в случае крутильного колебания вокруг классической орди-

нарной связи углерод-углерод  $\tau(\text{C-C})$ крут., ось вращения в **I** почти совпадают с одной из главных осей инерции и центр масс всей молекулы лежит на оси вращения. Это обстоятельство в большой мере соответствует классическому определению крутильной координаты и не приводит к искажениям в колебательной моде и в распределении потенциальной энергии. Действительно, максимальный элемент колебательной моды рассчитанного волнового числа  $159 \text{ см}^{-1}$  принадлежит крутильной координате. Следует также отметить малое по сравнению с остальными значение масштабирующего множителя в [10] для координаты  $\tau(\text{C-C})$ крут., что указывает на существенное завышение волнового числа колебания  $\tau(\text{C-C})$ крут. при расчетах на уровне ВЗLYP, что ранее отмечалось в [18].

Обращает на себя внимание резкое увеличение числа ММ в [10] до 13 по сравнению с расчетом на уровне MP2/6-31G\* [7, 8], где использовано лишь 8 ММ. В [10] это связано прежде всего с расчетом на уровне ВЗLYP, недостатки которого рассмотрены, например, в [18]. Кроме того, использование столь большого числа ММ обусловлено точной подгонкой рассчитанных волновых чисел к их экспериментальным значениям с целью последующего анализа обертонов и составных волновых чисел экспериментального спектра. Именно при решении подобного рода задач наиболее отчетливо проявляются достоинства метода масштабирования. Действительно, современные уровни расчета, например CCSD(T)/cc-pVD(T)Z и учет ангармоничности на уровне MP2/cc-pVTZ (см., например, [19]), не позволяют получить такое согласие с экспериментом, которое позволило бы провести анализ обертонов, составных волновых чисел и резонанса в экспериментальном колебательном спектре. Следует отметить также, что процедура получения ММ [20], использованная в [10], требует вовлечения всех экспериментальных волновых чисел исходного соединения.

Предложение о переотнесении полос  $1013,8$  и  $524,57 \text{ см}^{-1}$  соответствует появившейся вследствие успехов квантово-химических расчетов тенденции подгонять не результаты расчетов к экспериментальным данным, а наоборот, экспериментальные данные к результатам расчетов. В случае [10] предложено изменить экспериментально определяемое отнесение полос в соответствии с результатами расчета распределения потенциальной энергии, выполненного на уровне ВЗLYP.

### Выводы

1. С помощью расчета изотопных сдвигов показано, что выполненные ранее отнесения волновых чисел неплоских колебаний молекулы **I** с учетом эмпирических и неэмпирических квантово-химических расчетов [1–9], результатов сопоставления экспериментальных волновых чисел 14 изотопомеров и степени депolarизации полос КРС и типов контуров ИК-полос вполне обоснованы.

2. Переотнесение в [10] экспериментальных волновых чисел 1013,8 и 524,57 см<sup>-1</sup> противоречит резуль-

татам проведенного анализа изотопных сдвигов и не представляется правомерным.

3. Предлагаемое переотнесение рассмотренных волновых чисел основных колебаний неизбежно влечет за собой ошибочную интерпретацию волновых чисел составных колебаний и обертонов. Поэтому приведенную в [10] интерпретацию колебательного спектра молекулы **I** нельзя считать вполне адекватной экспериментальным данным и “полной”, как это утверждается в [10].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герцберг Г. // Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949. С. 387; Herzberg G. // Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. N.Y., 1945. Chap. III.
2. Герцберг Г. // Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., 1969. С. 387; Herzberg G. // Molecular spectra and molecular structure. Toronto, N.Y., L., 1966. Chap. V.
3. Panchenko Yu.N. // Spectrochim. Acta A. 1975. **31**. P. 1201.
4. Panchenko Yu.N., Pulay P., Torok F. // J. Mol. Struct. 1976. **34**. P. 283.
5. Panchenko Yu.N., Csaszar P. // J. Mol. Struct. 1985. **130**. P. 207.
6. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V., Pupyshev V.I. // J. Mol. Struct. 1985. **129**. P. 57.
7. Panchenko Yu.N., Vander Auwera J., Moussaoui Ya., De Mare G.R. // Struct. Chem. 2003. **14**. P. 337.
8. Панченко Ю.Н., Де Марэ Дж. Р. // Журн. структ. хим. 2008. **49**. С. 249.
9. McKean D.C., Craig N.C., Panchenko Yu.N. // J. Phys. Chem. A, 2006. **110**. P. 8044.
10. Краснощеков С.В., Нечаев В.В., Исаева Е.В., Степанов Н.Ф. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. **51**. С. 27.
11. Панченко Ю.Н., Абраменков А.В. // Журн. структ. химии. 1999. **73**. 1609.
12. Душинский Ф. // Журн. физ. химии. 1938. **11**. С. 112.
13. Pupyshev V.I., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Pongor G. // J. Chem. Phys. 1991. **94**. P. 1247.
14. Panchenko Yu.N. // J. Mol. Struct. 1997. **410-411**. P. 327.
15. Benedetti E., Aglietto M., Pucci S., Panchenko Yu.N., Pentin Yu.A., Nikitin O.T. // J. Mol. Struct. 1978. **49**. P. 293.
16. Creig N.C., Hanson K.A., Pierce R.W., Saylor S.D., Sams R.L. // J. Mol. Spectrosc. 2004. **228**. P. 401.
17. Aroca R., Robinson E.A., Panchenko Yu.N., Pupyshev V.I. // Acta Chim. Hung. 1982. **110**. P. 471.
18. Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н. // Журн. структ. химии, 2006. **47**. С. 240.
19. Бокарева О.С., Батаев В.А., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 2009. **83**. С. 94.
20. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 2008. **82**. С. 690.

Поступила в редакцию 20.08.10

### COMMENT ON ASSIGNMENT OF THE OUT-OF-PLANE VIBRATIONS OF THE *trans*-BUTA-1,3-DIENE MOLECULE

Yu.N. Panchenko, A.V. Abramnikov

(Division of Physical Chemistry)

An assignment of the out-of-plane vibrations of the *trans*-buta-1,3-diene molecule was performed by analysis of the isotopic shifts of wavenumbers in the methylene moieties =CHX where X = H, D or T. A suggestion of the mutual reassignment of the wavenumbers belonging to the twisting vibration of the methylene moiety =CH<sub>2</sub> and the out-of-plane vibration of the methine moiety =CH– was shown to be incorrect.

**Keywords:** *trans*-buta-1,3-diene, quantum-chemical calculation, isotopic shifts, assignment of the out-of-plane vibrations.

**Сведения об авторах:** Панченко Юрий Николаевич – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (panchenk@phys.chem.msu.ru); Абраменков Александр Васильевич – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. физ-матем. наук.