

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ И ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ИК-СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОНИТРИЛА

З.И. ГАДЖИЕВ, С.Д. ДЕМУХАМЕДОВА

Бакинский Государственный Университет

370143, Баку, ул. З. Халилова, 23

Методами теоретической колебательной спектроскопии и квантовой химии произведено исследование ИК-спектра поглощения молекулы бензонитрила. Получены частоты и интенсивности нормальных колебаний, сделана подробная теоретическая интерпретация колебательного спектра молекулы бензонитрила с использованием полученных форм нормальных колебаний и распределения энергии по колебательным координатам. Построена теоретическая кривая спектрального распределения коэффициента поглощения. Найден набор силовых и электрооптических параметров, достаточно хорошо описывающий экспериментальный ИК-спектр молекулы бензонитрила.

Молекула бензонитрила имеет большое промышленное значение, так как является растворителем большинства полимеров, а также используется в производстве красителей, высокотемпературных смазок и т.д. Свообразие физических и химических свойств молекулы бензонитрила определяется особенностями ее молекулярного строения.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию колебательного спектра молекулы бензонитрила по методу, изложенному в [1-4]. Все расчеты проводились с помощью комплекса программ LEV [5].

Экспериментальный ИК-спектр поглощения бензонитрила взят из атласа Садтлера [6]. Частоты экспериментальных полос поглощения бензонитрила приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические частоты и интерпретация ИК-спектра бензонитрила

$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{теор. нач}}$	$\nu_{\text{теор. кон.}}$	Форма колебаний	Колебательные координаты	Пот. эн. %	Колебательные координаты
1	2	3	4	5	6	7
383	358	382	0.431 0.251	$C_1C_7N_{13}$ $C_5C_6C_1C_6C_1C_2$	51.337 37.908	$C_1C_7N_{13}$ $C_5C_6C_1C_6C_1C_2$
428	349	430	0.261 0.261	$C_6C_1C_7$ $C_7C_1C_2$	86.190	$C_7C_1C_2$
		449	0.455 0.455 0.228	$C_1C_2C_3C_4C_3C_2$ $C_4C_5C_6C_5C_6C_1$ $C_5C_6C_1C_6C_1C_2$		
466	432	462	0.161 0.090	$C_6C_1C_2$ $C_3C_4C_5$	38.146 36.968	$C_5C_6C_1$ $C_1C_7$
544	510	544	0.443 0.431 0.431	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7$ $C_2C_3C_4C_5C_4C_3$ $C_3C_4C_5C_6C_5C_4$	34.360 33.788	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7$ $C_5C_6C_1C_6C_1C_2$
675	610	673	0.235 0.235	$C_4C_5C_6$ $C_2C_3C_4$	77.054	$C_5C_6C_1$
686	702	686	0.485 0.485 0.469	$C_2C_3C_4C_5C_4C_3$ $C_3C_4C_5C_6C_5C_4$ $C_4C_5C_6C_5C_6C_1$	51.729 37.604	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$ $C_1C_6C_5H_{12}C_6H_{12}$
754	744	753	0.632 0.461 0.413	$C_5C_4C_3H_{10}C_4H_{10}$ $C_6C_1C_2C_7C_1C_7$ $C_6C_1C_2C_1C_2C_3$	62.789	$C_1C_6C_5H_{12}C_6H_{12}$
785	750	789			42.996 25.166	$C_5C_6C_1$ $C_6C_1$
923	907	923	0.757 0.757	$C_1C_6C_5H_{12}C_6H_{12}$ $C_3C_2C_1H_9C_2H_9$	85.835	$C_1C_6C_5H_{12}C_6H_{12}$
1000	981	999	0.850 0.736	$C_5C_4C_3H_{10}C_4H_{10}$ $C_2C_3C_4H_9C_3H_9$	88.639	$C_1C_6C_5H_{12}C_6H_{12}$
1023	1000	1024	0.174 0.174 0.126	$C_4C_5$ $C_3C_4$ $C_3C_4C_5$	87.432	$C_6C_1$
1069	1022	1068	0.267 0.267 0.252 0.252	$C_4C_5C_6$ $C_2C_3C_4$ $C_1C_2H_9$ $H_{12}C_6C_1$	44.836 36.097	$C_5C_6C_1$ $C_6C_1$
1092	1057	1082	0.320 0.320 0.226	$H_8C_2C_3$ $C_5C_6H_{12}$ $H_{12}C_6C_1$	59.554 29.676	$C_6C_1$ $H_{12}C_6C_1$

Продолжение Таблицы 1.

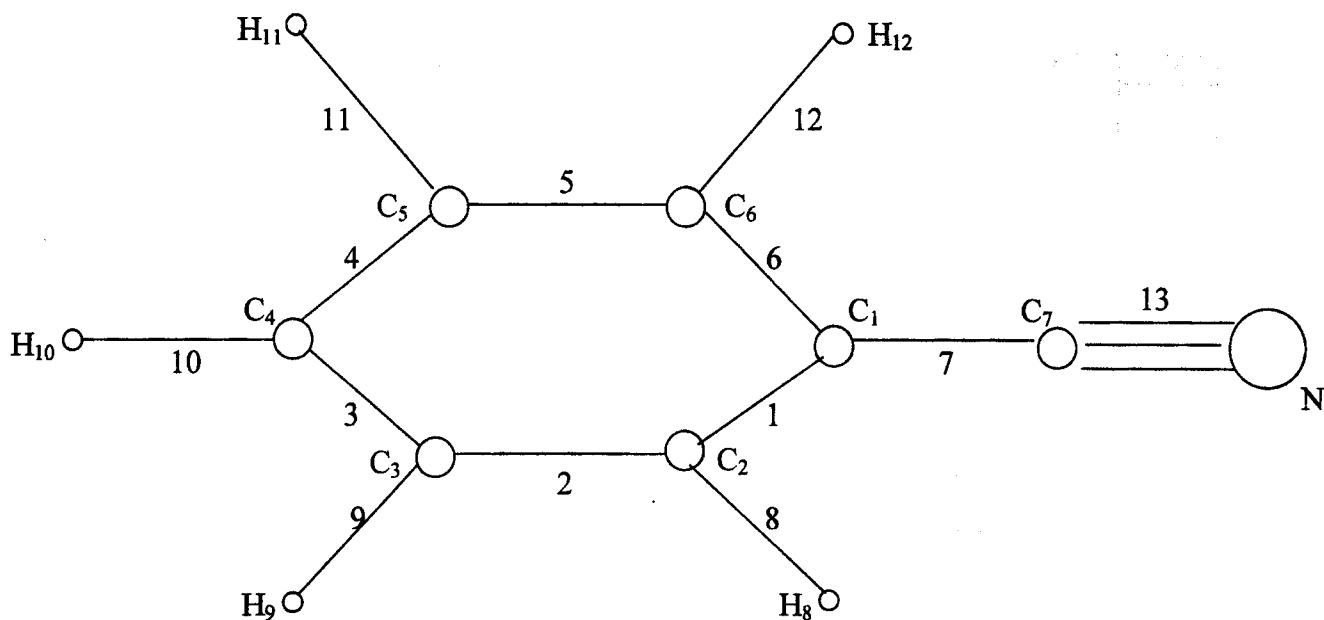
1	2	3	4	5	6	7
			0.226 0.220	$C_1C_2H_8$ $H_{11}C_5C_6$		
1155	1154	1145	0.670 0.670 0.475 0.475	$C_3C_4H_{10}$ $H_{10}C_4C_5$ $C_4C_5H_{11}$ $H_9C_3C_4$	72.118	$H_{12}C_6C_1$
1178	1180	1189	0.484 0.484 0.483 0.477	$C_5C_6H_{12}$ $H_8C_2C_3$ $C_4C_5H_{11}$ $C_2C_3H_9$	98.182	$H_{12}C_6C_1$
1270	1281	1268	0.336 0.336 0.278	$H_8C_2C_3$ $C_5C_6H_{12}$ $C_6C_1C_2$	28.277 26.414	$C_1C_7$ $C_5C_6C_1$
1286	1300	1291	0.417 0.417 0.380	$C_1C_2H_8$ $H_{12}C_6C_1$ $C_5C_6H_{12}$	72.469	$C_6C_1$
1334	1321	1325	0.507 0.507 0.486	$H_{12}C_6C_1$ $C_1C_2H_8$ $C_5C_6H_{12}$	48.977 48.007	$C_6C_1$ $H_{12}C_6C_1$
1446	1438	1444	0.762 0.762	$C_3C_4H_{10}$ $H_{10}C_4C_5$	68.768	$H_{12}C_6C_1$
1495	1505	1501	0.557 0.557 0.546 0.546	$C_2C_3H_9$ $H_{11}C_5C_6$ $C_4C_5H_{11}$ $H_9C_3C_4$	57.408 35.537	$H_{12}C_6C_1$ $C_6C_1$
1600	1600	1602	0.271 0.271 0.251 0.245	$C_3C_4H_{10}$ $H_{10}C_4C_5$ $C_5C_6H_{12}$ $C_6C_1$	80.421	$C_6C_1$
1618	1622	1617	0.384 0.317	$C_1C_2H_8$ $C_6C_1C_2$	73.077	$C_6C_1$
2228	2265	2227	0.404	$C_7N_{13}$	86.735	$C_7N_{13}$
	3056	3057	0.540 0.540	$C_5H_{11}$ $C_3H_9$	98.819	$C_6H_{12}$
	3056	3059	0.823	$C_4H_{10}$	98.801	$C_6H_{12}$
	3061	3062	0.614 0.614	$C_2H_8$ $C_6H_{12}$	98.830	$C_6H_{12}$
	3064	3064	0.539 0.539 0.504	$C_2H_8$ $C_6H_{12}$ $C_5H_{11}$	98.915	$C_6H_{12}$
	3071		0.553 0.474 0.474	$C_4H_{10}$ $C_5H_{11}$ $C_3H_9$		

Частоты полос поглощения, а также значения их абсолютных интенсивностей, определенные из экспериментального спектра, не позволяют высказать точное мнение о строении молекулы. Экспериментальный спектр дает возможность получить информацию о наличии в исследуемом образце той или иной структурной группировки, а также получить неполную информацию о природе наблюдаемых полос поглощения. Для того чтобы установить структуру молекулы и надежно изучить природу полос ее ИК-спектра поглощения, требуется установить связь между наблюдаемыми экспериментальными полосами ИК-спектра молекулы и параметрами, характеризующими молекулу, т.е. необходимо провести теоретические исследования колебательных спектров молекул. Поэтому представляет большой интерес провести теоретический расчет ИК-спектра молекулы бензонитрила.

Молекула бензонитрила состоит из двух фрагментов - нитрильной и фенильной группировок. Модель молекулы бензонитрила, а также номера атомов и система колебательных координат молекулы представлены на рис. 1.

Модель молекулы бензонитрила получена путем сшивки фрагментов бензола и ацетонитрила: в молекуле бензола одна из связей C-H была заменена на фрагмент C≡N из молекулы ацетонитрила. Все геометрические параметры, силовые постоянные и электрооптические параметры, за исключением места соединения фрагментов, сохраняются как у отдельных фрагментов. При соединении фрагментов длина связи C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> места сшивки получилась намного меньше, чем обычная длина связи C-C. Для того чтобы определить длину связи C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>, длина этой связи сначала оптимизировалась квантово-химическими методами расчета MINDO/3, AM1 и PM3. А потом, используя полученное значение длины этой связи, были оптимизированы геометрические параметры всей молекулы теми же методами квантовой химии. Для дальнейшей работы были выбраны значения длин связей, полученные методом MINDO/3, как наиболее разумные на наш взгляд.

Для длин связей C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> и C<sub>7</sub>≡N<sub>13</sub> после оптимизации получены значения 1.456 Å и 1.583 Å, соответственно.



- |                                    |  |   |   |
|------------------------------------|--|---|---|
| 1. C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>   | 13. C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> | 25. C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>   | 36. C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> |
| 2. C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>   | 14. C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> | 26. H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>   | 37. C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>   |
| 3. C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>   | 15. C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> | 27. C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>   | 38. C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>   |
| 4. C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>   | 16. C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> | 28. H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>   | 39. C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub>   |
| 5. C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>   | 17. C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> | 29. C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>   | 40. C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub>   |
| 6. C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>   | 18. C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> | 30. H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>   | 41. C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>   |
| 7. C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>   | 19. C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> | 31. C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>   | 42. C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>   |
| 8. C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>   | 20. C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> | 32. C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>   | 43. C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>  |
| 9. C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>   | 21. C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> | 33. C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>   | 44. C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>   |
| 10. C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 22. H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> | 34. C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |   |
| 11. C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 23. C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> | 35. C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |   |
| 12. C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | 24. H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C              |   |   |

1÷12 —координаты изменения длин связей; 13÷30 —валентных углов; 31÷36 —типа выхода связи из плоскости; 37÷42 —типа изменения двугранных углов; 43÷44 —изменения угла на линейном участке

Рис. 1. Геометрическая модель и система колебательных координат молекулы бензонитрила.

Силловые параметры места сшивки и ряд других интересующих нас силовых постоянных были рассчитаны методами квантовой химии MINDO/3, AM1 и PM3. Окончательными были выбраны параметры, рассчитанные методом PM3, как наиболее разумные. Силовые постоянные для связи C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> получились близкими к характерным значениям силовых постоянных для C-C связей. С полученными силовыми постоянными был произведен расчет частот нормальных колебаний молекулы бензонитрила и полученные начальные значения частот (см.табл.1) сравнивались с частотами экспериментального спектра. Как видно из таблицы, наблюдается недостаточно хорошее согласие теоретически рассчитанных частот и частот экспериментального спектра молекулы бензонитрила. Поэтому на следующем этапе работы для молекулы бензонитрила решалась обратная спектральная задача. При решении обратной спектральной задачи силовые постоянные варьируются до получения достаточно хорошего согласия между теоретическими и экспериментальными частотами. При решении обратной спектральной задачи возникает сложность, связанная с уме-

нием сделать правильное соотношение теоретических и экспериментальных частот. Кроме того, удачное решение обратной спектральной задачи связано с правильным выбором силовых постоянных для вариации, а также с правильным выбором интервала изменения варьируемых силовых постоянных.

Учитывая структурные особенности молекулы бензонитрила, обратная спектральная задача решалась в отдельности для плоских и неплюских колебательных координат. В таблице 1 приведены также значения частот нормальных колебаний бензонитрила, рассчитанные с силовыми постоянными, полученными при решении обратной спектральной задачи. Силовые постоянные и интервал их изменения в процессе решения обратной спектральной задачи приведены в таблице 2. На рис.2 приведен график, наглядно отражающий хорошее соответствие экспериментальных и теоретически рассчитанных частот. Из этого графика видно, что точки, соответствующие  $\nu_{\text{вычисл.}}/\nu_{\text{эксп.}}$  близки к 1-це и имеют небольшое отклонение, которое составляет всего 2-3 %. Хорошее согласие между экспериментальными и теоретически расчи-

танными частотами нормальных колебаний молекулы бензонитрила (см. табл.1) подтверждает правильность сделанного соотношения частот, а также правильный выбор варьируемых силовых постоянных и интервала их изменения при решении обратной спектральной задачи.

Учитывая физический смысл неравномерного распределения энергии по колебательным координатам и формы нормальных колебаний, соответствующие максимумам полос поглощения, нами был проведен анализ природы каждой полосы поглощения ИК-спектра молекулы бензонитрила. Анализ форм нормальных колебаний позволяет установить степень участия той или иной колебательной координаты в данной полосе поглощения, а исследование распределения потенциальной энергии по различным колебательным координатам позволяет уста-

новить в какой части молекулы или в каком структурном элементе локализована потенциальная энергия данного нормального колебания молекулы.

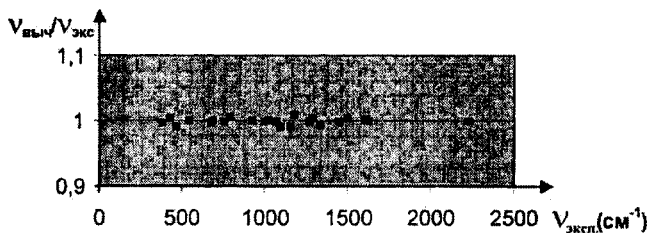


Рис.2.  $\nu_{\text{вычисл.}} / \nu_{\text{эксп.}}$  от  $\nu_{\text{эксп.}}$ .

Таблица 2. Силовые постоянные молекулы бензонитрила

Нач. значения силовых пост.	Интервал изменения	Оконч. значения силовых пост.	Силовые постоянные
11.095	1.000	11.202	$C_1C_2 - C_1C_2$ (1-1)
8.090	1.000	7.845	$C_1C_7 - C_1C_7$ (7-7)
27.700	2.000	26.778	$C_7N_{13} - C_7N_{13}$ (43-43)
0.835	0.800	0.964	$C_1C_2 - C_1C_3$ (1-2)
0.544	0.200	0.629	$C_1C_2 - C_6C_1C_2$ (1-13)
0.115	0.110	0.071	$C_1C_2 - C_1C_2H_8$ (1-21)
-0.397	0.400	-0.490	$C_1C_2 - H_8C_2C_3$ (1-22)
1.129	0.900	1.508	$C_6C_1C_2 - C_6C_1C_2$ (13-13)
0.669	0.700	1.096	$C_6C_1C_7 - C_6C_1C_7$ (19-19)
-0.160	0.200	-0.124	$C_6C_1C_2 - C_1C_2C_3$ (13-14)
0.023	0.030	-0.036	$C_6C_1C_7 - C_3C_6H_{12}$ (19-29)
-0.069	0.030	-0.072	$C_1C_2H_8 - H_8C_2C_3$ (21-22)

2 этап

0.643	0.30	0.748	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7 - C_6C_1C_2C_7C_1C_7$ (31-31)
0.249	0.20	0.280	$C_6C_1C_2C_1C_2C_3 - C_6C_1C_2C_1C_2C_3$ (37-37)
0.107	0.10	0.109	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7 - C_3C_2C_1H_8C_2H_8$ (31-32)
-0.025	0.03	-0.030	$C_3C_2C_1H_8C_2H_8 - C_6C_1C_2C_1C_7C_3$ (32-37)
0.017	0.03	-0.020	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7 - C_2C_3C_4C_5C_4C_3$ (32-40)
0.212	0.20	0.202	$C_6C_1C_2C_1C_2C_3 - C_2C_3C_4C_5C_4C_3$ (37-39)

При анализе распределения энергии по колебательным координатам ИК-спектр поглощения молекулы бензонитрила можно разбить на три области.

Первая область: 300 – 1000  $\text{см}^{-1}$ . В этой области в основном проявляются полосы поглощения, связанные с колебательными координатами выхода из плоскости: 382, 544, 686, 753, 923, 999  $\text{см}^{-1}$ . В полосах поглощения 753, 923 и 999  $\text{см}^{-1}$  потенциальная энергия локализована в колебательных координатах выхода из плоскости СН связей и составляет соответственно 62%, 85,8% и 88,6%. Таким образом, эти частоты полностью сохраняют свою характеристичность, что соответствует экспериментальным данным. Для других частот нормальных колебаний этой области потенциальная энергия в различной степени распределена по всем колебательным координатам выхода из плоскости. Наряду с отмеченными частотами в этой области наблюдаются полосы поглощения 430, 462, 673 и 789  $\text{см}^{-1}$ . Появление частот 430 и 673  $\text{см}^{-1}$  связано с колебаниями угловых колебательных координат  $C_7C_1C_2$  и  $C_5C_6C_1$ , локализация потенциальной энергии в которых составляет соответственно 86 % и 77 %. Как видно, эти полосы сохраняют свою характеристичность. В полосе поглощения 462  $\text{см}^{-1}$  потенциальная энергия в основ-

ном равномерно распределена между колебательными координатами  $C_5C_6C_1$  и  $C_1C_7$ . Потенциальная энергия полосы 789  $\text{см}^{-1}$  в основном локализована в координате  $C_5C_6C_1$  и частично в координате  $C_6C_1$ .

Вторая область: 1000-1650  $\text{см}^{-1}$ . Наблюдаемые в этой области полосы поглощения связаны с колебаниями связей, образующих кольцо, колебаниями углов между этими связями, а также колебаниями углов, образованных связями  $C_1-C_7$  и  $C-H$  со связями кольца. Анализ распределения потенциальной энергии по колебательным координатам (см.табл.1) показывает, что у частот 1024, 1291, 1602 и 1617  $\text{см}^{-1}$  потенциальная энергия локализована в связях, образующих кольцо. Эти полосы поглощения характеристичны для бензольного кольца. Потенциальная энергия распределена приблизительно в одинаковой степени между координатами  $C_6C_1$  и  $C_{12}C_6C_1$ . За счет колебаний этих координат, т.е. за счет их изменения, появляются полосы поглощения 1082, 325, 1501  $\text{см}^{-1}$ . Для частоты нормального колебания 1068  $\text{см}^{-1}$  потенциальная энергия распределена приблизительно одинаково между колебательными координатами  $C_5C_6C_1$  и  $C_6C_1$ . Для полосы поглощения 1286  $\text{см}^{-1}$  потенциальная энергия равномерно распределяется между колебательными

координатами  $C_1C_7$  и  $C_3C_6C_1$ . В этом интервале частот колебательного спектра молекулы бензонитрила наблюдаются характеристические полосы поглощения 1145, 1189, 1444  $cm^{-1}$ , потенциальная энергия которых концентрируется в колебательных координатах  $H_{12}C_6C_1$  и составляет соответственно 72%, 98% и 63%.

Третья высокочастотная область: 2000-3100  $cm^{-1}$ . В этой области наблюдаются полосы поглощения 2027, 3057, 3059, 3062 и 3064  $cm^{-1}$ . Потенциальная энергия этих полос поглощения локализуется в связях  $C_7N_{11}$  и  $C_6H_{12}$ .

Проведем анализ форм нормальных колебаний молекулы бензонитрила.

Область 300-1000  $cm^{-1}$ . Здесь наблюдаются полосы поглощения, соответствующие неплоским колебаниям молекулы. Полоса 686  $cm^{-1}$  возникает за счет изменения колебательных координат кручения, а полосы 923 и 999  $cm^{-1}$  соответствуют колебаниям выхода из плоскости связей СН. Эти полосы характеристические. Другие полосы поглощения, соответствующие неплоским колебаниям молекулы (382, 544, 753  $cm^{-1}$ ), наблюдаются за счет участия в различной степени всех колебательных координат выхода из плоскости, и поэтому эти частоты не будут характеристическими. Полосы поглощения 462 и 673  $cm^{-1}$  связаны с деформацией угловых координат кольца. За счет изменения координат  $C_6C_1C_7$  и  $C_7C_1C_2$  наблюдается полоса поглощения 430  $cm^{-1}$ .

Анализ форм нормальных колебаний в области 1000-1650  $cm^{-1}$  позволяет прийти к выводу, что участие в колебании кольцевых связей и углов приводит к появлению полосы поглощения 1024  $cm^{-1}$ . Если эту полосу принять как исключение, то появление остальных полос в этой области спектра в основном связано с участием в колебании координат НСС. В появлении частот поглощения 1602 и 1291  $cm^{-1}$  частично участвуют колебательные координаты кольца – как связи, так и углы. Таким образом, в этой области колебательного спектра молекулы бензонитрила полосы поглощения наблюдаются за счет смешанного участия кольцевых координат и всех остальных колебательных координат, а это позволяет утверждать, что в этой области все полосы смешанного типа и нет характеристических полос.

Высокочастотная область 2000-3100  $cm^{-1}$ . Анализ форм нормальных колебаний полос поглощения наблюдаемых в высокочастотной области (табл.1) показывает, что эти полосы поглощения полностью характеристические. Полосы в области 2800-3100  $cm^{-1}$  обязаны своим появлением валентным колебаниям С-Н связей молекулы: это связи  $C_2H_8$ ,  $C_3H_9$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{11}$ ,  $C_6H_{12}$ .

Полоса 2227  $cm^{-1}$  связана с изменением колебательной координаты тройной связи  $C_7\equiv N_{13}$ .

Таким образом, анализ полос поглощения по формам нормальных колебаний и распределению потенциальной энергии по различным колебательным координатам позволяет полностью установить природу каждой отдельной полосы поглощения. Начальные значения силовых постоянных, интервал их изменения, а также окончательные значения силовых постоянных, полученных после решения обратной спектральной механической задачи бензонитрила, приведены в таблице 2.

При постановке обратной спектральной механической задачи для бензонитрила варьировалось всего 40 % силовых постоянных из всей совокупности силовых постоянных, описывающих силовое поле молекулы бензонитри-

ла. Выбор силовых постоянных для вариации и выбор интервала изменения этих постоянных основан на анализе результатов решения прямой спектральной задачи. Как видно из табл.2, полученные после решения обратной механической задачи значения силовых постоянных бензонитрила незначительно отличаются от начальных значений. Хорошее согласие теоретических и экспериментальных частот еще раз подтверждает правильность выбора для вариации силовых постоянных и интервала их изменения.

После решения частотной задачи нами был проведен расчет интенсивностей ИК полос поглощения для молекулы бензонитрила.

Колебания многоатомных молекул непосредственно проявляются в инфракрасных спектрах поглощения соответствующих молекул. Процесс поглощения происходит в результате взаимодействия электронов и ядер молекул с электромагнитным полем световой волны. При колебаниях ядер деформируется электронная оболочка молекулы. Характер этих деформаций зависит как от строения этой оболочки, так и от свойств самих колебаний. Особенности строения электронной оболочки молекулы наиболее полно проявляются в интенсивностях и поляризациях спектральных линий и полос. Исследуя интенсивности и поляризации в колебательных спектрах, мы можем получить сведения о параметрах, характеризующих электронную оболочку молекулы. В первую очередь это дипольные моменты и поляризуемости отдельных связей и их производные по колебательным координатам. Наряду с применением аппарата квантовой механики к задаче интенсивностей колебательного спектра поглощения, дающего пока еще из-за сложности строения многоатомных молекул некоторое расхождение с экспериментом, наиболее реальной основой для теоретического исследования интенсивностей в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул является валентно-оптическая теория [1].

Расчет интенсивностей бензонитрила был произведен с помощью программы [5], созданной на основе полуэмпирической валентно-оптической теории, причем вычисления завершаются построением непосредственно теоретического ИК-спектра молекулы. Преимуществом такого подхода является возможность визуально сравнивать теоретически полученные спектры с экспериментальными. Наглядность метода позволяет точнее и оперативнее решать колебательные задачи.

При расчете интенсивностей возможно решение двух типов электрооптических задач – прямой и обратной. Для решения прямой электрооптической задачи, когда интенсивности и поляризации полос поглощения вычисляются на основе известных электрооптических параметров, необходимо вводить в компьютер электрооптические параметры молекул – дипольные моменты связей и их производные по колебательным координатам. С другой стороны эти параметры можно вычислить из абсолютных интенсивностей экспериментальных полос поглощения ИК-спектров молекул - это обратная электрооптическая задача, когда на основе экспериментальных данных по интенсивностям и поляризациям полос поглощения определяются электрооптические параметры.

Для решения обратной электрооптической задачи для молекулы бензонитрила нами была вычислена абсолютная интенсивность для всех наблюдаемых в эксперимен-

тальном ИК-спектре молекулы бензонитрила полос поглощения. Перед решением обратной электрооптической задачи необходимо вначале решить прямую электрооптическую задачу. Начальные значения электрооптических параметров можно задавать двумя способами. Если исследуемая молекула состоит из уже известных фрагментов, то начальные значения электрооптических параметров задаются такие же, как у фрагментов. Но для молекулы бензонитрила начальные значения электрооптических параметров были нами определены с помощью методов квантовой химии и полученные результаты приведены в таблице 3 в скобках. Вычисленные с этими электрооптическими параметрами интенсивности полос поглощения бензонитрила оказались сильно отличающимися

ся от экспериментальных интенсивностей соответствующих полос поглощения. Поэтому для уточнения электрооптических параметров нами была решена обратная электрооптическая задача. При решении обратной электрооптической задачи параметр суммы разности квадратов вычисленных и экспериментальных интенсивностей должен быть минимальным и, кроме того, варьируемые параметры не должны выходить за пределы установленного исследователем интервала, который обычно устанавливается на основе дополнительных физических соображений. Практика решения обратных электрооптических задач показала, что выбор интервала изменения исключает многочисленные решения нелинейной задачи.

Таблица 3. Электрооптические параметры молекулы бензонитрила.

$\mu_7 = -0.427(-1.292)$	$\mu_8 = 0.816(0.605)$	$\mu_9 = 0.816(0.605)$	$\mu_{10} = 0.480(0.605)$
$\mu_{11} = 0.816(0.605)$	$\mu_{12} = 0.816(0.605)$	$\mu_{13} = 2.020(-0.348)$	

$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_1} = 0.044(0.436)$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \theta_1} = -0.019(-0.040)$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_7} = -2.263(-2.474)$
$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial \theta_7} = -0.116(-0.329)$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \theta_8} = 0.463(1.080)$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_{43}} = 0.542(-0.338)$
$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial \theta_{43}} = -0.230(-1.450)$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_{19}} = -0.557(0.216)$	$\frac{\partial \mu_{12}}{\partial \theta_{19}} = -0.296(-0.149)$
$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial \theta_{19}} = -0.022(-0.009)$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_{21}} = 0.421(-0.241)$	$\frac{\partial \mu_9}{\partial \theta_{22}} = -0.074(-0.158)$
$\frac{\partial \mu_7}{\partial \theta_{44}} = -0.450$	$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial \theta_{44}} = 0.750$	

Прежде чем решать обратные электрооптические задачи нами была проанализирована зависимость интенсивностей полос поглощения от электрооптических параметров (табл. 4).

Электрооптические задачи для молекулы бензонитрила решались в три этапа. Сначала обратная электрооптическая задача была решена для дипольных моментов и найдены значения дипольных моментов, соответствующие экспериментальным интенсивностям тех полос поглощения, которые зависят от этих дипольных моментов. А затем была решена обратная электрооптическая задача для производных дипольных моментов по колебательным координатам. Начальные значения электрооптических параметров и значения электрооптических параметров после решения обратной электрооптической задачи для молекулы бензонитрила приведены в таблице 3.

На основе полученных электрооптических параметров был построен теоретический ИК-спектр молекулы бензонитрила. На рис.3 приведены экспериментальный и полученный нами теоретический спектры молекулы бензонитрила. Сравнение спектральных кривых показывает, что электрооптические параметры определены с достаточной точностью. Для установления природы полос поглощения ИК-спектра молекулы бензонитрила нами была проанализирована зависимость теоретических интенсивностей от электрооптических параметров (см. табл. 4).

В низкочастотной области (300-1000 см<sup>-1</sup>) за исключением полос поглощения с частотами 430, 673, 789 см<sup>-1</sup> все остальные полосы поглощения проявляются за счет дипольных моментов структурного элемента С-С≡N и СН связей. Кроме этого, в этих колебаниях в разной степени принимают участие производные этих дипольных моментов по колебательным координатам. Интенсивности полос поглощения 462 и 999 см<sup>-1</sup> в основном определяются дипольными моментами всех связей и их производными по колебательным координатам.

Область 1000-1600 см<sup>-1</sup>. В этом интервале наблюдаемые полосы поглощения 1069, 1188, 1269, 1502 и 1621 см<sup>-1</sup> зависят от дипольных моментов всех С-Н связей, за исключением связи С<sub>4</sub>-Н<sub>10</sub>, и от производных дипольных моментов этих связей по угловым колебательным координатам, а также от производных дипольных моментов структурного элемента С-С≡N по угловым координатам.

В этой и низкочастотной областях спектра интенсивности полос поглощения, наблюдаемые при 430, 673, 1083, 1146, 1293, 1327, 1448 и 1606 см<sup>-1</sup> зависят от дипольных моментов полярных связей типа С<sub>4</sub>-Н<sub>10</sub> и от их производных по угловым колебательным координатам.

В высокочастотной области интенсивность полосы поглощения 2228 см<sup>-1</sup> не зависит от дипольных моментов полярных связей, а определяется производными дипольного момента структурного элемента С-С≡N по угловым

Таблица 4. Частоты и интенсивности ИК-спектра молекулы бензонитрила и зависимость интенсивности от электрооптических параметров

$\nu_{\text{эксп.}}$	$I_{\text{эксп.}}$	$I_{\text{теор.}}$	Вклад $\mu$	Дип. моменты	Вклад $\partial\mu_i/\partial Q_j$	Производные дип. мом. по кол. коор		
383	3.4	3.88	0.263	$\mu_{13}$	0.421	$\partial\mu_7/\partial Q_{44}$		
			0.142	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$				
			-0.126	$\mu_{10}$	0.421	$\partial\mu_{13}/\partial Q_{44}$		
			-0.123	$\mu_7$				
428	3.9	4.16	0.217	$\mu_7$	-0.452	$\partial\mu_8/\partial Q_{20}$		
			-0.196	$\mu_{13}$	-0.108	$\partial\mu_8/\partial Q_{41}$		
466	2.8	3.26	-		-0.161	$\partial\mu_7/\partial Q_{19}$		
					-0.161	$\partial\mu_{13}/\partial Q_{19}$		
					-0.097	$\partial\mu_{13}/\partial Q_7$		
					-0.097	$\partial\mu_7/\partial Q_7$		
544	12.1	10.93	0.698	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.339	$\partial\mu_7/\partial Q_{44}$		
			0.179	$\mu_7$				
			-0.131	$\mu_{13}$	-0.339	$\partial\mu_{13}/\partial Q_{44}$		
			-0.054	$\mu_{10}$				
675	0.45	0.33	-0.104	$\mu_{10}$	0.087	$\partial\mu_8/\partial Q_{20}$		
686	19.8	19.31	0.998	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.127	$\partial\mu_7/\partial Q_{44}$		
			0.321	$\mu_{10}$				
			0.091	$\mu_7$	-0.127	$\partial\mu_{13}/\partial Q_{44}$		
754	22.9	20.35	1.02	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.215	$\partial\mu_7/\partial Q_{44}$		
			0.467	$\mu_{10}$				
			-0.143	$\mu_7$	0.215	$\partial\mu_{13}/\partial Q_{44}$		
			0.055	$\mu_{13}$				
785	1.20	1.55	0.134	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.178	$\partial\mu_8/\partial Q_{23}$		
							-0.159	$\partial\mu_7/\partial Q_{41}$
							0.126	$\partial\mu_7/\partial Q_{19}$
							0.126	$\partial\mu_{13}/\partial Q_{19}$
							-0.119	$\partial\mu_{13}/\partial Q_7$
							-0.119	$\partial\mu_7/\partial Q_7$
923	5.5	4.99	-0.902	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.088	$\partial\mu_7/\partial Q_{44}$		
			0.455	$\mu_{10}$				
			0.059	$\mu_7$	-0.088	$\partial\mu_{13}/\partial Q_{44}$		
1000	1.56	0.62	0.596	$\mu_{10}$	-			
1023	5.4	4.96	0.521	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.521	$\partial\mu_8/\partial Q_{41}$		
							-0.494	$\partial\mu_8/\partial Q_{23}$
							-0.203	$\partial\mu_7/\partial Q_{21}$
							-0.103	$\partial\mu_7/\partial Q_{19}$
							-0.103	$\partial\mu_{13}/\partial Q_{19}$
1069	0.5	0.003	-0.520	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.507	$\partial\mu_7/\partial Q_{21}$		
					0.342	$\partial\mu_8/\partial Q_{23}$		
					0.232	$\partial\mu_7/\partial Q_{41}$		
					0.216	$\partial\mu_8/\partial Q_{41}$		
					-0.138	$\partial\mu_7/\partial Q_{19}$		
		-0.138	$\partial\mu_{13}/\partial Q_{19}$					
1092	5.9	5.68	-0.498	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	1.294	$\partial\mu_8/\partial Q_{23}$		
			-0.267	$\mu_{10}$	0.726	$\partial\mu_8/\partial Q_{41}$		
			0.068	$\mu_7$	-0.303	$\partial\mu_8/\partial Q_{20}$		
1155	1.45	1.07	0.630	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.133	$\partial\mu_8/\partial Q_{41}$		
			-0.629	$\mu_{10}$				
1178	3.8	4.68	-		0.957	$\partial\mu_8/\partial Q_{23}$		
					-0.952	$\partial\mu_7/\partial Q_{21}$		

Продолжение таблицы 4.

1270	2.1	0.51	-0.670	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.793 0.277 0.277  0.247 -0.231	$\partial\mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial\mu_7 / \partial q_{19}$ $\partial\mu_{13} / \partial q_{19}$  $\partial\mu_7 / \partial q_{21}$ $\partial\mu_{13} / \partial q_7$
1286	0.5	0.61	-0.114	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.304 -0.230 0.096	$\partial\mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial\mu_8 / \partial q_1$ $\partial\mu_8 / \partial q_{20}$
1334	0.4	0.199	-0.198 0.162	$\mu_{10}$ $\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.278  0.147 0.090	$\partial\mu_8 / \partial q_{20}$  $\partial\mu_8 / \partial q_1$ $\partial\mu_8 / \partial q_{23}$
1446	18.2	17.17	0.597 0.483	$\mu_{10}$ $\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-2.228  0.726 -0.274	$\partial\mu_8 / \partial q_{23}$  $\partial\mu_8 / \partial q_1$ $\partial\mu_8 / \partial q_{20}$
1495	17.1	18.9	-1.310	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	2.020 0.855  -0.545 -0.217 -0.120  -0.120	$\partial\mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial\mu_7 / \partial q_{21}$  $\partial\mu_8 / \partial q_1$ $\partial\mu_7 / \partial q_1$ $\partial\mu_7 / \partial q_{19}$  $\partial\mu_{13} / \partial q_{19}$
1600	1.5	0.1086	0.189 -0.119	$\mu_{10}$ $\mu_7$	-0.489 0.347	$\partial\mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial\mu_8 / \partial q_8$
1618	0.9	0.54	0.173	$\mu_8, \mu_9, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.762 0.349  0.316  0.316 0.189 0.158  -0.150  -0.117 -0.117	$\partial\mu_7 / \partial q_{21}$ $\partial\mu_7 / \partial q_1$  $\partial\mu_7 / \partial q_{19}$  $\partial\mu_{13} / \partial q_{19}$ $\partial\mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial\mu_8 / \partial q_{20}$  $\partial\mu_8 / \partial q_1$  $\partial\mu_{13} / \partial q_7$ $\partial\mu_7 / \partial q_7$
2228	12.3	10.6	-		-0.404 -0.404  0.283 0.283  0.091 -0.070	$\partial\mu_7 / \partial q_{43}$ $\partial\mu_{13} / \partial q_{43}$  $\partial\mu_{13} / \partial q_7$ $\partial\mu_7 / \partial q_7$  $\partial\mu_7 / \partial q_{21}$ $\partial\mu_{13} / \partial q_{19}$
3057	0.10	0.03	-		0.071  0.062 -0.060	$\partial\mu_8 / \partial q_{23}$  $\partial\mu_8 / \partial q_8$ $\partial\mu_8 / \partial q_{20}$
3059	0.7	0.58	-		-0.396	$\partial\mu_8 / \partial q_8$
3062	3.2	4.66	-		-1.280  -0.146 0.128	$\partial\mu_8 / \partial q_8$  $\partial\mu_8 / \partial q_{23}$ $\partial\mu_8 / \partial q_1$
3064	14.2	12.9	-		-1.807  0.263 -0.086	$\partial\mu_8 / \partial q_8$  $\partial\mu_8 / \partial q_1$ $\partial\mu_8 / \partial q_{23}$
3071	2.01	2.45	-		-0.619 0.126	$\partial\mu_8 / \partial q_8$ $\partial\mu_8 / \partial q_1$
	-	-	-		-	
	-	-	-		-	
	-	-	-		-	



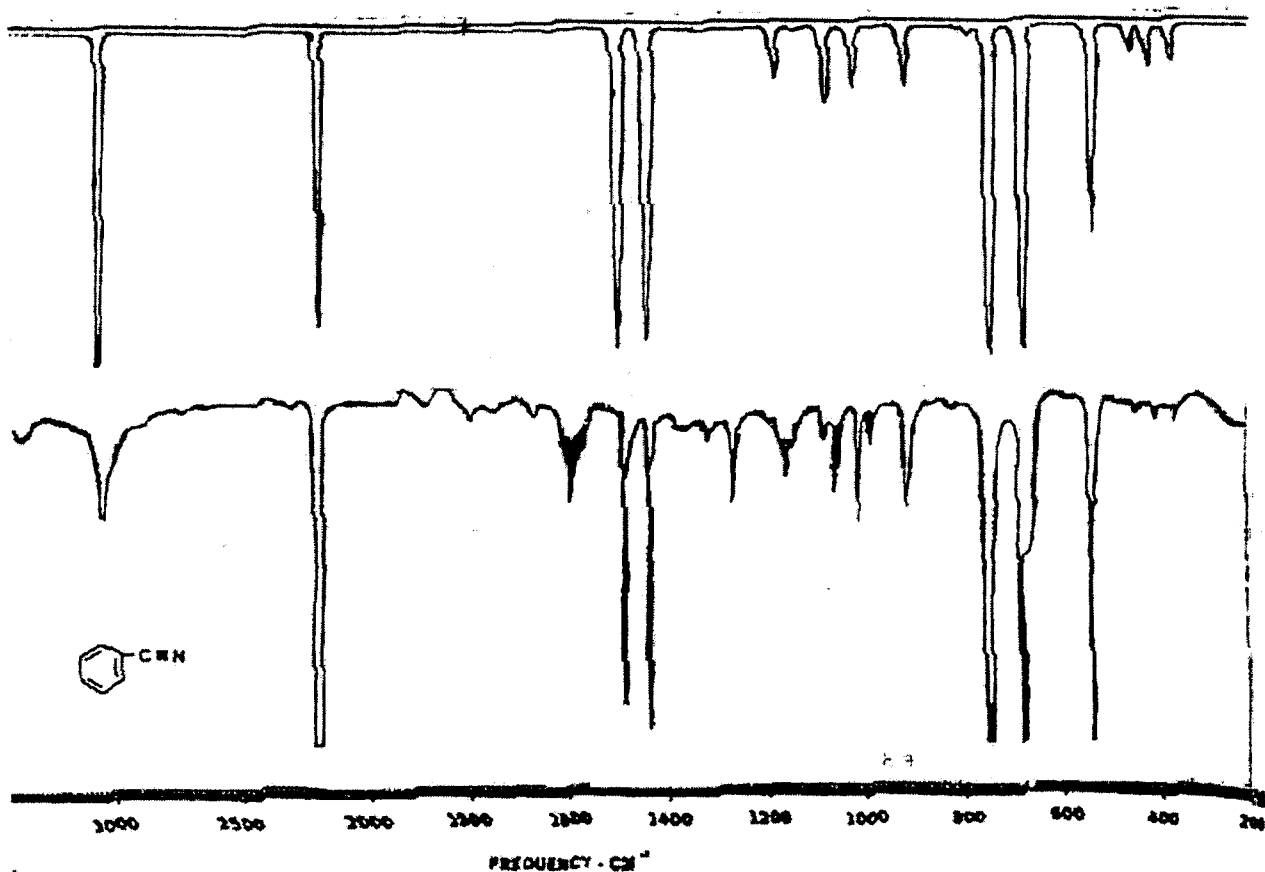


Рис. 3. Теоретический (вверху) и экспериментальный спектры молекулы бензонитрила

колебательным координатам. Интенсивность полос поглощения  $3057, 3059, 3062, 3064$  и  $3072 \text{ см}^{-1}$  зависит от производных дипольного момента связей типа  $\text{C}_2\text{H}_8$  по угловым колебательным координатам.

На основе анализа зависимости интенсивности от электрооптических параметров полосы поглощения ИК-спектра молекулы бензонитрила можно разделить на 4 группы.

1-ая группа полос поглощения, наблюдаемая в низкочастотной области, определяется дипольными моментами всех полярных связей и производными дипольных моментов по угловым колебательным координатам структурного элемента  $\text{C}=\text{N}$ .

2-ая и 3-ья группы, как выше уже было отмечено, в основном находятся в области  $1000\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$ .

4-ая группа полос поглощения наблюдается в области  $2000\text{-}2100 \text{ см}^{-1}$  и их интенсивность не зависит от дипольных моментов полярных связей  $\text{CCN}$  и  $\text{CH}$ , а определяет-

ся производными дипольных моментов этих связей по колебательным координатам.

В результате теоретического исследования было установлено, что полосы поглощения  $382, 462, 544, 685, 753, 999, 3057$  и  $3062 \text{ см}^{-1}$  полностью поляризованы. Остальные полосы поглощения частично поляризованы. Кроме того, с помощью теоретического исследования было установлено, что интенсивность полос поглощения  $456, 844$  и  $491 \text{ см}^{-1}$  не зависит ни от каких электрооптических параметров, и поэтому их интенсивность не наблюдается в ИК-спектре молекулы бензонитрила.

Таким образом, нами проведено полное теоретическое исследование ИК-спектра молекулы бензонитрила вплоть до построения теоретической кривой спектрального распределения коэффициента поглощения, сделана полная интерпретация спектра, установлена природа каждой полосы поглощения, найдены силовые и электрооптические параметры, описывающие колебательный спектр молекулы.

- [1] М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельшечевич, Б.И. Степанов. Колебания молекул. М., Наука, 1972.
- [2] Л.А. Грибов. Введение в молекулярную спектроскопию. М., Наука, 1976.
- [3] Л.А. Грибов, В.А. Дементьев. Методы алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., Наука, 1981.

- [4] Л.А. Грибов, В.А. Дементьев. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. Москва. Наука, 1989.
- [5] Л.А. Грибов. Light Elucidation of Vibrations. Описание программы и инструкция пользователю. ООО "Инлан", 1995.
- [6] The Saddler standard spectra infrared grating spectra Philadelphia: Saddler research laboratories, 1978.

**Z.İ. Hacıyev, S.D. Demühəmmədova**

**BENZONİTRİL MOLEKULUNUN İQ SPEKTRİNİN UDMA ZOLAQLARININ NORMAL RƏQSLƏRİNİN  
TEZLİK VƏ İNTENSİVLİYİNİN TƏDQIQI**

Benzonitril molekulunun İQ-udma spektri nəzəri rəqs spektri və kvant kimyası metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Benzonitril molekulunun normal rəqslərinin tezlikləri və intensivliyi hesablanmış və rəqsin formasına və potensial enerjisinin rəqs koordinatlarına görə paylanmasına əsasən molekulun rəqs spektrinin nəzəri interpretasiyası verilmişdir. Molekulun İQ-udma spektri nəzəri qurulmuşdur. Benzonitril molekulunun təcrübi İQ-udma spektrinə uyğun elektrooptik parametrlər və qüvvə sabitləri toplusu tapılmışdır.

**Z.I. Hadjiyev, C.D. Demukhamedova**

**THE INVESTIGATION OF THE NORMAL OSCILLATIONS FREQUENCIES AND IR ABSORPTION  
SPECTRUM INTENSITY OF THE BENZONITRILE MOLECULE.**

IR-absorption spectrum of the benzonitrile molecule were investigated by the methods of theoretical vibratory spectroscopy and quantum chemistry. The frequencies and intensity of normal oscillations are observed. Theoretical interpretation of the vibration spectrum of the benzonitrile molecule is made on the base of the obtained forms of normal oscillations and energy distribution on vibratory coordinates. The theoretical curve of the spectral distribution of an absorption coefficient is constructed. The set of the force constants and electrooptic parameters described the experimental IR-spectrum of the benzonitrile molecule is obtained.

*Дата поступления: 03.11.00*

*Редактор: М.К. Керимов*