

РАСЧЕТ ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ О-ТОЛУНИТРИЛ

С.Д. ДЕМУХАМЕДОВА, З.И. ГАДЖИЕВ

Бакинский Государственный Университет

370143, Баку, ул. З. Халилова, 23

Методами теоретической колебательной спектроскопии и квантовой химии произведено исследование частот нормальных колебаний ИК-спектра поглощения молекулы о-толунитрил. Произведена полная теоретическая интерпретация колебательного спектра молекулы о-толунитрил на основе полученных форм нормальных колебаний и распределения энергии по колебательным координатам. Получен набор силовых постоянных, практически точно описывающий экспериментальные частоты ИК-спектра молекулы о-толунитрил.

Ранее нами с помощью программ теоретического расчета колебательных спектров многоатомных молекул LEV было проведено исследование ИК-спектра поглощения молекулы бензонитрила [1]. В настоящей работе мы переходим к теоретическому исследованию следующей молекулы этого ряда – о-толунитрил. Расчеты проводились с помощью комплекса программ по расчету колебательных спектров многоатомных молекул LEV [2] по методу, изложенному в [3-6]. Экспериментальный ИК-спектр молекулы о-толунитрил взят нами из атласа Садтлера [7].

Геометрическая модель, номера атомов и система колебательных координат молекулы о-толунитрил представлены на рис.1.

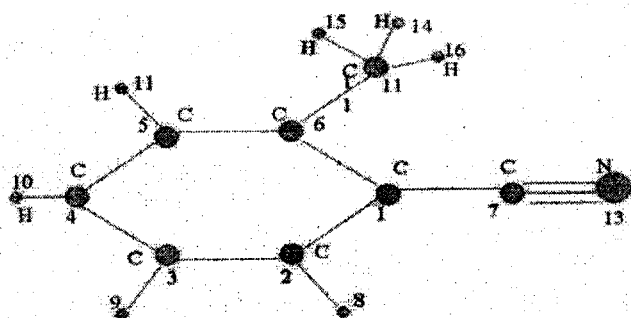


Рис.1. Геометрическая модель и нумерация атомов молекулы о-толунитрил.

Пространственная модель молекулы была создана с помощью фрагментарного метода расчета. В качестве

фрагментов нами были использованы модели молекулы бензонитрила и этана. В молекуле бензонитрила на связь C_6H_{12} накладывается группировка $C-CH_3$ из молекулы этана и фрагменты сшиваются по этой связи. В результате шивки получена модель молекулы о-толунитрила, в которой полностью сохраняются все геометрические, силовые и электрооптические параметры соответствующих фрагментов, кроме параметров места сшивки, где длина сшиваемой связи остается как CN связь бензонитрила, т.е. ее значение намного меньше типичных значений для длины $C-C$ связи. Для установления значения длины связи C_6-C_{12} в полученной модели о-толунитрила нами были проведены расчеты квантово-химическими методами MINDO/3, AM1 и PM3 сначала для отдельно взятой связи C_6-C_{12} , а затем, используя полученное для нее значение, этими же методами были оптимизированы все геометрические параметры молекулы о-толунитрила. В результате этих расчетов длина связи C_6-C_{12} получилась равной $1,539 \text{ \AA}$, а это очень близко к характерным значениям для длины химической связи $C-C$.

Начальные значения силовых параметров были взяты из молекул этана и бензонитрила, а начальные значения силовых параметров места сшивки рассчитаны методами квантовой химии. С таким набором параметров силового поля молекулы была решена прямая спектральная задача для молекулы о-толунитрила и получены начальные значения теоретических частот нормальных колебаний молекулы (см. табл.1). Частоты экспериментальных полос поглощения молекулы о-толунитрила также приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические частоты и интерпретация колебательного спектра молекулы о-толунитрил.

$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{теор. нач.}}$	$\nu_{\text{теор. кон.}}$	Форма колеб.	Колебательные координаты	Пот.эн., %	Кол. коорд.
1	2	3	4	5	6	7
342	364	343	0.443	$C_1C_7N_{13}$	39.541	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$
			0.300	$C_1C_6C_5C_{12}C_6C_{12}$	30.138	$C_1C_7N_{13}$
			0.309	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$	26.886	$C_1C_6C_5C_{12}C_6C_{12}$
			0.218	$C_6C_1C_7C_1C_2C_3$		
389	373	401	0.192	$C_7C_1C_2$	34.424	$C_5C_6C_1$
			0.135	$C_6C_1C_2$	27.361	$C_7C_1C_2$
					17.956	C_1C_7
					6.674	C_6C_1
432	431	430	0.533	$C_4C_5C_6C_3C_6C_1$	65.086	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$
			0.357	$C_1C_2C_3C_4C_3C_2$	25.592	$C_1C_6C_5C_{12}C_6C_{12}$
			0.273	$C_5C_6C_1C_5C_1C_2$	7.440	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$
469	437	461	0.232	$C_6C_1C_7$	37.881	$C_7C_1C_2$

продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
			0.163	$C_{12}C_6C_1$	19.161	$C_{12}C_6C_1$
					13.783	$C_5C_6C_1$
					10.007	C_6C_1
544	525	535	0.178	$C_4C_5C_6$	43.638	$C_5C_6C_1$
			0.172	$C_5C_6C_1$	14.505	C_5C_{12}
			0.144	$C_1C_2C_3$	12.785	$C_7C_1C_2$
					10.610	C_6C_1
					9.593	$H_{11}C_5C_6$
566	529	566	0.519	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7$	42.255	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$
			0.431	$C_2C_3C_4C_5C_4C_3$	41.594	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7$
			0.388	$C_3C_4C_5C_6C_5C_4$	6.444	$C_1C_7N_{13}$
			0.325	$C_1C_7N_{13}$	6.017	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$
694	717	706	0.214	$C_3C_4C_5$	32.131	$C_5C_6C_1$
			0.207	$C_4C_5C_6$	30.170	C_6C_1
			0.179	$C_1C_2C_3$	17.677	C_1C_7
					9.253	$H_{11}C_5C_6$
					7.001	C_6C_{12}
714	718	715	0.565	$C_6C_1C_2C_1C_2C_3$	60.355	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$
			0.545	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$	18.467	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$
			0.546	$C_1C_2C_3C_4C_3C_2$	13.404	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7$
			0.508	$C_4C_5C_6C_5C_6C_1$	6.900	$C_1C_6C_5C_{12}C_6C_{12}$
763	752	756	0.658	$C_5C_4C_3H_{10}C_4H_{10}$	75.907	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$
			0.501	$C_2C_3C_4H_9C_3H_9$	13.216	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$
			0.433	$C_3C_2C_1H_8C_2H_8$	9.824	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7$
			0.345	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$		
816	818	814	0.336	$C_2C_3C_4$	40.565	$C_5C_6C_1$
			0.280	$C_3C_4C_5$	23.866	C_6C_{12}
			0.188	$C_2C_3H_9$	13.568	C_6C_1
					13.372	$H_{11}C_5C_6$
					6.110	C_1C_7
870	869	871	0.759	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$	92.935	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$
			0.736	$C_3C_2C_1H_8C_2H_8$		
			0.417	$C_3C_3C_4H_9C_3H$		
			0.354	$C_3C_4C_3H_{10}C_4H_{10}$		
955	943	962	0.831	$C_2C_3C_1H_8C_2H_8$	89.583	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$
			0.763	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$	8.067	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$
			0.532	$C_5C_4C_3H_{10}C_4H_{10}$		
			0.503	$C_2C_3C_4H_{11}C_5H_{11}$		
982	969	987	0.514	$C_6C_{12}H_{15}$	51.465	$C_6C_{12}H_{16}$
			0.514	$C_6C_{12}H_{14}$	32.007	C_6C_1
			0.221	$H_{14}C_{12}H_{14}$	6.732	$H_{14}C_{12}H_{15}$
1010	979	1005	0.912	$C_2C_3C_2H_9C_3H_9$	85.287	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$
			0.905	$C_5C_4C_3H_{10}C_4H_{10}$	14.357	$C_5C_6C_1C_6C_1C_2$
			0.506	$C_3C_2C_1H_8C_2H_8$	68.098	C_6C_1
			0.502	$C_4C_5C_6H_{11}C_5H_{11}$	12.998	$C_6C_{12}H_{16}$
					10.074	$H_{11}C_5C_6$
1024	1027	1028	0.262	$C_6C_{12}H_{14}$		
			0.255	$C_6C_{12}H_{15}$		
			0.196	$H_{11}C_5C$		
1045	1027	1047	0.790	$C_6C_{12}H_{16}$	76.622	$C_6C_{12}H_{16}$
			0.395	$C_6C_{12}H_{15}$	13.035	$H_{14}C_{12}H_{15}$
			0.395	$C_6C_{12}H_{14}$		
			0.386	$H_{14}C_{12}H_{15}$		
1110	1091	1106	0.371	$H_8C_2C_3$	35.553	C_6C_1
			0.361	$H_9C_3C_4$	29.455	$H_{11}C_5C_6$
			0.291	$C_2C_3H_9$	11.800	$C_5C_6C_1$
			0.268	$C_6C_{12}H_{15}$	10.926	$C_6C_{12}H_{16}$
1160	1157	1151	0.636	$H_{10}C_4C_5$	75.248	$H_{11}C_5C_6$
			0.625	$C_3C_4H_{10}$	22.402	C_6C_1
			0.557	$H_9C_3C_4$		
			0.549	$C_3C_4H_{10}$		
			0.428	$C_4C_5H_{11}$		

продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
1208	1219	1204	0.383	H ₁₁ C ₅ C ₆	27.604	C ₁ C ₇
			0.381	C ₂ C ₃ H ₉	23.230	H ₁₁ C ₅ C ₆
			0.270	C ₆ C ₁ C ₂	22.158	C ₆ C ₁
			0.244	H ₉ C ₃ C ₄	18.290	C ₅ C ₆ C ₁
1250	1259	1253	0.701	C ₁ C ₂ H ₈	48.135	H ₁ C ₅ C ₆
			0.616	H ₁₁ C ₅ C ₆	20.253	C ₆ C ₁₂
			0.316	H ₈ C ₂ C ₃	19.426	C ₆ C ₁
1288	1292	1284	0.603	C ₄ C ₅ H ₁₁	35.412	H ₁₁ C ₅ C ₆
			0.531	H ₁₁ C ₅ C ₆	30.666	C ₆ C ₁
			0.332	H ₁₀ C ₄ C ₅	19.086	C ₆ C ₁₂
			0.328	H ₈ C ₂ C ₃	5.122	C ₅ C ₆ C ₁
1306	1319	1301	0.275	H ₁₅ C ₁₂ H ₁₆	85.115	C ₆ C ₁
			0.238	C ₄ C ₅ H ₁₁		
			0.212	C ₆ C ₁₂ H ₁₄		
			0.207	C ₅ C ₆		
1376	1389	1379	0.626	H ₁₄ C ₁₂ H ₁₆	52.464	C ₆ C ₁₂ H ₁₆
			0.609	C ₆ C ₁₂ H ₁₅	37.355	H ₁₄ C ₁₂ H ₁₅
			0.602	C ₆ C ₁₂ H ₁₆	5.535	H ₁₁ C ₅ C ₆
			0.602	H ₁₄ C ₁₂ H ₁₅		
			0.596	C ₆ C ₁₂ H ₁₄		
1432	1443	1437	0.712	H ₉ C ₃ C ₄	55.522	H ₁₁ C ₅ C ₆
			0.642	C ₃ C ₄ H ₁₀	25.060	C ₆ C ₁
			0.637	C ₂ C ₃ H ₉	12.540	H ₁₄ C ₁₂ H ₁₅
			0.551	H ₁₀ C ₄ C ₅		
1456	1459	1455	1.041	H ₁₅ C ₁₂ H ₁₆	69.192	H ₁₄ C ₁₂ H ₁₅
			0.981	H ₁₄ C ₁₂ H ₁₆	10.340	C ₅ C ₁
			0.349	C ₆ C ₁₂ H ₁₅	9.803	C ₆ C ₁₂ H ₁₆
			0.695	C ₄ H ₁₀	8.730	H ₁₁ C ₅ C ₆
1456	1459	1455	1.289	H ₁₄ C ₁₂ H ₁₅	87.230	H ₁₄ C ₁₂ H ₁₅
			0.645	H ₁₅ C ₁₂ H ₁₆	12.104	C ₆ C ₁₂ C ₁₆
			0.644	H ₁₄ C ₁₂ H ₁₆		
			0.405	C ₆ C ₁₂ H ₁₆		
1492	1509	1495	0.591	H ₈ C ₂ C ₃	49.009	H ₁₁ C ₅ C ₆
			0.562	C ₁ C ₂ H ₈	39.002	C ₆ C ₁
			0.545	C ₄ C ₅ H ₁₁	5.095	C ₆ C ₁₂
			0.526	H ₁₁ C ₅ C ₆		
1602	1619	1610	0.309	C ₆ C ₁	77.607	C ₆ C ₁
			0.253	C ₁ C ₂ H ₈	6.124	C ₅ C ₆ C ₁
			0.244	C ₇ C ₁ C ₂	5.421	H ₁₁ C ₅ C ₆
			0.238	C ₅ C ₆ H ₁₂		
1620	1635	1619	0.362	H ₁₁ C ₅ C ₆	73.220	C ₆ C ₁
			0.321	C ₅ C ₆ C ₁	7.847	H ₁₁ C ₅ C ₆
			0.280	C ₆ C ₁ C ₇	7.724	C ₅ C ₆ C ₁
			0.268	C ₄ C ₅ H ₁₁	5.537	C ₆ C ₁₂
			0.256	C ₁ C ₂		
2234	2265	2233	0.407	C ₇ N ₁₃	89.768	C ₇ N ₁₃
			0.271	C ₁ C ₇	9.852	C ₁ C ₇
2850	2804	2849	0.586	C ₁₂ H ₁₄	99.658	C ₁₂ H ₁₆
			0.586	C ₁₂ H ₁₅		
			0.586	C ₁₂ H ₁₆		
2920	2967	2919	0.863	C ₁₂ H ₁₆	99.785	C ₁₂ H ₁₆
			0.433	C ₁₂ H ₁₄		
			0.430	C ₁₂ H ₁₅		
2920	2967	2920	0.748	C ₁₂ H ₁₅	99.733	H ₁₂ H ₁₆
			0.747	C ₁₂ H ₁₄		
	2967	3057	0.695	C ₄ H ₁₀	99.030	C ₅ H ₁₁
			0.665	C ₃ H ₉		
			0.309	C ₅ H ₁₃		
	3056	3057	0.264	C ₂ H ₈	99.004	C ₅ H ₁₁
			0.602	C ₂ H ₈		
			0.598	C ₃ H ₁₁		
			0.458	C ₃ H ₉		
			0.400	C ₄ H ₁₀		

1	2	3	4	5	6	7
	3057	3063	0.685	C ₂ H ₈	98.987	C ₃ H ₁₁
			0.676	C ₃ H ₁₁		
			0.299	C ₄ H ₁₀		
	3063	3069	0.602	C ₃ H ₉	98.936	C ₃ H ₁₁
			0.599	C ₄ H ₁₀		
			0.435	C ₂ H ₈		
			0.424	C ₃ H ₁₁		
	3070					

Из таблицы 1 видно, что теоретически рассчитанные и экспериментальные частоты о-толунитрила достаточно отличаются. Для уточнения теоретических частот нормальных колебаний молекулы о-толунитрила нами была решена обратная спектральная задача. С учетом особенностей молекулы о-толунитрил обратная задача была поставлена в отдельности для плоских и неплоских колебаний молекулы и решалась в три этапа. Сначала обратная спектральная задача была поставлена для теоретических частот и соответствующих колебательных координат плоских колебаний всей молекулы о-толунитрила, за исключением колебаний группы С-СН₃. На втором этапе ставилась обратная спектральная задача для частот, соот-

ветствующих колебательным координатам группы С-СН₃. На третьем этапе обратная спектральная задача решалась для колебательных координат выхода из плоскости. Полученные после решения обратной спектральной задачи, значения частот нормальных колебаний молекулы о-толунитрил также приведены в таблице 1.

Сравнение теоретически вычисленных частот нормальных колебаний и экспериментальных частот ИК полос поглощения молекулы о-толунитрил показано на рис.2, где представлен график отношения $\nu_{\text{вычисл.}}/\nu_{\text{экс.}}$. Как видно из графика, разброс точек, соответствующий отношению $\nu_{\text{вычисл.}}/\nu_{\text{экс.}}$ близок к 1-це и отклонение составляет не более 2-3 %.

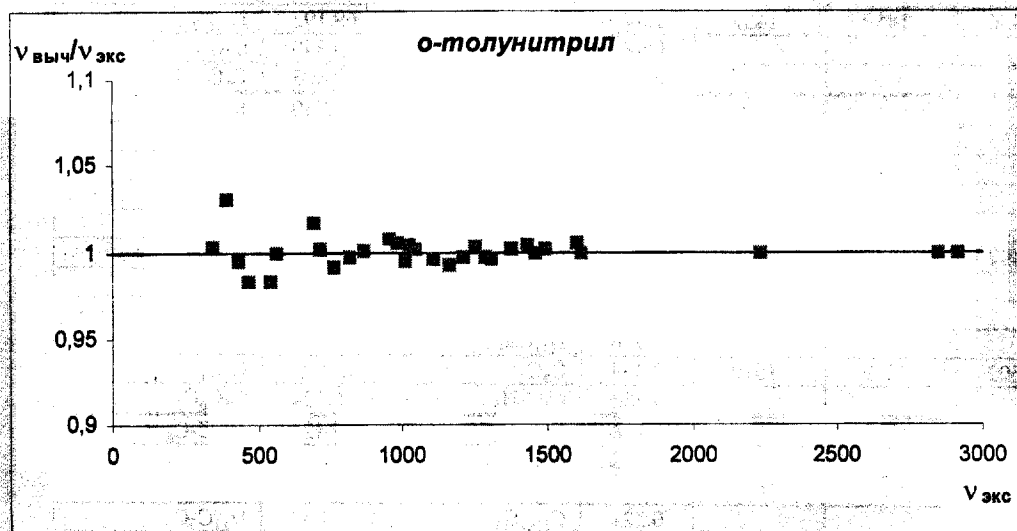


Рис.2. Графическая зависимость $\nu_{\text{вычисл.}}/\nu_{\text{экс.}}$ от $\nu_{\text{экс.}}$.

Проведем анализ полученных частот нормальных колебаний молекулы о-толунитрил.

Анализ распределения потенциальной энергии по колебательным координатам и форм нормальных колебаний молекулы о-толунитрил (см. таблицу 1) показывает, что частоты, соответствующие колебаниям выхода из плоскости молекулы, наблюдаются в области 300-1000 см⁻¹. Потенциальная энергия наблюдаемых в этом интервале частот поглощения 342, 430, 566, 706, 715, 756, 871, 962 и 1005 см⁻¹ в основном локализована в колебательных координатах кручения C₃C₆C₁C₆C₁C₂ и координатах выхода из плоскости С-Н связей: C₄C₅C₆H₁₁C₃H₁₁, C₁C₆C₃C₁₂C₆C₁₂ и C₆C₁C₂C₇C₁C₇. Потенциальная энергия частот 756, 871, 962 см⁻¹ в основном зависит от одного типа колебательных координат выхода из плоскости - C₄C₅C₆H₁₁C₃H₁₁. Потенциальная энергия других частот локализована в двух координатах выхода из плоскости. Наряду с выше-

отмеченными частотами, в этом интервале наблюдаются частоты нормальных колебаний 405, 461, 535, 706, 814, 987 см⁻¹, потенциальная энергия которых сконцентрирована, в основном, в колебательных координатах C₅C₆C₁, C₇C₁C₂, C₆C₁ и C₆C₁₂H₁₆.

Потенциальная энергия частот, наблюдаемых в области 1000 - 1650 см⁻¹, локализована в связях кольца и углах между С-Н связями и связями кольца. Необходимо отметить, что основная часть потенциальной энергии частот 1028, 1106, 1301, 1610 и 1619 см⁻¹ приходится на долю С-С связей кольца. Так, для полос поглощения 1301, 1610, 1619 и 1028 см⁻¹, потенциальная энергия связи С₆-С₁ составляет соответственно 85 %, 77 %, 73% и 68%. А это показывает, что эти частоты характеристичны для бензольного кольца. Эти результаты теоретического расчета полностью совпадают с обычной расшифровкой данных экспериментального спектра. Основная часть по-

тенциальной энергии частот 1160, 1250, 1284, 1437, 1492 см^{-1} локализована в угловой координате $\text{H}_{11}\text{C}_5\text{C}_6$ и координате связи C_6C_1 . Остальная часть потенциальной энергии в различной степени локализована в той или другой колебательной координате. Эти частоты нехарактеристичные, так как в распределении потенциальной энергии этих частот участвуют смешанные координаты. Третья группа частот, наблюдаемая благодаря особенностям структуры молекулы о-толунитрил в этой области спектра - это частоты 1043, 1379, 1455, 1495 см^{-1} . Потенциальная энергия, соответствующая этим частотам, в основном локализована в координатах $\text{C}_6\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ и $\text{H}_{14}\text{C}_{12}\text{H}_{15}$, на долю которых приходится 70-85 % потенциальной энергии. Локализация основной части энергии в структурном элементе молекулы $\text{C}-\text{CH}_3$ позволяет сделать вывод, что эти частоты характеристичны и соответствуют деформационным колебаниям этой группы.

В интервале частот 2000-3100 см^{-1} наблюдаются частоты 2234, 2850, 2920, 3057, 3063, 3068 см^{-1} . Потенциальная энергия этих частот локализована соответственно в колебательных координатах C_7N_3 (89 %), $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ (98 %), $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ (99 %), C_5H_{11} (99 %), C_5H_{11} (98,9 %). Эти частоты полностью сохраняют свою характеристичность. Наблюдение этих полос поглощения однозначно связано с присутствием соответствующих связей $\text{C}-\text{H}$ или $\text{C}\equiv\text{N}$.

По формам нормальных колебаний в интервале частот 300-1000 см^{-1} полосы ИК-спектра поглощения молекулы о-толунитрила, соответствующие изменениям координат выхода из плоскости, можно разделить на три типа.

1-ый тип полос поглощения (частоты 343 и 566 см^{-1}) наблюдается за счет изменения колебательных координат $\text{C}_1\text{C}_7\text{N}_{13}$, $\text{C}_1\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_{12}\text{C}_6\text{C}_{12}$, $\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2$, $\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$, $\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_7\text{C}_1\text{C}_7$, $\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_3$, $\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_4$. Эти полосы поглощения появляются за счет участия всех существующих типов координат выхода из плоскости.

2-ой тип полос поглощения - это частоты 430 и 715 см^{-1} , которые появляются за счет крутильных колебаний кольцевых связей.

3-ий тип полос поглощения, соответствующий колебательным координатам выхода из плоскости, возникает за счет участия всех колебательных координат выхода из плоскости $\text{C}-\text{H}$ связей молекулы о-толунитрила, за исключением колебательной координаты выхода из плоскости связи C_1-C_7 . При возникновении этих полос поглощения колебательные координаты выхода из плоскости участвуют в различной степени. Характеристичность этих полос поглощения по формам нормальных колебаний молекулы полностью сохраняется. Кроме того, наблюда-

ются полосы поглощения с частотами 535 и 706 см^{-1} , которые возникают за счет изменения угловых координат кольца. В появлении частоты 814 см^{-1} , кроме вышеуказанных колебательных координат, принимает участие еще колебательная координата $\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_9$. Таким образом, в ИК-спектре поглощения молекулы о-толунитрила полосы поглощения, соответствующие угловым координатам кольца, т.е. деформационным колебаниям кольца, наблюдаются в низкочастотной области спектра. За счет изменения угловых координат $\text{C}_6\text{C}_{12}\text{H}_{15}$, $\text{C}_6\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ и $\text{H}_{14}\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ появляется полоса поглощения 987 см^{-1} .

Полосы поглощения, наблюдаемые в области 1000 - 1650 см^{-1} , появляются в основном за счет колебаний кольцевых связей и углов между связями кольца, а также колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ и C_1-C_7 . Кроме этих координат в появлении полос поглощения в этой области спектра участвуют координаты группы $\text{C}-\text{CH}_3$. Проявление полос, соответствующих частотам 1151, 1253, 1234, 1437, 1495 см^{-1} , связано с изменением угловых координат, образуемых связями CH и C_1C_7 со связями кольца. Частоты поглощения 1047, 1379, 1455 см^{-1} связаны с колебательными координатами структурного элемента $\text{C}-\text{CH}_3$.

Природа полос поглощения 1301, 1610, 1619 см^{-1} связана с угловыми координатами между CH связями и связями, образующими кольцо, кроме того в появлении этих полос участвуют колебания связей самого кольца.

Наблюдаемые в высокочастотной области спектра частоты связаны с колебаниями CH связей, входящих в группу CH_3 и колебаниями связи $\text{C}\equiv\text{N}$. И, как видно из таблицы 1, полосы поглощения в этой области спектра полностью сохраняют свою характеристичность.

Таким образом, с помощью анализа распределения потенциальной энергии по различным колебательным координатам, а также анализа форм нормальных колебаний, нами была установлена природа каждой полосы поглощения молекулы о-толунитрил.

При решении обратной спектральной задачи особую роль играет выбор силовых постоянных и интервала их изменения. Поэтому при выборе этих параметров был использован анализ результатов прямой спектральной задачи, а также учтены особенности обратной задачи. В процессе решения обратной спектральной задачи о-толунитрила варьировалось меньше половины силовых постоянных (45 %). В таблице 2 приведены начальные значения варьируемых силовых постоянных, интервал их изменения, а также конечные значения силовых постоянных, полученные после решения обратных спектральных задач для о-толунитрила, с набором которых были получены теоретические частоты, приведенные в таблице 1.

Таблица 2. Силовые постоянные молекулы о-толунитрил.

Нач. знач.	Интервал изменения	Конеч. знач.	Соответствующие значения координат
11.095	1.00	10.854	$\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_1\text{C}_2$ (1-1)
8.09	0.800	6.791	$\text{C}_1\text{C}_7 - \text{C}_1\text{C}_7$ (7-7)
27.70	2.000	27.443	$\text{C}_7\text{N}_{13} - \text{C}_7\text{N}_{13}$ (43-43)
0.835	0.800	0.841	$\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_1\text{C}_3$ (1-2)
0.544	0.200	0.541	$\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2$ (1-13)
0.115	0.110	0.151	$\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_1\text{C}_2\text{H}_8$ (1-21)
-0.397	0.400	-0.403	$\text{C}_1\text{C}_2 - \text{H}_8\text{C}_2\text{C}_3$ (1-22)
1.129	0.900	1.11	$\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2$ (13-13)
0.669	0.400	0.996	$\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_7 - \text{C}_6\text{C}_1\text{C}_7$ (19-19)
-0.169	0.002	-0.188	$\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2 - \text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ (13-14)
-0.064	0.002	-0.096	$\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_7 - \text{C}_2\text{C}_1\text{C}_2$ (19-20)

II этап

8.08	0.800	7.760	$C_6C_{12} - C_6C_{12}$	(12-12)
8.03	0.800	7.779	$C_{12}H_{12} - C_2H_{14}$	(45-45)
0.460	0.200	0.659	$C_6C_{12} - C_6C_{12}H_{14}$	(12-48)
0.669	0.300	0.755	$C_5C_6C_{12} - C_5C_6C_{12}$	(29-29)
0.920	0.400	0.984	$C_6C_{12}H_{14} - C_6C_{12}H_{14}$	(48-48)
0.710	0.400	0.700	$C_{15}C_{12}H_{16} - H_{15}C_{12}H_{16}$	(51-51)

III этап

0.410	0.400	0.293	$C_1C_7N_{13} - C_1C_7N_{13}$	(44-44)
0.643	0.300	0.743	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7 - C_6C_1C_2C_7C_1C_7$	(31-31)
0.249	0.100	0.386	$C_6C_1C_2C_1C_2C_3 - C_6C_1C_2C_1C_2C_3$	(37-37)
0.171	0.080	0.108	$C_6C_1C_2C_1C_2C_3 - C_1C_2C_3C_4C_3C_2$	(37-38)
0.107	0.050	0.091	$C_6C_1C_2C_7C_1C_7 - C_3C_2C_1H_8C_2H_8$	(31-32)
0.212	0.100	0.201	$C_3C_2C_1H_8C_2H_8 - C_6C_1C_2C_1C_2C_3$	(32-37)
0.643	0.300	0.570	$C_1C_6C_5C_{12}C_6C_{12} - C_1C_6C_5C_{12}C_6C_{12}$	(36-36)
0.242	0.100	0.268	$C_1C_6C_5C_{12}C_6C_{12} - C_4C_5C_6C_5C_6C_1$	(36-41)

Из таблицы 1 видно, что получено довольно хорошее соответствие между экспериментально наблюдаемыми и теоретическими частотами молекулы о-толунирил. Окончательные значения силовых постоянных, полученные после решения обратной спектральной задачи молекулы о-толунирил, практически не отличаются от на-

чальных значений силовых постоянных. А это, в свою очередь, подтверждает правильность сделанного отнесения начальных теоретических частот к экспериментальным частотам, а также удачный выбор интервала изменения силовых постоянных при решении обратной спектральной задачи.

- [1] З.И.Гаджиев, С.Д.Демухамедова. *Fizika*, 2000, 6, №4, 6-15.
- [2] М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. *Колебания молекул*. М., Наука, 1972.
- [3] Л.А.Грибов. *Введение в молекулярную спектроскопию*. М., Наука, 1976.
- [4] Л.А.Грибов, В.А.Дементьев. *Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул*. М., Наука, 1981.
- [5] Л.А.Грибов, В.А.Дементьев. *Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ*. Москва. Наука. 1989 г.
- [6] Л.А.Грибов. *Light Elucidation of Vibrations*. Описание программы и инструкция пользователю. ООО "Инлан", 1995 г.
- [7] *The Saddler standard spectra infrared grating spectra*. Philadelphia: Saddler research laboratories. 1978.

S.D. Demuhəmmədova, Z.İ. Hacıyev

O-TOLUNİTRİL MOLEKULUNUN NORMAL RƏQSLƏRİNİN TEZLİYİNİN HESABLANMASI

O-tolunitril molekulunun İQ spektrinin normal rəqslərinin tezlikləri nəzəri rəqş spektroskopiyası və kvant kimyası metodları ilə tədqiq olunmuşdur. O-tolunitril molekulunun normal rəqş tezliklərinin, rəqşin formasına və potensial enerjinin rəqş koordinatına görə paylanmasına əsasən nəzəri interpretasiyası verilmişdir. Qüvvə sabitləri toplusu üçün alınmış qiymətlər o-tolunitril molekulunun təcrübi İQ udma zolaqlarını tezliklərinə praktiki olaraq tam uyğun gəlir.

S.D. Demukhamedova, Z.I. Hadjiyev

CALCULATION OF FREQUENCIES OF THE NORMAL OSCILLATIONS OF O-TOLUNITRILE

The frequencies of normal oscillation of the o-tolunitrile IR-absorption spectrum were investigated by the methods of theoretical vibratory spectroscopy. The full theoretical interpretation of o-tolunitrile molecule vibration spectrum has been carried out on the base of the both normal oscillations of the obtained forms and energy distribution on vibratory coordinates. The set of the force constants and electrooptic parameters described the experimental IR-spectrum of the o-tolunitrile molecule is obtained.

Дата поступления: 06.04.01

Редактор: М.К. Керимов