

УДК 539.192

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БУТА-1,3-ДИЕНА И ЕГО
ДЕЙТЕРО- И ^{13}C -ПРОИЗВОДНЫХ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПОВОРОТНЫХ ИЗОМЕРОВ© 2008 Ю.Н. Панченко^{1*}, Ж.Р. Де Марэ²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова²Брюссельский свободный университет

Статья поступила 25 июля 2007 г.

Выполнен расчет волновых чисел *транс*-2,3- $^{13}\text{C}_2$ -бута-1,3-диена с использованием масштабированного квантово-химического силового поля, найденного на уровне MP2/6-31G*/MP2/6-31G*. Полученный результат и теоретические наборы волновых чисел 12 дейтеро- и ^{13}C -производных *транс*-формы и 5 дейтеро- и ^{13}C -производных *гаиш*-конформера бута-1,3-диена, найденных ранее на уровне MP2/6-31G*/MP2/6-31G*, сопоставлены с соответствующими экспериментальными колебательными спектрами, исправленными на резонанс Ферми. Проведен совместный анализ колебательных спектров упомянутых выше изотопомеров.

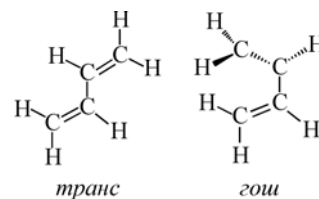
Ключевые слова: бута-1,3-диен, дейтеро- и ^{13}C -производные, поворотные изомеры, анализ колебательных спектров, квантово-химические силовые поля.

ВВЕДЕНИЕ

транс-Бута-1,3-диен (**I**) представляет собой простейшую сопряженную систему (см. рисунок), его колебательный спектр в течение ряда лет привлекает внимание как при экспериментальных [1—29], так и при теоретических [30—54] исследованиях. Расчеты колебательных волновых чисел **I** проведены с использованием как чисто эмпирических методов, например, путем решения обратной колебательной задачи [30, 31] и итеративным методом последовательного согласования [32—34], так и полуэмпирическим [35] и квантово-химическими методами [36—54]. В некоторых из этих расчетов [35, 40, 42—44, 46, 51—54] использована процедура масштабирования по Пулаи [35, 46].

Потенциальная кривая внутреннего вращения в основном электронном состоянии, т.е. изменение энергии, происходящее при вращении вокруг центральной формально ординарной связи сопряженного диена, и строение высокоэнергетического ротамера вызывают непреходящий интерес [3, 23, 24, 26, 29, 35, 37, 42, 54—90]. Собрано большое число доказательств, показывающих, что высокоэнергетическим ротамером является не *цис*-, а *гаиш*-бута-1,3-диен (**II**) [42, 54, 70, 76, 81, 82, 85, 86].

Недавно колебательные волновые числа некоторых дейтеро- и ^{13}C -производных **I** измерены вновь и уточнены их значения [91—94]. Некоторые колебательные полосы найдены впервые. Наиболее важно то, что впервые измерен также колебательный спектр 2,3- $^{13}\text{C}_2$ -изомера **I** [94]. Проявления резонанса Ферми приняты во внимание при уточнении положений некоторых колебательных полос [95]. В этой связи желательно провести подробный со-



Молекулярные структуры бута-1,3-диена

* E-mail: panchenk@phys.chem.msu.ru

вместный анализ колебательных спектров как можно бóльшего числа изотопомеров молекул **I** и **II**.

РАСЧЕТ *транс*- и *гаш*-БУТА-1,3-ДИЕНОВ

Теоретические равновесные структуры и полные энергии **I** и **II** получены на уровне MP2/6-31G* с использованием программы Гауссиан-92 [96] и приведены в [54]. Квантово-химические силовые поля (КХСП) обоих ротамеров рассчитаны на уровне MP2/6-31G**//MP2/6-31G*. Процедура масштабирования по Пулаи [46] проведена в [54] по программе В, упомянутой в [97]. В этой процедуре использованы только 22 экспериментальных волновых числа легкого изотомера **I** (см. соответствующую колонку в табл. 1). Масштабирующий множитель для торсионной координаты центральной формально ординарной связи С—С принят равным 0,9999 и не участвовал в итерационной процедуре: чисто теоретическое волновое число равно 160 см^{-1} , тогда как экспериментальное значение составляет около $162,42\text{ см}^{-1}$ (см. табл. 1). В расчете использовано 8 варьированных масштабирующих множителей [54]. Масштабированное силовое поле **I** на уровне MP2/6-31G**//MP2/6-31G* применено для расчета колебательных волновых чисел 13 его дейтеро- и ^{13}C -изомеров (см. табл. 1). Силовое поле **II** на уровне MP2/6-31G**//MP2/6-31G* скорректировано тем же набором масштабирующих множителей и использовано для расчета колебательных волновых чисел изотопомеров этого ротамера (табл. 2). Масштабированные КХСП **I** и **II** можно получить от авторов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные волновые числа измерены для 13 изотопомеров **I** (см. табл. 1). Это позволяет выполнить полные колебательные отнесения всех 14 изотопомеров, принимая во внимание экспериментальные изотопные сдвиги в этих соединениях, как это сделано в [33, 54].

Волновые числа валентных колебаний формально ординарной связи С—С (ν_7 в табл. 1 и 2) наиболее интересны для отнесения вследствие их обратных изотопных сдвигов (см., например, [34, 98, 99]).

Действительно, интервал экспериментальных значений для ν_7 лежит от 1146 (*1,4-транс,цис-d₂-I*) до 1220 см^{-1} (*2,3-d₂-I*). (Для дейтеропроизводных **I** обозначения *транс* или *цис* означают *транс*- или *цис*-положения атома D при первом или четвертом атомах углерода по отношению к формально ординарной связи углерод—углерод.) В самом деле, тогда как волновое число ν_7 для **I** резко уменьшается с 1204 до 1146 см^{-1} при переходе к *1,4-транс,цис-d₂-I*, оно увеличивается до 1220 см^{-1} при переходе к *2,3-d₂-I*.

Новые экспериментальные данные по *2,3-¹³C₂-I* вновь подтверждают отнесение полосы **I** при 1204 см^{-1} к валентному колебанию формально ординарной связи С—С вследствие ожидаемого изотопного сдвига вплоть до 1181 см^{-1} [94]. Следует отметить, что расчет волновых чисел *2,3-¹³C₂-I* проведен также с масштабированным КХСП, полученным на уровне B3LYP/6-311++G** [94]. Однако средние отклонения результатов, полученных в [94], от экспериментальных волновых чисел в 2 раза выше, чем в расчете, представленном в табл. 1.

Отметим, что в [22] возникли некоторые трудности при интерпретации в спектре *1,4-транс,транс-d₂-I* двух полос комбинационного рассеяния при 1212 и 1166 см^{-1} . Однако более подробный анализ этого спектра в [54] показал, что появление полосы 1212 см^{-1} связано с присутствием *1,4-транс,цис-d₂-I*: ее отнесли к ν_6 ($\delta(\text{C—H})\text{с.деф.}$) (см. табл. 2 в [22]). Таким образом, полоса при 1166 см^{-1} переотнесена к ν_7 *1,4-транс,транс-d₂-I*.

Более полные экспериментальные данные, полученные недавно для трех *1,4-d₂*-изотопомеров **I** [92], подтверждают ранее принятые отнесения для этих волновых чисел. Действительно, сильная полоса при 1215 см^{-1} , наблюдаемая в [92] для *1,4-транс,цис-d₂-I*, отнесена как ν_6 . Полоса при 1170 см^{-1} , также в [92], предложена как правильное положение ν_7 для *1,4-транс,транс-d₂-I*.

Наиболее ярко выраженный обратный изотопный сдвиг предсказан для ν_7 формы **II** (см. табл. 2). К сожалению, экспериментальные волновые числа для ν_7 дейтерированного **II**

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и рассчитанные (MP2/6-31G*/MP2/6-31G*) волновые числа (см⁻¹) колебаний транс-бута-1,3-диена и его изотопомеров

v	Отнесение	Сим. C _{2h}	C ₄ H ₆		CH ₂ (CD) ₂ CH ₂		CD ₂ (CH) ₂ CD ₂		транс-, транс- CHD(CH) ₂ CHD		цис-, цис- CHD(CH) ₂ CHD	
			Эксп. ^a	Расч.	Эксп. ^a	Расч.	Эксп. ^a	Расч.	Эксп. ^a	Расч.	Эксп. ^a	Расч.
1	v(CH ₂)а.вал	A _g	3100	3111	3098	3110	2318	2318	3039	3058	3063	3081
2	v(C—H)вал		—	3024	2250	2232	3012	3011	3006	3011	3017	3010
3	v(CH ₂)вал		3012	3008	3005	3022	2225	2211	2275	2269	2257	2254
4	v(C=C)вал		1644	1652	1620	1629	1614	1615	1626	1633	1620	1631
5	δ(CH ₂)ножн		1442	1443	1429	1427	1042	1040	1316	1314	1378	1378
6	δ(C—H)деф		1285	1287	935	930	1299	1288	1286	1286	1225	1224
7	v(C—C)вал		1204	1209	1220	1225	1169	1171	1170	1169	1122	1124
8	ρ(CH ₂)маятн		889	879	882	872	740	732	752	743	835	827
9	δ(C=C—C)деф		513	510	497	496	454	453	501	499	462	460
10	χ(C—H)веер	A _u	1013,8	1022	852,0	855	955,4	951	1002,55	1013	995	986
11	χ(CH ₂)веер		908,07	907	908,04	912	728,2	726	825,5	813	808,37	816
12	τ(CH ₂)кр-деф		524,57	518	480,3	471	396,8	393	435	432	467	460
13	τ(C—C)торс		162,42	159	152,6	150	149,2	146	158	155	153	149
14	χ(C—H)веер	B _g	966	964	802	819	930	910	961	960	960	941
15	χ(CH ₂)веер		908	908	913	910	727	727	862	837	818	829
16	τ(CH ₂)кр-деф		749	747	742	728	608	614	602	624	683	678
17	v(CH ₂)а.вал	B _u	3099,7	3111	3098,6	3110	2334,7	2318	3047,5	3058	3076	3081
18	v(C—H)вал		3026	3024	2242,5	2229	3020,4	3018	3019	3018	3029	3017
19	v(CH ₂)вал		3011,4	3015	3016	3022	2225,5	2212	2284,2	2270	2265	2252
20	v(C=C)а.вал		1596,45	1591	1586,0	1580	1532,7	1519	1562	1552	1559,3	1548
21	δ(CH ₂)ножн		1380,6	1380	1374,1	1373	1030,01	1023	1243	1241	1212,2	1209
22	δ(C—H)деф		1281	1290	1127,3	1131	1267,3	1264	1285	1297	1328	1323
23	ρ(CH ₂)маятн		990	996	840	839	812,7	820	(854,4)	859	862	867
24	δ(C=C—C)деф		299	295	286,9	284	257,9	255	277	273	276	272

v	Отнесение	Сим. C _{2h}	1,4- ¹³ C ₂ —C ₄ H ₆		C ₄ D ₆		2,3- ¹³ C ₂ —C ₄ H ₆		Сим. C _s	CH ₂ CDCHCH ₂		транс- CHD(CH) ₂ CH ₂	
			Эксп. ^b	Расч.	Эксп. ^a	Расч.	Эксп. ^{a,b}	Расч.		Эксп. ^a	Расч.	Эксп. ^a	Расч.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	v(CH ₂)а.вал	A _g	—	3098	2336	2319	3090	3110	A'	3092	3111	3048	3058
2	v(C—H)вал		—	3008	2263	2244	2995	3000		3001	3012	3003	3010
3	v(CH ₂)вал		—	3019	2224	2198	—	3023		—	3024	2286	2270
4	v(C=C)вал		—	1634	1589	1587	1606	1618		1635	1641	1645	1645
5	δ(CH ₂)ножн		—	1440	1048	1048	1428	1433		1427	1435	1418	1415
6	δ(C—H)деф		—	1278	920	913	1277	1279		1292	1288	1288	1287
7	v(C—C)вал		(1210)	1206	1191	1180	1181	1189		1219	1219	1185	1185
8	ρ(CH ₂)маятн		—	872	740	730	879	868		890	876	793	781
9	δ(C=C—C)деф		(500)	501	440	441	508	505		508	503	511	505
10	χ(C—H)веер	A _u	1023	1021	764,7	753	1010,4	1019	A''	992	997	1008	1018
11	χ(CH ₂)веер		898	899	718,3	724	907,17	906		908	908	909	908

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
12	$\tau(\text{CH}_2)\text{кр-деф}$	B_g	536	518	384	379	523,37	517		498	494	464	464	
13	$\tau(\text{C—C})\text{горс}$		—	157	141,7	138	160,8	157		(158,8)	155	(161,1)	157	157
14	$\chi(\text{C—H})\text{веер}$		(967)	964	798	761	960	961		828	833	960	961	961
15	$\chi(\text{CH}_2)\text{веер}$		(902)	900	702	708	908	907		920	910	849	829	829
16	$\tau(\text{CH}_2)\text{кр-деф}$	B_u	(752)	747	605	606	740	732	A'	749	739	674	692	
17	$\nu(\text{CH}_2)\text{а.вал}$		3091	3098	2342	2318	3098,9	3111		3100	3110	3100	3111	3111
18	$\nu(\text{C—H})\text{вал}$		3026	3020	2266,1	2241	—	3007		2244	2230	—	3017	3017
19	$\nu(\text{CH}_2)\text{вал}$		2999	3013	2218,4	2198	3020	3022		3012	3022	3021	3024	3024
20	$\nu(\text{C=C})\text{а.вал}$		1571	1565	1519,7	1504	1577,9	1573		1587	1585	1580	1571	1571
21	$\delta(\text{CH}_2)\text{ножн}$		1380	1379	1048,2	1041	1368,0	1367		1380	1377	1304	1299	1299
22	$\delta(\text{C—H})\text{деф}$		1281	1284	1005,4	1000	1277	1285		1073	1076	1270	1272	1272
23	$\rho(\text{CH}_2)\text{маятн}$		982	990	742	743	989	995		878	871	964	957	957
24	$\delta(\text{C=C—C})\text{деф}$	300	292	249	247	295,7	291	(292,7)	289	288	283	283		

ν	Отнесение	Сим. C_s	цис- CHD(CH) ₂ CH ₂		транс-, цис- CHD(CH) ₂ CHD		1-C ¹³ -C ₄ H ₆		CD ₂ CDCHCH ₂	
			Эксп. ^а	Расч.	Эксп. ^а	Расч.	Эксп. ^{а,г}	Расч.	Эксп. ^{а,д}	Расч.
1	$\nu(\text{CH}_2)\text{а.вал}$	A'	3078	3081	3036	3058	3085	3098	3098,1	3111
2	$\nu(\text{C—H})\text{вал}$		—	3016	3006	3010	3001	3008	2997	3012
3	$\nu(\text{CH}_2)\text{вал}$		3049	3024	2265	2253	—	3019	3029,6	3024
4	$\nu(\text{C=C})\text{вал}$		1630	1644	1626	1632	1640	1645	1630	1633
5	$\delta(\text{CH}_2)\text{ножн}$		(1426,6)	1420	1363	1360	1437	1441	1425	1408
6	$\delta(\text{C—H})\text{деф}$		(1225,0)	1222	1215	1212	1280	1280	1291,5	1291
7	$\nu(\text{C—C})\text{вал}$		(1163,3)	1165	1146	1144	1202	1208	1185	1181
8	$\rho(\text{CH}_2)\text{маятн}$		(842,1)	836	782	775	887	876	880	872
9	$\delta(\text{C=C—C})\text{деф}$		(486,3)	486	481	479	511	506	484	474
10	$\chi(\text{C—H})\text{веер}$	A''	1009	1008	997,4	1002	1014	1021	990,9	995
11	$\chi(\text{CH}_2)\text{веер}$		815	824	850,0	834	900	899	909,2	908
12	$\tau(\text{CH}_2)\text{кр-деф}$		491	486	447	443	524,5	518	439	436
13	$\tau(\text{C—C})\text{горс}$		(158,0)	154	(156,4)	153	162	158	(153,0)	149
14	$\chi(\text{C—H})\text{веер}$		(961,6)	948	956,5	948	968	964	791	765
15	$\chi(\text{CH}_2)\text{веер}$		908	908	807,0	813	909	908	709,7	717
16	$\tau(\text{CH}_2)\text{кр-деф}$	A'	719	715	654	654	752	747	674	680
17	$\nu(\text{CH}_2)\text{а.вал}$		3099	3111	3067	3081	3099	3111	2342,2	2318
18	$\nu(\text{C—H})\text{вал}$		2995	3009	3020	3017	3022	3024	2265,1	2245
19	$\nu(\text{CH}_2)\text{вал}$		2263	2253	2284	2270	3005	3014	2216,8	2198
20	$\nu(\text{C=C})\text{а.вал}$		1571	1569	1555	1550	1582	1577	1548,5	1538
21	$\delta(\text{CH}_2)\text{ножн}$		1346	1342	1271	1273	1380	1380	1075,3	1072
22	$\delta(\text{C—H})\text{деф}$		1291	1289	1285	1293	1280	1289	1007	992
23	$\rho(\text{CH}_2)\text{маятн}$		(941,0)	944	(870,5)	874	988	993	(756,4)	754
24	$\delta(\text{C=C—C})\text{деф}$	(286,0)	282	(275,4)	272	298	293	280	269	

^а Все исправленные на резонанс Ферми и уточненные значения полос взяты из [95], если нет других указаний. ^б [24]. ^в [94]. ^г [93]. ^д [54].

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и рассчитанные (MP2/6-31G*//MP2/6-31G*) волновые числа (см⁻¹) колебаний гош-бута-1,3-диена и его изотопомеров

ν	Отнесение	Сим.	CH ₂ =CH—CH=CH ₂					CD ₂ (CH) ₂ CD ₂		
			Эксп. ^а	Эксп. ^{б, в}	Эксп. ^{б, г}	Эксп. ^{д, е}	Расч.	Эксп. ^{г, д}	Расч.	
1	ν(CH ₂) _а .вал	A	—	—	3103	3070	3114	2337	2321	
2	ν(C—H)вал		—	—	3014	—	3018	3025	3024	
3	ν(CH ₂)вал		—	—	2986	2990	3030	2228	2213	
4	ν(C=C)вал		—	1611,5	1612	1602	1619	1592	1575	
5	δ(CH ₂)ножн		—	1424	1425	1425	1433	1084	1077	
6	δ(C—H)деф		—	—	—	—	1306	1305	1295	
7	ν(C—C)вал		—	—	—	—	866	944	968	
8	ρ(CH ₂)маятн		—	—	—	—	1052	—	724	
9	δ(C=C—C)деф		—	—	—	—	274	—	236	
10	χ(C—H)веер		—	982	983	984	984	927	912	
11	χ(CH ₂)веер		—	(915)	915	920	918	726	741	
12	τ(CH ₂)кр-деф		749,22	732	727	730	735	594	603	
13	τ(C—C)горс		—	—	—	—	186	—	163	
14	χ(C—H)веер	B	—	996	996	996	1004	914	911	
15	χ(CH ₂)веер		—	914	914	914	919	727	734	
16	τ(CH ₂)кр-деф		—	468	470	470	457	373	364	
17	ν(CH ₂) _а .вал		—	—	3103	3103	3112	2337	2319	
18	ν(C—H)вал		—	—	3014	3023	3025	3013	3013	
19	ν(CH ₂)вал		—	—	2986	2990	3010	2228	2213	
20	ν(C=C) _а .вал		—	1632	1633	1633	1628	—	1576	
21	δ(CH ₂)ножн		—	1401	1403	1403	1403	1031	1032	
22	δ(C—H)деф		—	—	—	—	1274	1285	1273	
23	ρ(CH ₂)маятн		—	1087	1087	1087	1093	—	945	
24	δ(C=C—C)деф		—	598	596	596	616	498	512	
ν	Отнесение	Сим.	CD ₂ =CD—CD=CD ₂			1,4- ¹³ C ₂ —C ₄ H ₆		Сим.	1- ¹³ C—C ₄ H ₆	
			Эксп. ^{б, д}	Эксп. ^{г, д}	Расч.	Эксп. ^{б, в}	Расч.		Эксп. ^{б, д}	Расч.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	ν(CH ₂) _а .вал	A	—	2335	2321	—	3101	A	—	3113
2	ν(C—H)вал		—	2256	2246	—	3027		—	3029
3	ν(CH ₂)вал		—	2222	2201	—	3016		—	3017
4	ν(C=C)вал		1552	1552	1567	—	1598		—	1601
5	δ(CH ₂)ножн		—	—	1003	1424	1431		1424	1432
6	δ(C—H)деф		—	—	824	—	1299		—	1303
7	ν(C—C)вал		1165	1165	1154	—	859		—	863
8	ρ(CH ₂)маятн		711,8	705	722	—	1049		—	1050
9	δ(C=C—C)деф		—	—	234	—	268		—	271
10	χ(C—H)веер		—	—	753	—	983		982	984
11	χ(CH ₂)веер		—	—	717	(907)	909		905	910
12	τ(CH ₂)кр-деф		585	587	595	731	734		731	735
13	τ(C—C)горс		—	—	147	—	184		—	185
14	χ(C—H)веер	B	755,6	753	745	996	1004		996	1004
15	χ(CH ₂)веер		715	712	725	907	911		913	919

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
16	$\tau(\text{CH}_2)_{\text{кр-деф}}$		360	360	351	467	456		467	457
17	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{а.вал}}$		—	2335	2320	—	3099		—	3100
18	$\nu(\text{C—H})_{\text{вал}}$		—	2256	2242	—	3020		—	3022
19	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{вал}}$		—	2222	2198	—	3010		—	3011
20	$\nu(\text{C=C})_{\text{а.вал}}$		—	1528	1536	1612	1606		1626	1625
21	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ножн}}$		1058	1056	1052	1401	1402		1401	1402
22	$\delta(\text{C—H})_{\text{деф}}$		880	877	872	—	1266		—	1270
23	$\rho(\text{CH}_2)_{\text{маятн}}$		—	—	1002	1077	1084		1083	1089
24	$\delta(\text{C=C—C})_{\text{деф}}$		490	492	504	596	614		597	615

^a [85]. Газовая фаза. ^b Матрица при низкой температуре. ^v [24]. ^r [64]. ^d Матрица и кристалл при низкой температуре. ^e [77].

опубликованы, очевидно, только для perdeuterированного и 1,4-d₄-изотопомеров. Однако в случае валентного колебания ν_7 связи C—C молекул **I** и **II** (см. табл. 1 и 2) отмечено точное предсказание экспериментального значения теоретическими волновыми числами изотопомеров.

Заметим, что для 1,4-*транс,цис*-d₂-**I** отнесения ν_{21} и ν_{22} уточнены в [54] благодаря типичному контуру *A* [22] полосы ν_{21} (ножничное колебание группы =CHD). Контуров полосы 1285 и 1271 см⁻¹, измеренные в [92], подтверждают такое переотнесение (см. табл. 1).

Отнесение 3010 см⁻¹ к ν_{19} **I** в [54] (значение, близкое к уточненному 3011,4 см⁻¹, представленному в [95]) вместо 2984,1 см⁻¹ (экспериментальная полоса в табл. V в [29]) при определении масштабирующих множителей привело к хорошему согласию теоретических предсказаний с большинством соответствующих экспериментальных полос изотопомеров как **I**, так и **II**. Однако для 2-d₁-**I** теоретическое значение ν_{19} отличается от ранее отнесенной экспериментальной полосы (при 2984 см⁻¹ [13]) приблизительно на 40 см⁻¹. Это указывает на то, что эта экспериментальная полоса, возможно, сдвинута вследствие резонанса Ферми. Следовательно, значение ИК экспериментальной полосы ν_{19} для 2-d₁-**I** исправлено в [54] на предполагаемый резонанс Ферми и принято равным 3012 см⁻¹. Отметим, что экспериментальные полосы **I** при 3054,7 и 2984 см⁻¹, как показано в [95], представляют собой диадку: распределение их интенсивностей помещает ν_{18} при 3026 см⁻¹ (см. табл. 1).

В самом деле, резонанс Ферми может играть очень важную роль в колебательных спектрах молекул среднего размера, таких как **I**. Например, рассчитанные волновые числа подтверждают результаты анализа на резонанс Ферми, предпринятого ранее для ν_6 **I** [3, 13, 30]. Подтверждение проявления резонанса Ферми для ν_6 получено при изучении колебательного спектра 2-d₁-**I** [13]. В [95] для ν_6 **I** выбрано невозмущенное значение 1285 см⁻¹; оно несколько ниже, чем прежняя оценка 1291 см⁻¹ [54].

В случае 1,1,2-d₃-**I** в этой спектральной области, очевидно, резонансы Ферми отсутствуют, потому что нет эквивалентных связей C—H. В результате этого наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными колебательными волновыми числами. С этой точки зрения указанная молекула представляет собой очень удачный объект для исследования: можно проследить как большие, так и малые изотопные сдвиги, которые не подвержены резонансу Ферми.

Волновое число плоского колебания $\rho(\text{CH}_2)_{\text{маятн}}$ (ν_{23} , см. табл. 1), как предсказано в [95], находится при 756,4 см⁻¹. Это значение получено с использованием масштабированного силового поля на уровне B3LYP/cc-pVTZ и достаточно близко к значению 754 см⁻¹, приведенному в [54] и найденному с помощью масштабированного силового поля на уровне MP2/6-31G*. Эти результаты означают, что полосу при 733,7 см⁻¹ нельзя отнести к колебанию ν_{23} , полосу которого следует рассматривать как остающуюся ненайденной.

Хорошее согласие между рассчитанными волновыми числами плоских колебаний и положением соответствующих экспериментальных полос отмечено для пар ν_4 и ν_{20} , ν_5 и ν_{21} , ν_8 и ν_{23} , и ν_9 и ν_{24} . Следует заметить, что предыдущее переотнесение ν_{23} 1,4-*транс, транс*- d_2 -**I** к спектральной полосе при 846 см^{-1} в [52] подтверждено в [54], но в [95] предложено значение $854,4\text{ см}^{-1}$. Для 1,4-*транс, транс*- d_2 -**I** представляется также рациональным последовать предложению в [92] отнести слабую полосу комбинационного рассеяния при 602 см^{-1} к ν_{16} .

Среди неплоских колебаний только несколько волновых чисел d_6 -**I** заслуживают специального рассмотрения. Действительно, очень узкий интервал ИК спектра C_4D_6 ($\approx 720\text{—}740\text{ см}^{-1}$) в твердом состоянии содержит 3 интенсивные полосы, принадлежащие колебаниям ν_{10} , ν_{11} и ν_{23} [26]. При отнесении этих полос (см. табл. 1) использовано сходство их сдвигов и расщепления в кристаллической фазе с полосами **I**: строение кристалла **I** не меняется при изотопном замещении [26]. В [95] смешанная мода ν_7 ассоциирована с парой полос при 1198 и 1178 см^{-1} , из которых получено невозможное значение 1191 см^{-1} (см. табл. 1).

Отклонения некоторых теоретических неплоских волновых чисел (например, ν_{14} в d_6 -**I**) от их экспериментальных аналогов можно объяснить большими колебательными амплитудами и, следовательно, большими коэффициентами ангармоничности, чем те, которые обычно присутствуют для неплоских колебаний. Разброс значений масштабирующих множителей для неплоских координат также следует принять во внимание.

Специально следует обсудить ИК полосу при 596 см^{-1} , отнесенную к **II** в [24, 64, 71, 77]. На основании ее поляризации в твердой фазе эта полоса отнесена к типу симметрии *A* молекулы **II** и сопоставлена с теоретическим волновым числом (278 см^{-1}), найденным на уровне MP2/6-31G*(*6d*) [77]. Это означало бы, что квантово-химическое волновое число ниже, чем экспериментальное, в 2 раза. Однако все другие рассчитанные волновые числа выше, чем их экспериментальные аналоги, приблизительно на 10—15%. Возможно, что трудность с полосой 596 см^{-1} обусловлена различиями, возникающими при измерении поляризации очень узких линий в твердом состоянии. В этой связи подчеркнута, что предыдущие результаты на уровнях HF/6-31G [42] и MP2/6-31G* [54] позволяют отнести полосу 596 см^{-1} к асимметричному деформационному колебанию ν_{24} $\delta(C=C-C)$ (тип симметрии *B*). Значение этого рассчитанного волнового числа также подтверждает возможность метода масштабирования предсказывать волновые числа основных колебаний поворотных изомеров.

ВЫВОДЫ

Проведенные расчеты и анализ рассмотренных изотопомеров **I** и **II** показывают точное следование теоретических предсказаний изменениям в экспериментальных волновых числах этих изотопомеров даже в случае обратных изотопных сдвигов.

В этой связи целесообразно подчеркнуть, что дополнительные данные по волновым числам для **I** и его изотопомеров [91—94] и уточненные положения хорошо известных полос этих молекул [95] приводят к получению лучшего согласия между рассчитанными волновыми числами и их экспериментальными аналогами.

Следует отметить, что чисто эмпирические правила масштабирования КХСП (см., например, [100, 101]) не применимы одинаково ко всем силовым постоянным. Это справедливо прежде всего для силовых постоянных колебаний с низкими волновыми числами, которые чрезвычайно важны для правильных расчетов термодинамических функций. В то же время процедура масштабирования, основанная на определенном теоретическом рассмотрении и сопоставлении выражений для точных КХСП и силовых полей, полученных при хартри-фоковском пределе [46], позволяет предсказывать полные наборы волновых чисел довольно сложных молекул (см. [102] и приведенные там ссылки).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
2. Richards C., Nielsen J. // J. Opt. Soc. Amer. — 1950. — **40**. — P. 438 — 441.

3. Панченко Ю.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И., Татевский В.М. // Оптика и спектроскоп. – 1962. – **13**. – С. 857 – 859.
4. Marais D.J., Sheppard N., Stoicheff B.P. // Tetrahedron. – 1962. – **17**. – P. 163 – 169.
5. Соболев Е.В., Александян В.Т. // Журн. структур. химии. – 1963. – **4**. – С. 527 – 534.
6. Панченко Ю.Н., Пентин Ю.А. // Труды ком. по спектроскоп. АН СССР, XV Конференция по спектроскоп., июль 5—11, 1963, Минск, т. 1, стр. 310.
7. Никитин В.Н., Крейн-Робинсон К., Маклаков Л.И., Волькенштейн М.В. // Оптика и спектроскоп. Сб. II. – М., Л, 1963. – С. 330 – 335.
8. Harris R.H. // Spectrochim. Acta. – 1964. – **20A**. – P. 1129 – 1141.
9. Панченко Ю.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И., Татевский В.М. // Оптика и спектроскоп. – 1964. – **16**. – С. 992 – 997.
10. Fatelý W.G., Harris R.K., Miller F.A., Witkowski R.E. // Spectrochim. Acta. – 1965. – **21**. – P. 231 – 244.
11. Панченко Ю.Н., Пентин Ю.А. // Зав. лаб. – 1967. – **9**. – С. 1156 – 1158.
12. Cole A.R.H., Mohay G.M., Osborne G.A. // Spectrochim. Acta. – 1967. – **23A**. – P. 909 – 920.
13. Боршаговская Л.С., Панченко Ю.Н., Пентин Ю.А. // Оптика и спектроскоп. – 1967. – **22**. – С. 355 – 363.
14. Панченко Ю.Н., Тран Суан Хоань, Пентин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. – 1967. – **22**, № 6. – С. 32 – 41.
15. Abe K. // Thesis, Tokyo Univ. (1969). Чап. 1. Vibrational spectra and force constants of 1,3-butadiene.
16. Ogilvie J.F., Cole K.C. // J. Mol. Spectroscop. – 1970. – **35**. – P. 332 – 334.
17. Панченко Ю.Н., Гагина И.А., Никитин О.Т. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. – 1972. – **13**, № 5. – С. 518 – 526.
18. Bondybey V.E., Nibler J.W. // Spectrochim. Acta. – 1973. – **29A**. – P. 645 – 658.
19. Cole A.R.H., Green A.A., Osborne G.A. // J. Mol. Spectroscop. – 1973. – **48**. – P. 212 – 231.
20. Hills G.W., Jones W.J. // J. Chem. Soc., Faraday II. – 1975. – P. 827 – 834; 835 – 842.
21. Compton D.A., George W.O., Maddams W.F. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1976. – P. 1666 – 1671.
22. Benedetti E., Aglietto M., Pucci S. et al. // J. Mol. Struct. – 1978. – **49**. – P. 293 – 299.
23. Huber-Wälchi P. // Ber. Buns. Phys. Chem. – 1978. – **82**. – P. 10 – 12.
24. Huber-Wälchi P., Günthard Hs.H. // Spectrochim. Acta. – 1981. – **37A**. – P. 285 – 304.
25. Nemes L., Keresztury G., Jalsovszky G. et al. // J. Mol. Spectroscop. – 1983. – **98**. – P. 262 – 264.
26. Panchenko Yu.N., Császár P. // J. Mol. Struct. – 1985. – **130**. – P. 207 – 213.
27. McDiarmid R., Sheybani A.H. // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**. – P. 1255 – 1261.
28. Zerbetto F., Zgierski M.Z. // Chem. Phys. Lett. – 1989. – **157**. – P. 515 – 520.
29. Wiberg K.B., Rosenberg R.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 1509 – 1519.
30. Свердлов Л.М., Тарасова Н.В. // Оптика и спектроскоп. – 1960. – **9**. – С. 304 – 310.
31. Коптев Г.С., Панченко Ю.Н., Тюлин В.И., Татевский В.М. // Там же. – 1965. – **19**. – С. 194 – 197.
32. Панченко Ю.Н., Коптев Г.С., Татевский В.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. – 1969. – **24**, № 4. – С. 39 – 48.
33. Panchenko Yu.N. // Spectrochim. Acta. – 1975. – **31A**. – P. 1201 – 1206.
34. Панченко Ю.Н., Пупышев В.И., Спепанов Н.Ф. // Оптика и спектроскоп. – 1979. – **47**. – С. 457 – 462.
35. Panchenko Yu.N., Pulay P., Török F. // J. Mol. Struct. – 1976. – **34**. – P. 283 – 289.
36. Buenker R.J., Whitten J.L. // J. Chem. Phys. – 1968. – **49**. – P. 5381 – 5387.
37. Radom L., Pople J.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1970. – **92**. – P. 4786 – 4795.
38. Dumbacher B. // Theoret. Chim. Acta. – 1972. – **23**. – P. 346 – 359.
39. Hehre W.J., Pople J.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – **97**. – P. 6941 – 6955.
40. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al. // Ibid. – 1983. – **105**. – P. 7037 – 7047.
41. Bock Ch.W., George P., Trachtman M. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1984. – **109**. – P. 1 – 16.
42. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V., Pupyshov V.I. // J. Mol. Struct. – 1985. – **129**. – P. 57 – 67.
43. Szalay P.G., Karpfen A., Lischka H. // J. Chem. Phys. – 1987. – **87**. – P. 3530 – 3538.
44. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Pupyshov V.I. // J. Comput. Chem. – 1990. – **11**. – P. 623 – 628.
45. Aoyagi M., Ohmine I., Kohler B.E. // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**. – P. 3922 – 3926.
46. Pupyshov V.I., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Pongor G. // J. Chem. Phys. – 1991. – **94**. – P. 1247 – 1252.
47. Guo H., Karplus M. // Ibid. – P. 3679 – 3699.
48. Wiberg K.B., Rosenberg R.E., Rablen P.R. // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – **113**. – P. 2890 – 2898.
49. Kofranek M., Lischka H., Karpfen A. // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**. – P. 982 – 996.
50. Tang W., Bally T. // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**. – P. 4365 – 4372.
51. Hargitai R., Szalay P.G., Pongor G., Fogarasi G. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1994. – **112**. – P. 293 – 311.
52. Arenas J.F., Otero J.C., Sánchez-Gálvez A., Soto J. // J. Mol. Struct. – 1996. – **385**. – P. 49 – 54.

53. Panchenko Yu.N., Sipachev V.A., Cyvin S.J. *et al.* // *Ibid.* – 2001. – **567**. – P. 211 – 216.
54. Panchenko Yu.N., Vander Auwera. J., Moussaoui Ya., De Maré G.R. // *Struct. Chem.* – 2003. – **14**. – P. 335 – 348.
55. Skancke P.N., Boggs J.E. // *J. Mol. Struct.* – 1973. – **16**. – P. 179 – 185.
56. Lipnick R.L., Garbisch E.W. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1973. – **95**. – P. 6370 – 6375.
57. Carreira L.A. // *J. Chem. Phys.* – 1975. – **62**. – P. 3851 – 3854.
58. Skaarup S., Boggs J.E., Skancke P.N. // *Tetrahedron.* – 1976. – **32**. – P. 1179 – 1181.
59. Bock Ch.W., George P., Trachtman M., Zanger M. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* – 1979. – P. 26 – 34.
60. Squillacote M.E., Sheridan R.S., Chapman O.L., Arnet F.A.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1979. – **101**. – P. 3657 – 3659.
61. Kveseth K., Seip R., Kohl D.A. // *Acta Chem. Scand.* – 1980. – **A34**. – P. 31 – 42.
62. Mui P.W., Grunwald E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1982. – **104**. – P. 6562 – 6566.
63. Panchenko Yu.N., Abramnikov A.V., Mochalov V.I. *et al.* // *J. Mol. Spectroscop.* – 1983. – **99**. – P. 288 – 293.
64. Furukawa Yu., Takeuchi H., Harada I., Tasumi M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1983. – **56**. – P. 392 – 399.
65. Bock C.W., George P., Trachtman M. // *Theor. Chim. Acta.* – 1984. – **64**. – P. 293 – 311.
66. De Maré G.R. // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 1984. – **107**. – P. 127 – 132.
67. De Maré G.R., Neisius D. // *Ibid.* – **109**. – P. 103 – 126.
68. Breulet J., Lee T.J., Schaefer H.F. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1984. – **106**. – P. 6250 – 6253.
69. Squillacote M.E., Semple T.S., Mui P.W. // *Ibid.* – 1985. – **107**. – P. 6842 – 6846.
70. Panchenko Yu.N., Abramnikov A.V., Bock Ch.W. // *J. Mol. Struct.* – 1986. – **140**. – P. 87 – 92.
71. Fischer J.J., Michl J. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1987. – **109**. – P. 1056 – 1059.
72. Sun Y.-P., Sears D.F., Saltiel J. // *Ibid.* – 1988. – **110**. – P. 6277 – 6278.
73. Kitao O., Nakatsuji H. // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – **143**. – P. 528 – 534.
74. Alberts I.L., Schaefer H.F. III // *Ibid.* – 1989. – **161**. – P. 375 – 382.
75. Rice J.E., Liu B., Lee T.J., Rohlfing C.M. // *Ibid.* – P. 277 – 284.
76. Bock C.W., Panchenko Yu.N. // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 1989. – **187**. – P. 69 – 82.
77. Arnold B.R., Balaji V., Michl J. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1990. – **112**. – P. 1808 – 1812.
78. Kavana K., Saebo S. // *Thirteen Austin Symposium on Molecular Structure.* – Austin, Texas, March 12—14, 1990. – P. 76.
79. Arnold B.R., Balaji V., Downing J.W. *et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – **113**. – P. 2910 – 2919.
80. Orlandi G., Zerbetto F. // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – **184**. – P. 191 – 194.
81. Engeln R., Consalvo D., Reuss J. // *Chem. Phys.* – 1992. – **160**. – P. 427 – 433.
82. Kofranek M., Karpfen A., Lischka H. // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – **189**. – P. 281 – 286.
83. Oie T., Topol I.A., Burt S.K. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – **99**. – P. 905 – 915.
84. Murcko M.A., Castejon H., Wiberg K.B. // *Ibid.* – 1996. – **100**. – P. 16162 – 16168.
85. De Maré G.R., Panchenko Yu.N., Vander Auwera. J. // *Ibid.* – 1997. – **101**. – P. 3998 – 4004.
86. Saha S., Wang F., Falzon C.T. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – **123**. – P. 124315-1 – 124315-14.
87. Senent M.S. // *J. Mol. Spectroscop.* – 1998. – **191**. – P. 265 – 275.
88. Choi C.H., Kertesz M., Dobrin S., Michl J. // *Theor. Chem. Acc.* – 1999. – **102**. – P. 196 – 206.
89. Saltiel J., Sears D.F. Jr., Turek A.M. // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – **105**. – P. 7569 – 7578.
90. Skarpfen A., Parasuk V. // *Mol. Phys.* – 2004. – **102**. – P. 819 – 826.
91. Craig N.C., Davis J.L., Hanson K.A. *et al.* // *J. Mol. Struct.* – 2004. – **695—696**. – P. 59 – 69.
92. Craig N.C., Hanson K.A., Pierce R.W. *et al.* // *J. Mol. Spectroscop.* – 2004. – **228**. – P. 401 – 413.
93. Craig N.C., Hanson K.A., Moore M.C., Sams R.L. // *J. Mol. Struct.* – 2005. – **742**. – P. 21 – 29.
94. Craig N.C., Moore M.C., Patchen A.K., Sams R.L. // *J. Mol. Spectroscop.* – 2006. – **235**. – P. 181 – 189.
95. McKean D.C., Craig N.C., Panchenko Yu.N. // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – **110**. – P. 8044 – 8059.
96. Frisch M.J., Trucks G.W., Head-Gordon M., Gill P.M.W., Wong M.W., Foresman J.B., Johnson B.G., Schlegel H.B., Robb M.A., Replogle E.S., Gomperts R., Andres J.L., Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzalez C., Martin R.L., Fox D.J., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.J.P., Pople J.A. GAUSSIAN-92, "Revision A". – Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, 1992.

-
97. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Stepanov N.F.* // Russ. J. Phys. Chem. – 2000. – **74**, Suppl. 2. – P. S245 – S252.
98. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Bock C.W.* // J. Mol. Struct. – 1992. – **272**. – P. 161 – 177.
99. *Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н., Путьшев Ю.Н., Степанов Н.Ф. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. – 1993. – **34**. – С. 3 – 23.
100. *Yoshida H., Ehara A., Matsuura H.* // Chem. Phys. Lett. – 2000. – **325**. – P. 477 – 483.
101. *Yoshida H., Takeda K., Okamura J. et al.* // J. Phys. Chem. A. – 2002. – **106**. – P. 3580 – 3586.
102. *Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Abramnikov A.V.* // Spectrochim. Acta A. – 2007. – **68**. – P. 1334 – 1339.