

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ЗАПРЕТ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО 1,2-ДИ-(1-НАФТИЛ)ЭТАНА И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Ключевые слова: кристаллический 1,2-ди-(1-нафтил)этан, конформация молекул, колебательные спектры, альтернативный запрет.

Исследованы ИК спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния кристаллического 1,2-ди-(1-нафтил)этана (ДНЭ). Установлено наличие альтернативного запрета в колебательных спектрах, на основании чего сделан вывод о наличии у молекул кристаллического ДНЭ центра симметрии. Используя выполненные ранее квантовохимические расчеты колебательных спектров различных конформаций ДНЭ, определена конформация молекул ДНЭ в кристалле – транс конформация, в которой угол внутреннего вращения вокруг связи $C(sp^3)-C(sp^3)$ составляет 180° , а двугранные углы, определяющие ориентацию нафтильных колец, равны 90° .

Key words: crystal bis-1,2-(1-naphthyl)ethane, molecular conformation, vibrational spectroscopy, prohibitory law in vibrational spectra.

FT-IR and Raman spectra of bis-1,2-(1-naphthyl)ethane (DNE) in crystalline state have been investigated. The existence of the alternative prohibition in vibrational spectra has been observed. This indicates that the conformation of DNE in crystalline state has a center of symmetry. Taking into account both vibrational spectra and ab initio calculation it was shown that the trans-conformation is in the crystalline state (the dihedral angle $C(sp^2)-C(sp^3)-C(sp^3)-C(sp^2)$ equals 180°). The planes of naphthyl fragments are perpendicular to $C(sp^3)-C(sp^3)-C(sp^2)$ planes.

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 энthalпии $H(\varphi, \theta_1, \theta_2)$ (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 ($\varphi=180^\circ$, $\theta_1=90^\circ$, $\theta_2=0$, $H(\text{транс-1})=3,3$ кДж/моль) и гош ($\varphi=70^\circ$, $\theta_1\approx\theta_2\approx 90^\circ$, $H(\text{гош})=6,6$ 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 от-

носятся 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%, $T_{пл} = 161,7 - 162,5^\circ \text{ C}$). 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 $\lambda = 785 \text{ нм}$, 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 С–Н, 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 $400 - 700\text{ см}^{-1}$: в этой области достаточно много хорошо разрешенных ИК полос поглощения и линий КР (табл. 1, рис. 1).

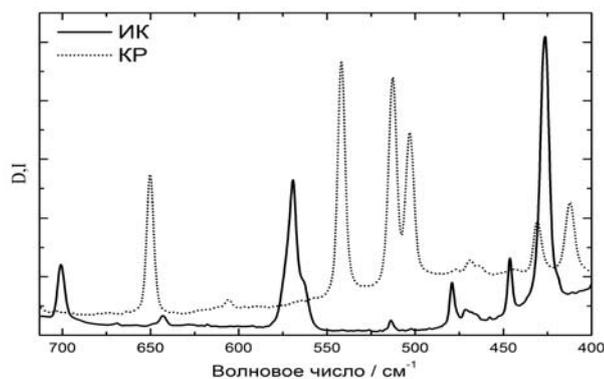


Рис. 1 - ИК и КР спектры кристаллического 1,2-ди-(1-нафтил)этана

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.

Литература

1. А.Б.Ремизов, М.П.Семенов, Р.А.Скочилов. *Вестник КТУ*, **6**, 13-19 (2010).
2. Д.И. Камалова, И.М. Колядко, А.Б. Ремизов, Р.А. Скочилов, *Вестник КТУ*, **11**, 18-21 (2012).
3. А.А. Аскадский, Ю.С. Матвеев. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. Химия, Москва, 1983. 248 с.
4. М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. *Колебания молекул*. Наука, М., 1972. 699 с.
5. R. Plank, *OPUS Spectroscopy software: User manual*. Ettlingen: BRUKER Optik GmbH, 2006. 86p.