

Введение Молекулы 1,2-дизамещенных этана ($1,2-X_2C_2H_4$) являются классическими объектами конформационных исследований. В частности, уделяется внимание влиянию стерических размеров группы X на параметры внутреннего вращения вокруг связи $C(sp^3)-C(sp^3)$. Ранее нами проведен конформационный анализ 1,2-ди-(1-нафтил)этана $C_{10}H_7CH_2-CH_2C_{10}H_7$ ($C_{22}H_{18}$, ДНЭ) [1, 2]. Сделан вывод, что в кристаллической фазе ДНЭ существует в одной конформации, а в жидкости и растворах имеется смесь как минимум двух конформаций. Ван-дер-ваальсов объем конформационно-подвижного фрагмента ($-C_{10}H_7$, нафтил), рассчитанный по аддитивной схеме [3], составляет $\sim 130 \text{ \AA}^3$ при общем объеме молекулы ДНЭ $\sim 290 \text{ \AA}^3$. Квантовохимические расчеты [2] показали, что на зависимости энтальпии $H(\varphi, \theta_1, \theta_2)$ (φ - торсионный угол внутреннего вращения вокруг связи $C(sp^3) - C(sp^3)$, θ_1 и θ_2 - двугранные углы, задающие ориентацию нафтильных колец) глобальный минимум соответствует транс-конформации ($\varphi=180^\circ$, $\theta_1=\theta_2=90^\circ$, $H(\text{транс}) = 0$). Следующие локальные минимумы соответствуют конформациям транс-1 ($\varphi=180^\circ$, $\theta_1=90^\circ$, $\theta_2=0^\circ$, $H(\text{транс-1})=3,3 \text{ кДж/моль}$) и гош ($\varphi=70^\circ$, $\theta_1 \approx \theta_2 \approx 90^\circ$, $H(\text{гош})=6,6 \text{ кДж/моль}$). Кроме того, были вычислены частоты нормальных колебаний и интенсивности соответствующих полос ИК поглощения транс-, транс-1 и гош-конформаций ДНЭ. Из трех возможных конформаций ДНЭ лишь транс-конформация имеет центр симметрии (группа симметрии C_{2h}), а транс-1 и гош-конформации ДНЭ имеют симметрию C_1 . Интенсивности полос в ИК спектрах и линий в спектрах комбинационного рассеяния (КР) определяются, соответственно, производными дипольного момента и тензора поляризуемости молекулы по нормальным координатам. Для молекул, которые имеют центр симметрии, составляющие дипольного момента относятся к нечетным типам симметрии, а составляющие тензора поляризуемости - к четным типам симметрии. В результате нечетные колебания активны в ИК спектрах и неактивны в спектрах комбинационного рассеяния (КР). Это называется альтернативным запретом [4]. Таким образом, наличие альтернативного запрета позволяет сделать достоверный вывод о существовании у молекулы центра симметрии. В настоящей работе экспериментально определяется конформация молекул ДНЭ в кристаллическом состоянии путем анализа и сопоставления КР и ИК спектров. Экспериментальная часть Исследовался кристаллический ДНЭ фирмы Alfa Aesar (CAS N 15374-45-5, чистота 99,1%, $T_{пл} = 161,7 - 162,50 \text{ }^\circ\text{C}$). Инфракрасные спектры поглощения регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Точность калибровки позволяла оценивать положение максимумов ИК полос поглощения с ошибкой, не превышающей $0,5 \text{ см}^{-1}$. Регистрация и анализ спектров ИК осуществлялся с помощью программного обеспечения OPUS [5]. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на конфокальном, дисперсионном КР микроскопе Senterra (Bruker) с набором принадлежностей для выполнения оптической микроскопии и спектроскопии КР, а также с

использованием программного обеспечения для регистрации и анализа спектров КР [5], входящего в комплект спектрометра. В качестве возбуждения использовалось излучение лазера с длиной волны $\lambda = 785$ нм, и мощностью до 100 мВт. Спектры измерялись в диапазоне от 50 до 3500 см⁻¹ с разрешением 3 см⁻¹. Время интегрирования было выбрано 50 с, а количество повторений 3, что позволило получить достаточно хорошее соотношение сигнал/шум. Результаты и обсуждение

Как отмечено выше, в кристаллическом состоянии молекулы ДНЭ находятся в одной конформации. Из трех наиболее устойчивых конформаций (транс, транс-1 и гош) лишь одна, транс-конформация, имеет центр симметрии и относится к группе симметрии C_{2h}. Соответственно, в ИК и КР спектрах этой конформации должен проявляться альтернативный запрет. Молекула ДНЭ имеет 114 нормальных колебаний, из них 18 валентных колебаний C-H, попадающих в область спектра выше 2800 см⁻¹, и 96 колебаний в области до 1700 см⁻¹. Колебания транс-конформации имеют типы симметрии A_g, B_g, активные только в КР спектрах (обозначим их R) и колебания групп A_u, B_u, активные только в ИК спектрах (обозначим их I). Для сравнительного анализа колебательных спектров наиболее информативным оказался спектральный диапазон 400 - 700 см⁻¹: в этой области достаточно много хорошо разрешенных ИК полос поглощения и линий КР (табл. 1, рис. 1). Рис. 1 - ИК и КР спектры кристаллического 1,2-ди-(1-нафтил)этана В первых двух столбцах таблицы приведены фрагменты ИК и КР спектров кристаллического ДНЭ в анализируемой области, а в последнем столбце - результаты расчета частот колебаний транс-конформации, выполненные в [2]. Рассчитанные частоты хорошо совпадают с экспериментальными. Из рисунка и таблицы хорошо видно, что в колебательных спектрах кристаллического ДНЭ наблюдается альтернативный запрет: колебания, активные в ИК спектрах отсутствуют в спектрах КР и наоборот. Следовательно, молекулы кристаллического ДНЭ имеют центр симметрии. Учитывая результаты квантовохимических расчетов различных конформаций ДНЭ (см. выше) можно сделать вывод, что в кристалле молекулы ДНЭ находятся в транс-конформации. Таким образом, обнаружение альтернативного запрета в колебательных спектрах ДНЭ в сочетании с квантовохимическими расчетами [2] позволяет сделать вывод, что в кристаллическом состоянии молекулы ДНЭ находятся в транс-конформации. При переходе в жидкое состояние все частоты, относящиеся к транс-конформации, сохраняются (наблюдаются лишь небольшие сдвиги, связанные с изменением агрегатного состояния). Это свидетельствует о доминирующем присутствии этой конформации в жидкости. Таблица 1 - ИК и КР спектры кристаллического 1,2-ди-(1-нафтил)этана Эксперимент* Расчет [1], транс-конформация ИКС (кристалл) СКР (кристалл) - 413 ср. 426 R 426 ср. - 429 I - 431 ср. 425 R 446 ср. - 443 I 471 о.сл. - 471 I 479 ср. - 476 I - 503 ср. 501 R - 513 ср. 510 R 514 сл. - 512 I - 542 с. 543 R 564 пл. - 566 I 569 ср. - 569 I - 605 сл. 608 R 643 сл. - 645 I - 650 ср. 652 R 701 ср. - 698 I * Обозначения: о.сл. - очень слабая, сл. -

слабая, ср. - средняя, с. - сильная, пл. - плечо. R - колебание активно только в спектре КР, I - колебание активно только в ИК спектре, ИКС - инфракрасный спектр поглощения, СКР - спектр комбинационного рассеяния Работа выполнена на оборудовании Федерального центра коллективного пользования физико-химических исследований веществ и материалов (ФЦКП ФХИ) ФГАОВПО КФУ