

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.27

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ 4-БРОМБЕНЗАЛЬДЕГИДА ПУТЕМ СОВМЕЩЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДАННЫХ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Т. Странд*, М. А. Тафипольский, Л. В. Вилков,

Х. В. Волден*

(кафедра физической химии)

Определена структура молекулы 4-бромбензальдегида в газовой фазе на основе анализа данных газовой электронографии и неэмпирических расчетов, выполненных в базисе ХФ/6-311ГФ**. Установлена плоская конфигурация молекулы симметрии C_s . Получены следующие значения основных геометрических параметров: $(C-C)_{cp} = 1.395(2) \text{ \AA}$; $C-Br = 1.891(3) \text{ \AA}$; $C-C(=O) = 1.499(13) \text{ \AA}$; $C-O = 1.216(10) \text{ \AA}$; $\angle CC_{Br}C = 121.2(2)^\circ$; $\angle CC_{CHO}C = 121.5(9)^\circ$. Получено гармоническое силовое поле для молекулы 4-бром-бензальдегида.

Настоящая работа является продолжением наших исследований, посвященных изучению влияния альдегидной группы на длины связей углерод-фтор [1] и углерод-хлор [2] через бензольное кольцо, а также ее взаимодействия с самим бензольным кольцом. При исследовании *para*-фторбензальдегида было установлено, что длина связи $C-F$ сокращается под влиянием альдегидной группы на 0.01 \AA [1] по сравнению с фторбензолом. Длина связи $C-Cl$, найденная при изучении *para*-хлорбензальдегида [2], с высокой точностью совпадает с длиной связи углерод-галоген в хлорбензоле. В данной работе исследован *para*-бромбензальдегид. Поскольку некоторые длины связей в молекуле *para*-бромбензальдегида имеют близкие значения, были использованы данные квантовохимического расчета этой молекулы.

Квантовохимический расчет

Нумерация атомов молекулы 4-бромбензальдегида приведена на рис. 1. Расчеты *ab initio* были выполнены с помощью пакета программ ГАУССИАН-94 [3] в базисе ХФ/6-311ГФ**. Проведена полная оптимизация геометрии молекулы в рамках симметрии C_s . Полученные структурные параметры приведены в табл. 1. Для определения барьера внутреннего вращения альдегидной группы относительно бензольного кольца проведена дополнительная оптимизация геометрии молекулы для четырех значений угла вращения ($C_2C_1C_{12}O_{13}$) в

интервале от 0 до 90 град с шагом 30 град. Минимум на потенциальной поверхности соответствует такой геометрии, когда альдегидная группа и бензольное кольцо лежат в одной плоскости (рис. 1). Максимум на потенциальной поверхности соответствует такой геометрии, когда плоскости альдегидной группы и бензольного кольца ортогональны (угол вращения равен 90 град). Для величины барьера найдено значение 37 кДж/моль. Для молекулы 4-бромбензальдегида симметрии C_s рассчитано гармоническое силовое

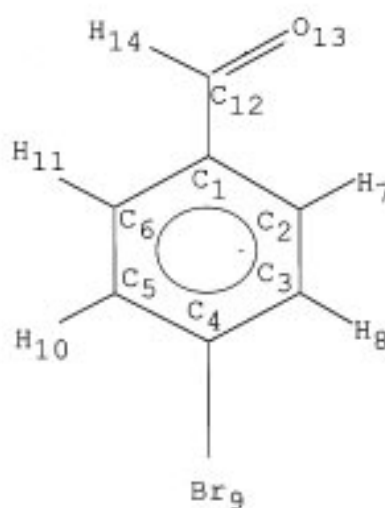


Рис. 1. Нумерация атомов в молекуле 4-бромбензальдегида.

*Химический факультет, Университет г. Осло, 1033, Блиндерн, N-0315, Осло, Норвегия.

Т а б л и ц а 1

Квантовохимический расчет геометрии для 4-бромбенальдегида
в базисе ХФ/6-311ГФ** (длины связей в Å, углы в град)

Химическая связь	Длина связи, Å	Угол	Величина угла, град
C ₁ -C ₂	1.3906	<C ₆ -C ₁ -C ₂	119.72
C ₂ -C ₃	1.3789	<C ₁ -C ₂ -C ₃	120.31
C ₃ -C ₄	1.3874	<C ₂ -C ₃ -C ₄	119.06
C ₄ -C ₅	1.3808	<C ₃ -C ₄ -C ₅	121.55
C ₅ -C ₆	1.3852	<C ₄ -C ₅ -C ₆	118.74
C ₆ -C ₁	1.3848	<C ₅ -C ₆ -C ₁	120.62
C ₂ -H ₇	1.0739	<C ₃ -C ₄ -Br ₉	119.17
C ₃ -H ₈	1.0729	<C ₅ -C ₄ -Br ₉	119.28
C ₅ -H ₁₀	1.0727	<C ₂ -C ₁ -C ₁₂	120.30
C ₆ -H ₁₁	1.0763	<C ₆ -C ₁ -C ₁₂	119.98
C ₄ -Br ₉	1.8979	<C ₁ -C ₁₂ -O ₁₃	124.37
C ₁ -C ₁₂	1.4856	<C ₁ -C ₁₂ -H ₁₄	114.88
C ₁₂ -O ₁₃	1.1836	<O ₁₃ -C ₁₂ -H ₁₄	120.75
C ₁₂ -H ₁₄	1.0963		

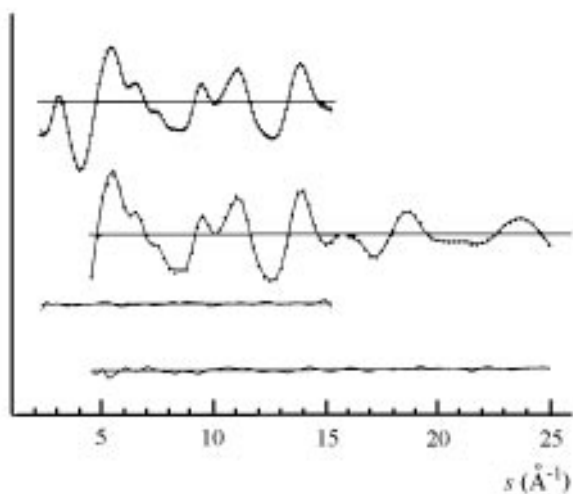


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические молекулярные интенсивности рассеяния и их разностные кривые для 4-бромбенальдегида

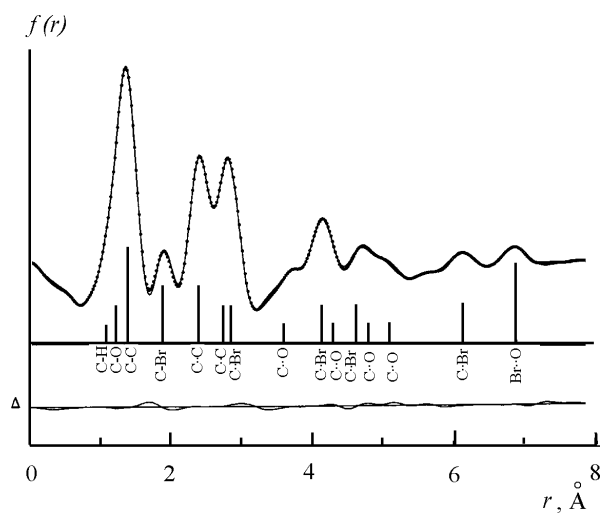


Рис. 3. Экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения и их разностная кривая для 4-бромбенальдегида

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры молекулы 4-бромбензальдегида (r_g) (длины связей в Å, углы в град)

Параметр	r_g (\angle_a)	$U_{\text{жсп}}$	$U_{\text{теор}}$
Независимые параметры			
C ₁ -C ₂	1.401(2) ^a	0.040(5)	0.047
ΔC_2C_3	[-0.012] ^b	—	—
ΔC_3C_4	[-0.004]	—	—
ΔC_4C_5	[-0.010]	—	—
ΔC_5C_6	[-0.006]	—	—
ΔC_6C_1	[-0.006]	—	—
C ₄ -Br ₉	1.891(3)	0.051(7)	0.051
C ₁ -C ₁₂	1.499(13)	0.042(5)	0.049
C ₁₂ -O ₁₃	1.216(10)	0.031(5)	0.038
(C-H) _{ср}	1.102(10)	0.086(20)	0.077
$\Delta C(=O)H$	[0.022]	—	—
$\angle C_3-C_4-C_5$	121.2(2)	—	—
$\Delta C_1C_2C_3$	[-1.2]	—	—
$\Delta C_2C_3C_4$	[-2.5]	—	—
$\angle C_2-C_1-C_{12}$	119.2(20)	—	—
$\angle C_1-C_{12}-O_{13}$	125.3(20)	—	—
$\angle C_1-C_{12}-H_{14}$	[114.9]	—	—
Зависимые параметры			
C ₂ -C ₃	1.389(2)	0.040(5)	0.047
C ₃ -C ₄	1.397(2)	0.041(5)	0.048
C ₄ -C ₅	1.391(2)	0.040(5)	0.047
C ₅ -C ₆	1.395(2)	0.040(5)	0.047
C ₆ -C ₁	1.395(2)	0.040(5)	0.047
C ₁₂ -H ₁₄	1.125(10)	0.090(20)	0.080
$\angle C_6-C_1-C_2$	121.5(9)	—	—
$\angle C_1-C_2-C_3$	120.0(2)	—	—
$\angle C_2-C_3-C_4$	118.7(2)	—	—
$\angle C_4-C_5-C_6$	120.6(9)	—	—
$\angle C_5-C_6-C_1$	118.1(12)	—	—
C ₁ ...C ₃	2.416(4)	0.067(4)	0.056
C ₂ ...C ₁₂	2.503(25)	0.077(4)	0.077
C ₁ ...O ₁₃	2.416(14)	0.070(4)	0.059
C ₁ ...C ₄	2.760(9)	0.074(4)	0.064
C ₃ ...Br ₉	2.850(4)	0.081(4)	0.080
C ₁ ...Br ₉	4.649(10)	0.098(20)	0.067
C ₄ ...C ₁₂	4.258(11)	0.095(9)	0.070
C ₂ ...Br ₉	4.142(4)	0.093(9)	0.068
C ₁₂ ...Br ₉	6.148(12)	0.115(20)	0.073
O ₁₃ ...Br ₉	6.918(16)	0.130(20)	0.097
C ₁₂ ...C ₃	3.781(20)	0.088(20)	0.066

^a Величина в скобках: $\sigma = [(2\sigma(\text{МНК}))^2 + (0,001r)^2]^{1/2}$ (см. текст).

^b Параметры в квадратных скобках не уточнялись.

Т а б л и ц а 3

Сравнение некоторых структурных параметров (r_g) в производных бензола
(длины связей в Å, углы в град)

Параметр	C ₆ H ₅ Br [10]	C ₆ H ₅ CHO [11]	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄ CHO [настоящая работа]	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄ NO ₂ [12]
(C–C) _{ср}	1.396(3)	1.397(3)	1.395(2)	1.399(3)
C–Br	1.899(3)	–	1.891(3)	1.897(6)
C=O	–	1.212(3)	1.216(10)	–
C–C(=O)	–	1.479(4)	1.499(13)	–
<CC _{Br} C	121.4(6)	–	121.2(2)	122.6(6)
<CC _{CHO} C	–	119.9(7)	121.5(9)	–
<CC _{NO₂} C	–	–	–	121.6(6)

поле, использованное далее для расчета ее колебательных характеристик.

Нормально-координатный анализ

Выбор внутренних координат молекулы 4-бромбензальдегида показан на рис. 2 в работе [1]. Данный набор был преобразован в набор координат симметрии, приведенный в табл. 2 работы [1]. Так как точечной группой симметрии данной молекулы является C_s, то ее 36 нормальных колебаний разбиваются на 2 блока: $\Gamma = 25A' + 11A''$. Рассчитанное *ab initio* силовое поле молекулы было масштабировано по методу, предложенному в работе [4], с использованием масштабирующих множителей, полученных в работе [1]. Для этого была использована программа ASYM40 [5]. С использованием полученного гармонического силового поля молекулы были рассчитаны среднеквадратичные амплитуды колебаний (u) и поправки на перпендикулярные колебания (K) для всех пар атомов в молекуле при температуре электронографического эксперимента $T = 105^\circ\text{C}$. При расчете колебательных характеристик для расстояний, зависящих от вращения альдегидной группы, была учтена их зависимость от угла внутреннего вращения.

Экспериментальная часть

Электронограммы были получены на приборе «Balzers Eldigraph KDG-2» [6] университета г. Осло (Норвегия) при двух значениях расстояний сопло – пластинка: 498.81 (6 электронограмм) и 248.81 мм (6 электронограмм). Температура эксперимента составляла 105° , длина волны электронов – $0,058625 \text{ \AA}$. В ка-

честве микроденситометра использовали сканер «Agfa Arcus II». Данные по интенсивности рассеяния рассчитывали с помощью пакета программ, написанных Т. Страндом [7]. Таблицы амплитуд и фаз рассеяния взяты из работы [8]. Молекулярные составляющие рассеяния, полученные проведением линии фона на экспериментальных кривых интенсивностей, приведены на рис. 2.

Структурный анализ

Структурный анализ проводили с помощью программы KCED26 [9]. Из-за сильных корреляций между некоторыми структурными параметрами в работе были использованы следующие ограничения:

1. Все связанные расстояния C–C в бензольном кольце были приняты различными, и различия между ними фиксировались с использованием их значений из расчетов *ab initio*.

2. Все связанные расстояния C–H в бензольном кольце были приняты одинаковыми, а разница между длинами связей C–H в кольце и в альдегидной группе фиксировалась с использованием ее значения из расчетов *ab initio*.

3. Величины углов в бензольном кольце C₁C₂C₃, C₂C₃C₄ и C₃C₄C₅ уточняли с учетом их разницы, взятой из квантовохимического расчета.

4. Для величин углов CCH были приняты расчетные значения.

5. Угол CCB_r вычисляли как угол между продолжением биссектрисы угла C₃C₄C₅ и связью C₄C₅.

Внутреннее вращение альдегидной группы относительно бензольного кольца описывали как движение

большой амплитуды, при этом потенциал задавали в параметрической форме в виде:

$$V(\phi) = 0.5 V_2 (1 - \cos 2\phi),$$

где ϕ – угол внутреннего вращения ($C_2C_1C_{12}O_{13}$), V_2 – значение барьера внутреннего вращения.

Результаты и обсуждение

С учетом вышеуказанных ограничений одновременно уточняли восемь геометрических параметров (длины связей: C_1-C_2 , C_1-C_{12} , $C_{12}-O_{13}$, C_4-Br_9 , $(C-H)_{ср}$ и валентные углы: $C_3C_4C_5$, $C_2C_1C_{12}$, $C_1C_{12}O_{13}$). Полученные величины приведены в табл. 2. Полная ошибка (указанная в скобках) включает в себя сумму удвоенного стандартного отклонения метода наименьших квадратов и масштабной ошибки (0.1%). Во всех случаях, за исключением одного ($u(C_2H_7) / r(C_{12}O_{13}) = -0.86$), значения коэффициентов корреляции не превосходили величины 0.7.

Расстояние сопло - пластинка	R-фактор, %
L, см	
50 см	4.9
25 см	7.5

Из-за невозможности определения барьера внутреннего вращения по экспериментальным данным для *para*-бромбензальдегида использовали расчетное значение (37 кДж/моль). Экспериментальные и теоретические кривые молекулярной составляющей интенсив-

ности рассеяния приведены на рис. 2. Экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения представлены на рис. 3. В табл. 3 проведено сравнение некоторых структурных параметров в ряду бром-замещенных бензолов.

Полученная длина связи C–Br в 4-бромбензальдегиде в пределах ошибки эксперимента хорошо согласуется с расчетной величиной и несколько меньше, чем в бромбензоле. Средние длины связей C–C бензольного кольца не подвержены заметным изменениям. Следует отметить, что имеется тенденция к увеличению валентного угла бензольного атома углерода, связанного с альдегидной группой в 4-бромбензальдегиде по сравнению с бензальдегидом.

Таким образом исследование трех *para*-галогенпроизводных бензальдегида (фтора, хлора и брома) показывает, что наибольший эффект влияния альдегидной группы через бензольное кольцо имеет место в *para*-фторбензальдегиде (длина связи C–F сокращается на 0.01 Å по сравнению с длиной связи во фторбензоле [1]). В молекулах 4-хлор- и 4-бромбензальдегида найденные длины связей углерод–галоген не отличаются от длин связей углерод–галоген в соответствующих галогенбензолах в пределах ошибок эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Норвежской Академии наук и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 96-03-32660а и № 96-15-97469). Авторы выражают признательность профессору университета г. Осло С. Самдалу за помощь и поддержку при проведении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Самдал С., Странд Т., Тафипольский М. А., Вилков Л. В., Попик М. В., Вольден Х. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1997. **38**. С. 297.
- Mollendal H., Gundersen S., Tafipolsky M. A., Volden H. V. // J. Mol. Struct. 1988. **444**. P. 47.
- Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 94 Program. Revision B.3. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 1995.
- Fogarasi G., Pulay P. / Vibrational Spectra and Structure. Amsterdam, 1985. **14**.
- Hedberg L., Mills I.M. // J. Mol. Spectrosc. 1993. **160**. P. 117 (Version 3.0. 1994).
- Zeil W., Haase J., Wegmann L. // Z. Instrumentenk. 1966. **74**. P. 84; Bastiansen O., Graber R., Wegmann L. // Balzers High Vacuum Report. 1969. **25**. P. 1.
- Gundersen S., Strand T.G. // J. Appl. Cryst. 1996. **29**. P. 638.
- Ross A. W., Fink M., Hildebrandt R. // International Tables for X-ray Crystallography ed. A.J.C. Wilson. Dordrecht. 1992. Vol. C. P. 245.
- Gundersen G., Samdal S., Seip H.M. // Program description, Department of Chemistry, University of Oslo, Oslo 3, Norway (August, 1980).
- Almenningen A., Brunvoll J., Popik M. V., Sokolov S. V., Vilkov L. V. and Samdal S. // J. Mol. Struct. 1985. **127**. P. 85.
- Borisenko K. B., Bock Charles W., Hargittai I. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 7426.
- Almenningen A., Brunvoll J., Popik M. V., Vilkov L. V., Samdal S. // J. Mol. Struct. 1984. **118**. P. 37.