

УДК 539.194

DOI 10.29039/2413-1725-2023-9-1-297-301

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Шейх-Заде М. И.

*ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет имени Февзи Якубова»,
Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: tosprimea@gmail.com*

Рассчитаны приведённые моменты инерции бензальдегида, 4-Cl-, 4-CH₃- бензальдегидов. Из решения уравнения Матве с использованием значений частот $\tau(CHO)$ торсионных переходов 0→1 рассчитаны потенциальная энергия внутреннего вращения $V(\alpha)=V_2 \cdot (1-\cos 2\alpha)/2$ и значения торсионных уровней энергии E_0, E_1 этих молекул. Рассмотрено влияние электронных эффектов заместителей на величину барьера внутреннего вращения в этих молекулах.

Ключевые слова: бензальдегиды, внутреннее вращение, потенциальная функция, заместители, электронные эффекты.

ВВЕДЕНИЕ

В многоатомных молекулах возможен поворот одной части молекулы относительно другой части вокруг химической связи между ними. Такое движение называют внутренним вращением в молекуле [1, 2]. При внутреннем вращении изменяется потенциальная энергия $V(\alpha)$ молекулы в зависимости от угла α внутреннего вращения. Функцию $V(\alpha)$ называют (ПФВВ). Вид и параметры функции $V(\alpha)$ позволяют получить информацию о различных характеристиках молекул, о взаимном влиянии атомов в молекуле, об устойчивости конформеров молекул и тому подобное [1, 2]. Например, в [3] показано, что существует корреляционная зависимость между электронными эффектами заместителей в 4-X-производных фенола и значением параметра V_2 ПФВВ $V(\alpha)=V_2 \cdot (1-\cos 2\alpha)/2$.

Априори можно предположить, что и в 4-X-производных бензальдегида (БА) электронные эффекты заместителей X будут оказывать влияние на ПФВВ. Эти соображения определили выбор объектов изучения – БА, 4-Cl-, 4-CH₃-БА. В работе [4] методом микроволновой спектроскопии показано, что молекула БА является плоской, группа симметрии C_s. Поэтому в настоящей работе альдегидная группа рассматривалась как плоский волчок, соединенный с плоским остовом (бензольное кольцо).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Приведённые моменты инерции I_{np} изученных молекул были рассчитаны по формулам, приведённым в [5] с использованием геометрических параметров молекул БА, полученных в [4] микроволновым методом, а также данных из работы [6]. Расстояния C₄-X для X=Cl, CH₃ были приняты как в хлорбензоле и толуоле соответственно [7]. Геометрия CH₃-группы принята как в этилене [7].

Значения частот $\tau(CHO)$ торсионных переходов 0→1, необходимые для расчёта ПФВВ, были заимствованы из работы [8], в которой эти данные были получены методом ИК-спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В [9] показано, что для молекул с относительно высоким двухкратным барьером внутреннего вращения, к которым относится БА и 4-Х-БА, ПФВВ удовлетворительно описывается зависимостью:

$$V(\alpha) = V_2 \cdot (1 - \cos 2\alpha) / 2, \quad (1)$$

Одномерное уравнение Шредингера для внутреннего вращения с ПФВВ (1) можно привести к уравнению Матъе:

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + (b - s \cdot \cos^2 x) \cdot y(x) = 0, \quad (2)$$

где $x = \alpha + \pi/2$, $b = E/F$, E – энергия торсионных колебаний, F – приведённая вращательная постоянная, $s = V_2/F$. Решения уравнения (2) известны, зависимости b от s приведены в нескольких публикациях. Для проведения расчётов в случае БА и 4-Х-БА были использованы данные, приведённые в [10].

Чтобы вычислить значения V_2 по формуле $V_2 = F \cdot s$, нужно найти соответствующие значения s , для чего необходимо предварительно определить значения $\Delta b = b_1 - b_0$, где $b_1 = E_1/F$, $b_0 = E_0/F$. Так как в [10] данные приведены с большим шагом, соответствующие значения s были определены путём параболической интерполяции. Параметры интерполяционной параболической зависимости были найдены методом наименьших квадратов. Полученные таким способом значения V_2 и $\Delta V_2 = V_{2X} - V_{2H}$ приведены в табл. 1.

Таблица 1
Литературные (τ) и рассчитанные (F , V_2 , ΔV_2 , E_0 , E_1) данные для 4-Х-БА

X	τ , см ⁻¹	F , см ⁻¹	V_2 , см ⁻¹	ΔV_2 , см ⁻¹	E_0 , см ⁻¹	E_1 , см ⁻¹
H	111	1,889	1690	0	56,0	167,0
CH ₃	89,5	1,727	1210	-480	45,2	134,7
Cl	81,5	1,661	1040	-650	41,2	122,7

Для нахождения значений торсионных уровней энергии E_0 , E_1 по формулам $E_0 = F \cdot b_0$, $E_1 = F \cdot b_1$, предварительно для соответствующих значений s были получены значения b_0 , b_1 путём интерполяции табличных данных [10] степенной

зависимостью, параметры которой были определены методом наименьших квадратов. Полученные таким способом значения E_0 , E_1 , округлённые до одного десятичного знака, приведены в табл. 1.

Значения $\tau(CHO)$, приведённые в табл. 1, были получены в [8] для изученных 4-Х-БА в газовой фазе, поэтому значения V_2 в табл. 1 соответствуют газовой фазе. В [4] для БА в газовой фазе методом микроволновой спектроскопии было получено $\tau(CHO)=113,8\pm 5,0$ см⁻¹ и $V_2=1710\pm 150$ см⁻¹. Значения V_2 для БА, полученные в данной работе и в [4], находятся в хорошем согласии между собой. В [11] методом УФ-спектроскопии получено для БА $\tau(CHO)=110,7\pm 0,5$ см⁻¹ и $V_2=1900\pm 120$ см⁻¹. Это значение V_2 заметно отличается от значений V_2 , полученных в данной работе и в [4].

Следует отметить, что значения частот торсионных колебаний зависят от того, в каком фазовом состоянии вещества они были определены. Например, для БА в жидком состоянии было получено $\tau(CHO)=133$ см⁻¹ [8], 132 см⁻¹ [12], для 4-Cl-БА $\tau(CHO)=104$ см⁻¹ [8], для 4-CH₃-БА $\tau(CHO)=114$ см⁻¹ [8]. Соответственно, в [12] для БА было получено значение $V_2=2370$ см⁻¹, что существенно больше значения V_2 в газовой фазе. Поэтому при анализе влияния заместителей на параметры ПФВВ предпочтительно использовать данные для газовой фазы, так как в газовой фазе будет сведено к минимуму влияние межмолекулярных взаимодействий, которые имеют место в жидком состоянии вещества.

Из данных табл. 1 видно, что заместители в 4-Х-БА оказывают заметное влияние на величину барьера внутреннего вращения, что можно объяснить влиянием электронных эффектов заместителей. Это влияние в случае 4-Х-БА более существенное, чем в случае 4-Х-фенолов [3]. Из данных табл. 1 следует, что в 4-Х-БА барьер внутреннего вращения убывает в ряду $H > CH_3 > Cl$, что согласуется с данными, приведёнными в [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассчитаны приведённые моменты инерции, потенциальные функции внутреннего вращения, значения торсионных уровней энергии E_0 , E_1 молекул 4-Х-бензальдегида, где Х=Н, CH₃, Cl.
2. Показано, что в 4-Х-бензальдегидах барьер внутреннего вращения убывает в ряду $H > CH_3 > Cl$.

Список литературы

1. Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул / В. Г. Дашевский. – М.: Химия, 1982. – 272 с.
2. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – 510 с.
3. Шейх-Заде М. И. О влиянии электронных эффектов заместителей на барьеры внутреннего вращения в пара-замещённых фенола / М. И. Шейх-Заде, С. В. Абхаирова // Учёные записки Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2021. – Т. 7(73), №2. – С. 238–245.
4. Kakar R. K. Microwave spectrum of benzaldehyde / R. K. Kakar, E. A. Rinehart, C. R. Quade, T. Kojima // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52, № 3. – P. 3803–3813.

5. Марголин Л. Н. Вычисление приведённых моментов инерции для внутреннего вращения в симметричных молекулах / Л. Н. Марголин, Ю. А. Пентин, В. И. Тюлин // *Опт. и спектр.* – 1973. – Т. 35, № 5. – С. 824–827.
6. Zenkin A. A. Automated control system for models of molecular systems. Some rotational spectroscopy problems solved for methyl or halo acroleins and benzaldehydes / A. A. Zenkin, L. N. Margolin, Yu. A. Pentin, V. I. Tyulin // *J. Mol. Struct.* – 1975. – Vol. 29. – P. 65–79.
7. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М.: Наука, 1970. – 560 с.
8. Miller F. A. Far infrared spectroscopy / F. A. Miller. In: *Molecular spectroscopy*. Ed. P. Hepple. – London, 1968. – P. 5–28.
9. Финч А. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф [и др.]. – М.: Мир, 1973. – 284 с.
10. Goldstein S. Mathieu functions / S. Goldstein // *Trans. Cambr. Phil. Soc.* – 1927. – Vol. 23, № 11. – P. 303–336.
11. Глебова Л. А. Колебательная структура УФ-спектра и потенциал внутреннего вращения бензальдегида / Л. А. Глебова, Ю. А. Пентин, В. И. Тюлин // *Вестник МГУ. Сер. Химия.* – 1980. – Т. 21, №1. – С. 22–26.
12. Campagnaro G. E. The vibrational spectra and origin of torsional barriers in some aromatic systems / G. E. Campagnaro, J. L. Wood // *J. Mol. Struct.* – 1970. – Vol. 6. – P. 117–132.

INTERNAL ROTATION IN BENZALDEHYDE AND IN SOME ITS DERIVATIVES

Sheikh-Zade M.-I.

*Fevzi Yakubov Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol, Crimea,
Russia Federation
E-mail: tospcrimea@gmail.com*

Using the geometrical data of benzaldehyde and 4-Cl-, 4-CH₃-benzaldehyde molecules, the reduced moment of inertia of this molecules relative the axis of internal rotation is calculated. In solving the problem of internal rotation in benzaldehyde and 4-Cl-, 4-CH₃-benzaldehydes, the following assumption were made: 1 – a semi-rigid molecule model was used, when a rigid top performs a retarded internal rotation relative to a rigid framework; 2 – the value of the rotation constant $F=h^2/(8\pi^2 \cdot I_r)$ does not depend on the angle of the internal rotation α and on the torsional quantum number ν ; 3 – torsional vibrations do not interact with other vibrations of the molecule. With these assumption and using experimental data of frequency of the torsional transition 0→1, the potential function of the internal rotation $V(\alpha)=V_2 \cdot (1-\cos 2\alpha)/2$ for benzaldehyde and 4-Cl-, 4-CH₃-benzaldehydes and the values of the torsional energy levels E_0 and E_1 were calculated from solving the Mathieu equation. Value of the height of the barrier of internal rotation in this molecules where obtained.

It is noted that the values of the torsional vibration frequencies τ depend on the phase state of the substance in which this values were obtained. For example, for benzaldehyde $\tau=111 \text{ cm}^{-1}$ in the gas phase and $\tau=132 \text{ cm}^{-1}$ in the liquid phase. This leads to the fact that

the value of the parameter V_2 of the potential function of internal rotation for benzaldehyde is equal to 1690 cm^{-1} in the gas phase and 2370 cm^{-1} in the liquid phase.

The difference in the values of V_2 in the studied 4-X-benzaldehydes was explained by the influence of electronic effects of X-substituents. It is shown that influence of the X-substituents in 4-X-benzaldehydes is more significant than in 4-X-phenols. In 4-X-benzaldehydes, the values of the parameter V_2 decreases in the series $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{Cl}$.

Keywords: benzaldehydes, internal rotation, potential function, substituents, electronic effects.

References

1. Dashevskii V. G. *Conformational analysis of organic molecules*, 272 p. (Chemistry, Moscow, 1982). (in Russ.).
2. *Internal rotation in molecules*, Ed. Orville-Thomas W.J., 510 p. (Mir, Moscow, 1977). (in Russ.).
3. Sheikh-Zade M. I., Abkhairova S. V. About influence of substituents electronic effects on the barriers of internal rotation in *para*- substituted phenols, *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, **7**(2), 238 (2021). (in Russ.)
4. Kakar R. K., Rinehart E. A., Quade C. R., Kojima T. Microwave spectrum of benzaldehyde, *J. Chem. Phys.*, **52**(3), 3803(1970).
5. Margolin L. N., Pentin Yu. A., Tyulin V. I., Calculation of reduced moments of inertia for internal rotation in symmetric molecules, *Opt. and Spectr.*, **35**(5), 824 (1973). (in Russ.).
6. Zenkin A. A., Margolin L. N., Pentin Yu. A., Tyulin V. I., Automated control system for models of molecular systems. Some rotational spectroscopy problems solved for methyl or halo acroleins and benzaldehydes, *J. Mol. Struct.*, **29**, 65 (1975).
7. Sverdlov L. M., Kovner M. A., Krajinov E. P., *Vibrational spectra of polyatomic molecules*, 560 p. (Nauka, Moscow, 1970). (in Russ.).
8. Miller F. A. *Far infrared spectroscopy*. In: *Molecular spectroscopy*. Ed. P. Hepple, p.5 (London, 1968).
9. Finch A., Gates P. N., Radcliffe K., Dickson F. N., Bentley F. F., *Chemical applications of far infrared spectroscopy*, 284 p. (Mir, Moscow, 1973). (in Russ.).
10. Goldstein S. Mathieu functions, *Trans. Cambr. Phil. Soc.*, **23**(11), 303(1927).
11. Glebova L. A., Pentin Yu. A., Tyulin V. I., Vibrational structure of the UV-spectrum and potential of internal rotation of benzaldehyde, *Bull. of Moscow State University. Chemistry*, **21**(1), 22(1980). (in Russ.).
12. Campagnaro G. E., Wood J. L., The vibrational spectra and origin of torsional barriers in some aromatic systems, *J. Mol. Struct.*, **6**, 117 (1970).