

Н.А. Зверева, И.И. Исполитов, А.Ф. Терпугова

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФРАГМЕНТАЦИИ АЛЬДЕГИДОВ

Предлагаемый подход разделения альдегидов с помощью метода спектроскопии фотофрагментов основан на различной зависимости скорости отрыва формильного радикала СОН для разных альдегидов от возбуждающей длины волны. Для установления этой зависимости были выполнены расчеты нижних возбужденных электронных состояний ацетальдегида и бензальдегида, а также была рассчитана колебательная структура этих молекул. Полученные данные использовались для расчета скорости диссоциации.

Альдегиды имеют важное значение в атмосферных фотохимических процессах. Так, даже в загрязненной атмосфере формальдегид НСОН является промежуточным продуктом цепочки реакций, ведущих к окислению метана СН<sub>4</sub> до СО [1]. В загрязненной атмосфере промышленных районов альдегиды являются продуктами, через которые идет фотохимическое преобразование исходных веществ к СО, радикалам и соединениям, активно участвующим в процессах смогообразования [2]. Кроме того, альдегиды непосредственно выбрасываются в атмосферу многими промышленными предприятиями. Поэтому измерение альдегидов является важной задачей с точки зрения организации правильной стратегии контроля загрязнений в атмосфере.

В [3] сообщается об измерении формальдегида флуоресцентным методом. Однако прямое применение этого метода в загрязненной атмосфере позволит измерять концентрации лишь суммы альдегидов, так как спектры формальдегида НСОН [4] и ацетальдегида СН<sub>3</sub>СОН [5] практически полностью перекрываются.

Разделение альдегидов возможно с помощью метода спектроскопии фотофрагментов. Предлагаемый подход основан на различной зависимости скорости отрыва формильного радикала СОН для разных альдегидов от возбуждающей длины волны. Для установления этой зависимости были выполнены расчеты нижних возбужденных электронных состояний ацетальдегида СН<sub>3</sub>СОН и бензальдегида С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СОН по программам ТСХА (г. Москва), использующим метод CNDO. По программам [10] была рассчитана структура колебательных спектров этих молекул. Для ацетальдегида уже проводились расчеты колебательных спектров [11, 12], но мы хотели получить расчеты в едином приближении для обеих молекул. Наши расчеты дают более широкий спектр данных: кроме колебательных частот вычисляется распределение энергии по степеням свободы молекулы в процентах.

Полученные данные использовались для расчета скорости  $K$  фотодиссоциации по формуле [6]:

$$K(E) = \left( \prod_{i=1}^s v_i \right) / \left( \prod_{i=1}^{s-1} v'_i \right) \left( \frac{E - D_0 + E'_0}{E + E_0} \right) \cdot cM, \quad (1)$$

где  $M$  — число путей реакции;  $s$  — число колебательных степеней свободы;  $v_i, v'_i, E_0$  и  $E'_0$  — соответственно колебательные частоты и энергии нулевых колебаний для молекулы и переходного комплекса;  $D_0$  — барьер диссоциации;  $c$  — скорость света.

## 1. Расчет колебательной структуры ацетальдегида

Для расчета колебательной структуры необходимо задать геометрию молекулы. Для ацетальдегида нами были использованы данные и обозначения из [7]. На рис. 1 приведена геометрия молекулы ацетальдегида (СН<sub>3</sub>СОН).

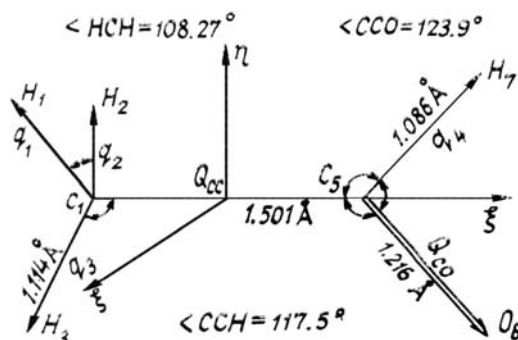


Рис. 1. Геометрия молекулы ацетальдегида

Электрооптические параметры были взяты из работы [8], данные для силовых постоянных из [9].  
 Результаты расчета и интерпретация полученного колебательного спектра частот приведены в табл. 1. Абсолютные интенсивности приводятся в табл. 2.

Таблица 1

Интерпретация колебательного спектра ацетальдегида ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ )

Симметрия	Форма	$\nu_{\text{эксп}}$ [11]	$\nu_{\text{расч}}$ [11]	$\nu_{\text{расч}}^*$	$\nu_{\text{расч}}$ [12]
$A''$	$q''_{\text{CH}_3}$ (C—H)	3013	3024	2982,94	3347
$A'$	$q^-_{\text{CH}_3}$ (C—H)	2967	2967	2980,69	3242
$A'$	$q^+_{\text{CH}_3}$ (C—H)	2917	2917	2908,49	—
$A'$	$q_{\text{ОНС}}$ (C—H)	2821 2715	2804 2736	2823,66	2822
$A'$	$Q$ (C=O)	1743	1743	1760,05	1760
$A'$	$\alpha^-_{\text{CH}_3}$ (HCH)	1441	1441	1499,48	1594
$A''$	$\alpha''_{\text{CH}_3}$ (HCH)	1410	1410	1408,19	1504
$A'$	$\beta$ (OCH)	1352	1352	1422,31	—
$A'$	$\alpha^+$ (HCH)	1123	1122	1339,99	1504
$A'$	$\beta$ (CCH)	1103	1104	1122,35	—
$A''$	$\beta''$ (CCH)	919	919	1143,82	—
$A'$	$Q$ (C—C)	867	880	936,57	1121
$A''$	$\rho_{\text{C—H}}$	509	509	903,46	1025
$A'$	$\gamma$ (CCO)	—	150	596,14	534
$A''$	$\chi_{\text{CH}_3}$	—	—	146,39	—

\* Наши расчеты.

Таблица 2

Абсолютные интенсивности  $I$  в ИК спектрах ( $A \cdot 10^8 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ )

Симметрия	Форма	$I_{\text{эксп}}$ [11]	$I$ (наши расчеты)
$A''$	$\rho_{\text{CH}}$	2,3	4,1
$A'$	$Q$ (C—C)	3,3	6,876
$A'$	$\gamma$ (CCO)	8,3	10,49
$A'$	$\beta$ (CCH)	16,3	9,9
$A''$	$\beta''$ (CCH)		20,9
$A''$	$Q$ (C=O)	73	19,2
$A'$	$\alpha^-_{\text{CH}_3}$ (HCH)		14
$A''$	$\alpha''_{\text{CH}_3}$ (HCH)	17	45
$A'$	$\beta_{\text{CH}_3}$ (OCH)		15,8
$A'$	$\alpha^+_{\text{CH}_3}$ (HCH)	10	5,52
$A''$	$q''_{\text{CH}_3}$ (C—H)		1,17
$A'$	$q^-_{\text{CH}_3}$ (C—H)	8,8	1,97
$A'$	$q^+_{\text{CH}_3}$ (C—H)		7,5
$A'$	$q_{\text{ОНС}}$ (C—H)	59	78,3

Из данных по распределению энергии по группам эквивалентных внутренних координат имеем: для нормального колебания с частотой  $\nu = 2823,66 \text{ см}^{-1}$  98,7% энергии сосредоточено на внутренней координате  $q_{\text{CH}}$  группы СОН; при нормальном колебании С—С связи с  $\nu = 936,57 \text{ см}^{-1}$  на координа-

те  $Q_{CC} - 60,4\%$  энергии; при колебании  $C = O$  связи с  $\nu = 1760,05 \text{ см}^{-1}$  на  $Q_{CC} - 29,2\%$  энергии, на  $\beta(CCH) - 33,8\%$ , а на  $\gamma(CCO) - 27,2\%$  энергии. То есть колебательная энергия в основном сосредоточена в карбонильной группе  $COH$ , что повышает вероятность ее отрыва.

## 2. Расчет колебательной структуры бензальдегида

Для геометрии бензальдегида была проведена оптимизация геометрии по программе, использующей метод MINDO/3. На рис. 2 приведена нумерация атомов бензальдегида. Результаты оптимизации геометрии приведены в табл. 3. Частоты и абсолютные интенсивности приведены в табл. 4.

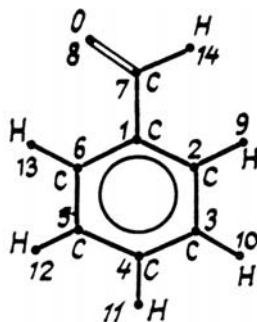


Рис. 2. Нумерация бензальдегида

Для распределения потенциальной энергии по группам эквивалентных внутренних координат имеем: для нормального колебания с частотой  $\nu = 2842,94 \text{ см}^{-1}$  98,6% энергии сосредоточено на внутренней координате  $q_{CH}$  группы  $COH$ ; для  $\nu = 1203,66 \text{ см}^{-1}$  — на  $Q(C_1C_7) - 32,6\%$  энергии; 11,3% — на  $Q(C = O)$ ; 15,1 и 10,6% — на  $\beta(CCH_k)$ , для нормального колебания с  $\nu = 1694,41 \text{ см}^{-1}$  27,6% энергии сосредоточено на  $Q(C = C)$ , 24,2% — на  $\gamma(CCO)$ , 21,2% — на  $\beta(HCO)$ . То есть основная часть колебательной энергии сосредоточена в группе  $COH$ , что способствует ее отрыву.

Таблица 3

Оптимизированная геометрия бензальдегида

Длина связи	$r^*(C_1C_7)$	$r(C_1C_2)$	$r(C_1C_6)$	$r(C=O)$	$r(CH)$
Наш расчет	1,492	1,4124	1,4124	1,1956	1,1395
Расчет [13]	1,518	1,4	1,4	1,223	1,103
Валентные углы	$HC_6C_1$	$HC_2C_1$	$C_2C_1C_7$	$C_1C_7O$	$C_1C_7H$
Наш расчет	120	120	120	128,889	111,312
Расчет [13]	119,8	119,2	119,8	123,6	114,6

\*  $r$  — длина связи.

Таблица 4

Абсолютные интенсивности и частоты в ИК спектре бензальдегида

Симметрия	Форма	$\nu$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$I(A \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \text{ моль}^{-1})$
$A'$	$\beta(CCH_k)$	1164,59	3,47
$A'$	$\beta(CCH_k)$	1026,83	4,62
	$\gamma(CCC_k)$	989,13	0,011
$A'$	$\gamma(CCC_k)$		
$A'$	$\beta(CCH_k)$	1054,82	2,96
	$\gamma(CCC_k)$		

Симметрия	Форма	$\nu$ (см <sup>-1</sup> )	$I$ (A·10 <sup>8</sup> см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup> )
A'	$\beta$ (CCH <sub>к</sub> ) Q(C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> )	1023,66	1,18
A'	$\beta$ (CCH <sub>к</sub> )	1139,39	0,024
A'	$\beta$ (CCH <sub>к</sub> )	1285,92	0,0036
A'	Q(CC <sub>к</sub> ) $\beta$ (CCH <sub>к</sub> )	1323,81	0,299
A'	Q(CC <sub>к</sub> ) $\beta$ (CCH <sub>к</sub> )	849,89	5,17
A'	$\beta$ (CCH <sub>к</sub> ) $\gamma$ (CCC <sub>к</sub> )	1420,99	7,09
A'	$\beta$ (CCH <sub>к</sub> ) $\beta$ (HCO) Q(CO)	1441,77	53,37
A'	$\beta$ (CCH <sub>к</sub> ) $\gamma$ (CCC <sub>к</sub> ) $\beta$ (HCO)	1497,57	6,39
A'	$\beta$ (CCH <sub>к</sub> ) $\gamma$ (CCC <sub>к</sub> )	632,69	0,622
A'	$\beta$ CCH <sub>к</sub> * $\gamma$ (CCC <sub>к</sub> )	695,69	2,64
A'	$\gamma$ (CCC <sub>к</sub> )	391,56	0,1724
A'	Q(CC <sub>к</sub> ) $\beta$ (CCH <sub>к</sub> ) $\gamma$ (CCC <sub>к</sub> )	1618,51	1,78
A'	Q(CC <sub>к</sub> ) $\beta$ (CCH <sub>к</sub> ) $\gamma$ (CCC <sub>к</sub> )	1602,54	1,396
A'	$\beta$ (CCH <sub>к</sub> ) $\gamma$ (CCC <sub>к</sub> )	79,86	1,446
A'	Q(C=O) $\gamma$ (CCO) $\beta$ (HCO)	1694,41	2,598
A'	$q$ (CH <sub>к</sub> )	3060,75	7,8
A'	$q$ (CH <sub>к</sub> )	3057,12	0,0005
A'	$q$ (CH <sub>к</sub> )	3056,64	0,024
A'	$q$ (CH <sub>к</sub> )	3070,63	2,2019
A'	$q$ (CH-COH)	2842,94	68,29
A''	$\chi_{кк}$	94,95	0,0016
A''	$\chi_{кк}$	65,28	0,0398
A''	$\chi_{кк}$	21,12	0,016
A''	$\chi_{кк}$	173,80	0,027
A''	$\chi_{кк}$	256,40	6,21
A''	$\chi_{кк}$	522,91	11,45
A''	$\chi_{кк}$	573,88	0,1244
A''	$\chi_{кк}$	641,42	1,954

Симметрия	Форма	$\nu$ (см <sup>-1</sup> )	$I(A \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \text{ моль}^{-1})$
A''	$\chi_{\text{к}}$	718,11	0,13
A''	$\chi_{\text{к}}$	783,68	0,197
A''	$\chi_{\text{к}}$	548,08	24,41
A''	$\rho_{\text{СН}}(\text{СОН})$	1096,41	0,986

\* Буква «к» обозначает бензольное кольцо.

### 3. Расчет энергии (E) электронных, синглетных (S) и триплетных (T) состояний ацетальдегида и бензальдегида

#### Ацетальдегид

Состояние	E теор. (эВ)	E эксп. (эВ) [14]
S <sub>1</sub> (n → π*)	3,778	4,140
S <sub>2</sub> (n → π*)	7,623	6,875
S <sub>3</sub> (π → π*)	7,825	7,750
T <sub>1</sub> (n → π*)	3,777	3,713
T <sub>2</sub> (π → π*)	5,049	—
T <sub>3</sub> (π → π*)	7,622	—

#### Бензальдегид

Состояние	E теор. (эВ)	E эксп. (эВ) [14]
S <sub>1</sub> (n → π*)	4,231	3,800
S <sub>2</sub> (π → π*)	4,760	4,460
S <sub>3</sub> (π → π*)	5,053	5,175
T <sub>1</sub> (π → π*)	3,267	—
T <sub>2</sub> (π → π*)	4,179	—

### 4. Расчет скорости фотодиссоциации

Данные по колебательным и электронным спектрам использовались для расчета K(E) по формуле (1).

#### Ацетальдегид

$M = 1$ ;  $\nu = 936,57 \text{ см}^{-1}$  (разрыв связи C—C);  $E(S_1) = 3,8 \text{ эВ}$  (328 нм);  $E_0 = 1,49 \text{ эВ}$ ;  $E_0 = 1,43 \text{ эВ}$ ;  $D_0 = 3,2 \text{ эВ}$  (389 нм);  $K = 2,8 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ;  $S = 15$ ;  $K(E) = 2,8 \cdot 10^{13} \left( \frac{E - 1,77}{E + 1,49} \right)^{14}$

E = 3,5°(эВ)	K = 1 · 10 <sup>7</sup> (с <sup>-1</sup> )	lgK = 7,00
E = 3,68	K = 2,48 · 10 <sup>7</sup>	lgK = 7,39
E = 3,800	K = 4,9 · 10 <sup>7</sup>	lgK = 7,69
E = 4,020	K = 1 · 10 <sup>8</sup>	lgK = 8,00
E = 4,130	K = 1,5 · 10 <sup>8</sup>	lgK = 8,18
E = 5,0	K = 1,69 · 10 <sup>9</sup>	lgK = 9,22
E = 7,622	K = 5,69 · 10 <sup>10</sup>	lgK = 10,76
E = 7,825	K = 6,7 · 10 <sup>10</sup>	lgK = 10,83

#### Бензальдегид

$M = 1$ ;  $\nu = 1203,66 \text{ см}^{-1}$ ;  $E(S_1) = 4,231 \text{ эВ}$  (294 нм);  $E_0 = 2,7 \text{ эВ}$ ;  $D_0 = 3,8 \text{ эВ}$ ;  $S = 36$ ;  $K = 3,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ;  $S = 15$ ;  $K(E) = 3,6 \cdot 10^{13} \left( \frac{E - 1,1}{E + 2,77} \right)^{35}$

E = 3,267°(эВ)	K = 1,3 · 10 <sup>-2</sup> (с <sup>-1</sup> )	lgK = -189
E = 3,500	K = 9,1 · 10 <sup>-2</sup>	lgK = -1,04
E = 4,180	K = 1,5 · 10	lgK = 1,18
E = 4,231	K = 2,12 · 10	lgK = 1,326
E = 4,760	K = 3,9 · 10 <sup>2</sup>	lgK = 2,59
E = 5,000	K = 1,2 · 10 <sup>3</sup>	lgK = 3,08

Для бензальдегида скорость отрыва оказалась пренебрежимо мала во всей интересующей нас области возбуждения 250–350 нм. Аналогичные расчеты (рис. 3) были проведены для формальдегида с использованием данных из [15]. Из анализа кривых следует, что при возбуждении смеси двух альдегидов излучением с длиной волны порядка или короче  $\lambda \leq 308$  нм ( $E \geq 4,02$  эВ) скорость отрыва СОН от формальдегида примерно в 100 раз превосходит соответствующую скорость ацетальдегида. Совершенно иная картина происходит при возбуждении, например, длиной волны  $\lambda = 347$  нм ( $E = 3,57$  эВ). Здесь отрыв радикала СОН ацетальдегида продолжает идти с высокой скоростью, в то время как для формальдегида такой процесс отсутствует.

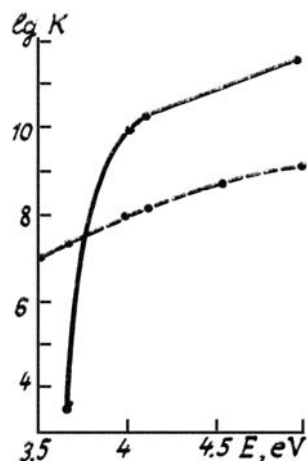


Рис. 3. Зависимость скорости фотоотрыва формильного радикала СОН от энергии возбуждения для ацетальдегида (штриховая черта) и для формальдегида (сплошная)

Последующее детектирование радикала СОН может быть выполнено методом индуцированной флуоресценции [16, 17]. Так, в работе [17] радикал СОН возбуждался излучением лазера на красителе  $\lambda = 614,48$  нм, совпадающим с переходом  $XA^1(00^0)A^2A''(09^0)$ , а сигналы флуоресценции наблюдались при  $\lambda = 658,2; 708; 722,4; 764; 781,4$  нм.

1. Graedel T. E. //Reactend and Process. Berlin e. a. 1980. P. 107.
2. Calvert J. G. //Chem. Unpolluted and Polluted Troposphere Proc. NATO Adv. Study Inst. Is band of Corfy, Sep. 28–Oct. 10. 1981. Dodrecht. E. a. 1982. P. 425.
3. Becher K. H., Schurath U., Jatarczy T. //Appl. Opt. 1975. V. 14. P. 310.
4. Aoki T. //J. Chem. Phys. 1975. V. 59. № 3. P. 1543.
5. Hubbard L. M., Vocian J. F., Birge R. R. //J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 12. P. 3313/
6. Летохов В. С. //Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М.: Наука, 1983. 408 с.
7. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. //Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. С. 430–432.
8. Вахлюева В. И. и др. //Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 25. Вып. 3. С. 433.
9. Грибов Л. А., Дементьев В. А. //Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. М., 1979. 93 с.
10. Грибов Л. А., Дементьев В. А. //Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., 1979. 93 с.
11. Свердлов Л. М. //Ученые записки СГУ. 1954. Т. 40. С. 135.
12. James S., Grihton, Stephan Bell //J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112. P. 285–303.
13. Fed Schaefer. Timothy A., Wildman and Rudy Sebatian //J. Mol. Structure. 1982. V. 89. P. 93–101 THE OSCEAM.
14. Свердлов О. В. //Электронные спектры в органических соединениях. Л.: Химия, 1985. С. 98.
15. John D., Goddard and Henry F. Schaefer. //J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 5117–5134.
16. König R., Lademan J. //Chem. Phys. Lett. 1983. V. 94. P. 152.
17. Stone B. M., Nolle M., Lee E. K. C. //Chem. Phys. Lett. V. 118. P. 83.

Томский государственный университет  
им. В.В. Куйбышева

Поступила в редакцию  
15 августа 1990 г.

N. A. Zvereva, I. I. Ippolitov, A. F. Terpugova. **Theoretical Investigation of the Aldehydes Photofragmentation.**

The proposed approach is based on the different dependences of COH-radical photodissociation rates for various aldehydes on exciting wavelength. In order to find the dependences, calculations of low excited electron states of acetaldehyde and benzaldehyde, and vibration structure of these molecules were calculated. Thus obtained data were used for calculation of dissociation rates.