

УДК 539.196:535.33

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА АМИНОВ И АЗИРИНОВ

И. В. РЫБАЛЬЧЕНКО

(Кафедра физики)

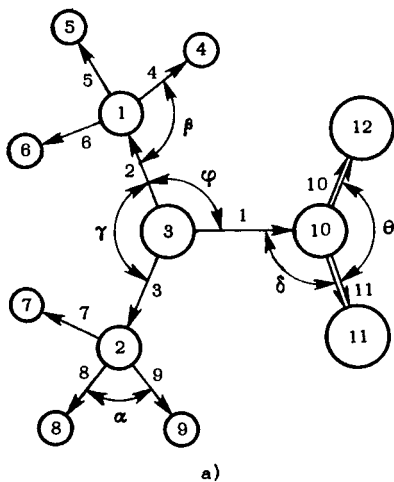
В работе приведены результаты квантово-химических расчетов молекулярных параметров для диметилнитрамина, метилдифторамина и метилэтилтриазирина, которые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными и могут быть использованы при заполнении банка данных, необходимых для вычисления колебательных спектров химических соединений.

Существующая теория колебательных спектров многоатомных молекул [1] и наличие сервисных программ [3] для соответствующих расчетов с помощью ЭВМ позволяют проводить детальный теоретический анализ колебаний молекул. В этой связи при решении проблемы идентификации химических соединений методами ИК-спектроскопии важное значение будут иметь создание и постоянное расширение банка данных по молекулярным параметрам, описывающим механику и электрооптику колебаний наиболее распространенных атомных группировок.

Настоящая работа является продолжением исследований, связанных с получением единого набора молекулярных параметров для класса азотсодержащих соединений [4,

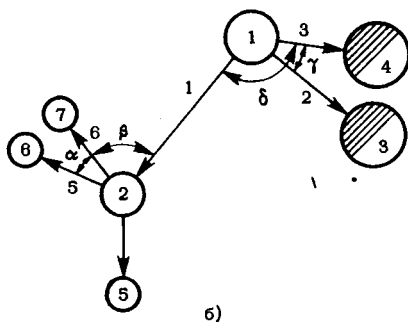
5, 7]. С этой целью при использовании метода MINDO/3 были проведены расчеты геометрических и силовых параметров для таких структур, как диметилнитрамин (ДМНА), метилдифторамин (МДФА) и метилэтилтриазири (МЭТА). Расчеты выполнены по программам [9]. Пространственное строение соединений и их колебательные координаты даны на рисунке.

Молекула ДМНА была выбрана для исследования группировки $>NNO_2$ (рисунок, а). Для процесса оптимизации геометрии молекулы ДМНА использовали экспериментальные данные, приведенные в работе [2]. Сравнение результатов расчета геометрических параметров с экспериментальными данными (табл. 1) свидетельствует об их хо-



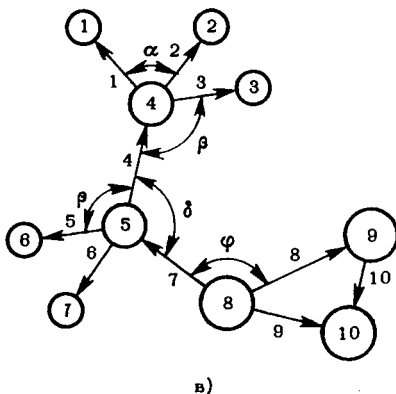
- атом азота
- атом фтора
- атом кислорода
- атом углерода
- атом водорода

Пространственная структура, нумерация атомов и колебательные координаты молекул ДМНА, МДФА и МЭТА.



рошем соответствии. Так, в интересующей нас группировке $\rightarrow\text{NNO}_2$ различия в длинах связей составляют $0,02 \text{ \AA}$, а углы практически не различаются. Полученная точность дает возможность воспользоваться результатами расчета геометрии для вычисления параметров потенциальной функции и построения колебательных спектров исследуемых систем.

Процесс вычисления спектральных характеристик молекул предполагает знание силовых постоянных (коэффициентов в разложении потенциальной функции по естественным координатам в точке, соответствующей минимуму энергии). Вид потенциала определяется исходя из физических и практических соображений.



Для того чтобы исключить линейную зависимость между естественными координатами в плоском фрагменте, можно в систему координат включить не 3 угла, а только 2, или не вводить в потенциальную функцию параметр взаимодействия угловых координат [9], поэтому при расчете силовых постоянных ДМНА параметры взаимодействия углов CNC и CNH и углов NNO и ONO в

Таблица 1

Результаты оптимизации геометрических параметров молекул ДМНА, МДФА и МЭТА*

ДМНА			МДФА			МЭТА		
Естественная координата	Экспериментальные данные [9]	Расчет (оптимизированная геометрия)	Естественная координата	Экспериментальные данные [9]	Расчет (оптимизированная геометрия)	Естественная координата	Модельная геометрия	Оптимизированная геометрия
Q ₁ N—N	1,382	1,322	Q ₁ N—C	1,449	1,403	q ₁ C—H	1,086	1,115
Q ₂ C—N	1,460	1,456	Q ₂ N—F	1,413	1,389	Q ₄ C—C	1,55	1,52
q ₄ C—H	1,086	1,114	q ₄ C—H	1,086	1,118	q ₅ C—H	1,080	1,166
q ₅ C—H	1,086	1,116	q ₅ C—H	1,086	1,108	Q ₇ C—N	1,382	1,45
Q ₁₀ N=O	1,223	1,244	γ _{1,2} C—N—F	101	101,76	Q ₈ N—N	1,300	1,400
γ _{2,3} C—N—C	127,6	114,64	δ _{2,3} F—N—F	104,6	111,04	Q ₁₀ N—N	1,300	1,188
γ _{1,2} C—N—N	116,2	122,68	β _{1,4} N—C—H	109,47	114,09	α _{1,2} H—C—H	109,48	109,7
δ _{1,10} N—N—O	114,8	115,01	β _{1,5} N—C—H	109,47	111,18	α _{1,3} H—C—H	109,48	100,92
θ _{10,11} O—N—O	130,4	129,98	α _{4,5} H—C—H	109,47	105,78	α _{2,3} H—C—H	109,48	105,73
β _{2,4} N—C—H	109,47	118,4	α _{5,6} H—C—H	109,47	108,44	β _{1,4} C—C—H	109,48	113,55
β _{2,5} N—C—H	109,47	111,93				β _{2,4} C—C—H	109,48	111,97
α _{5,6} H—C—H	109,47	106,36				β _{5,4} C—C—H	109,48	104,13
α _{4,5} H—C—H	109,47	103,54				β _{5,7} N—C—H	109,48	118,45
						β _{6,7} N—C—H	109,48	105,14

* Длины связей приведены в Å, углы — в градусах.

потенциальную функцию не вводили.

Программа, по которой проводили квантово-химические расчеты [9], дает возможность вычислять не все параметры общего модельного потенциала, а лишь часть из них, исходя из того, что остальные известны. В нашем случае для ДМНА фиксировали координаты, связанные с группировками —N(CH₃)₂. Для систем, содержащих данные фрагменты, ранее были проведены специальные расчеты силовых постоянных для класса аминов. Воспользовавшись свойством переносимости силовых постоянных для соединений со сходными группировками атомов [3], мы определяли не все параметры силового поля молекулы, а только те, которые относятся к группе >NNO₂.

Полное силовое поле молекулы получается комбинированием силовых полей фрагмента (CH₃)₂ и рассчитанного в данной работе поля

для группы >NNO₂. В табл. 2 приведены значения вычисленных силовых постоянных. При их расчете потенциальная поверхность аппроксимировалась как квадратичной функцией, так и функцией, дополненной членами 3-го и 4-го порядков для растяжения длин связей и деформации углов для различных областей изменения геометрических характеристик.

Анализ точности вычислений параметров потенциальной поверхности давал возможность выбрать наиболее оптимальные результаты. Наилучший с точки зрения среднеквадратичного отклонения результат был получен при аппроксимации поверхности потенциальной энергии полиномом, содержащим не только члены 2-го, но и 3-го порядка для координат растяжения связей. Аппроксимация поверхности проводилась по точкам, число которых в 4—5 раз превышало число неизвестных. При вычислении силовых

Квадратно-химический расчет параметров силового поля ДМНА, МДФА и МЭТА (К·10⁶, см⁻²)

Параметр	ДМНА				МДФА				МЭТА					
	Квадратный расчет	I	II	Параметр	Квадратный расчет	I	II	Параметр	Квадратный расчет	I	II	Параметр	Квадратный расчет	I ₂
K _{AN}	10,18±0,85	7,63	7,73	K _{CN}	10,31±0,41	7,43		K _{CN}	8,60±0,71	7,27		K _{CN}	8,60±0,71	7,27
K _{NN-NC}	1,16±0,42	1,16	1,16	K _{CN-CF}	0,408±0,17	0,408		K _{CN-CN}	0,58±0,25	0,58		K _{CN-CN}	0,58±0,25	0,58
K _{NN-NO}	2,01±0,64	2,01	1,5	K _{CN-CNF}	-0,22±0,07	-0,22		K _{CN-CNN}	0,54±0,11	0,54		K _{CN-CNN}	0,54±0,11	0,54
K _{NN-CNN}	1,13±0,38	1,13	0,6	K _{NP}	7,00±0,34	6,00	7,00	K _{NN}	6,700±0,67	5,69		K _{NN}	6,700±0,67	5,69
K _{CN}	9,33±0,63	7,46	7,9	K _{NP-NP}	-0,13±0,08	-0,13		K _{NN-NN}	0,99±0,28	0,99		K _{NN-NN}	0,99±0,28	0,99
K _{ON-CN}	0,048±0,50	0,048	0,6	K _{NP-CNF}	0,36±0,10	0,36		K _{NN-N=NN}	2,09±0,37	2,09		K _{NN-N=NN}	2,09±0,37	2,09
K _{ON-CNC}	0,03±0,04	-0,03	0,25	K _{NP-FNP}	0,069±0,081	0,069		K _{NN-CNN}	0,70±0,11	0,70		K _{NN-CNN}	0,70±0,11	0,70
K _{NO}	20,94±1,09	14,65	14,2	K _{CNP}	0,643±0,03	0,77	1,1	K _{NN=N}	22,09±0,65	16,5		K _{NN=N}	22,09±0,65	16,5
K _{NO-NO}	2,76±0,87	2,76	1,9	K _{CNP-CNF}	-0,13±0,09	-0,13		K _{CNN}	1,43±0,10	1,7		K _{CNN}	1,43±0,10	1,7
K _{NO-NNO}	0,40±0,62	0,4	0,6	K _{CNP-FNP}	0,077±0,05	0,077		K _{CNN-CNN}	-0,29±0,8	-0,29		K _{CNN-CNN}	-0,29±0,8	-0,29
K _{NO-ONO}	1,11±0,58	1,11	1,11	K _{NP}	1,16±0,04	1,38	2,17							
K _{CNC}	1,049±0,19	1,26	1,9											
K _{CNN}	2,21±0,28	2,65	2,65											
K _{CNN-CNN}	0,743±0,15	0,74	0,74											
K _{CNN-NNO}	-0,34±0,07	-0,34	-0,34											
K _{NNO}	1,68±0,22	2,01	2,01											
K _{NNO-NNO}	1,45±0,15	1,45	1,45											
K _{ONO}	1,47±0,25	1,75	1,75											

Примечание. Словные постоянные для метилной и этильной группировок подбирали из работы [4]; I — силовые постоянные с учетом масштабирующих множителей, II — уточненный вариант.

постоянных использовали прием разделения деформаций на чисто деформационные и чисто валентные, что позволило сократить число одновременно вычисляемых параметров и увеличить точность расчета. Корректировка рассчитанных силовых параметров осуществлялась с помощью следующих масштабирующих множителей [9]: для силовых постоянных растяжения связей — 0,7—0,85, для силовых постоянных валентных углов — 1,2 (кроме углов НСН), для углов НСН — 1.

Для вычисленных и скорректированных наборов силовых постоянных решали прямую спектральную задачу: вычисляли частоты, формы нормальных колебаний, смещения атомов из положения равновесия. Проводили уточнение рассчитанных частот нормальных колебаний и силовых параметров. Полученные силовые коэффициенты для нитрогруппы хорошо согласуются с данными Е. М. Попова и др. [6].

Набор молекулярных параметров для группировки $-\text{NF}_2$ в структурах типа $\text{R}_3\text{C}-\text{NF}_2$ был получен в результате исследования нормальных колебаний молекулы МДФА (рисунок, б). Силовые поля для молекулярных систем, включающих в себя такие группы атомов, как $-\text{NF}_2$, изучены слабо. Набор параметров для этих систем практически отсутствует, что обусловило необходимость вычисления параметров потенциальной функции для такого рода соединений.

Был проведен квантово-химический расчет параметров потенциальной функции для МДФА. В качестве исходной выбрана геометрия, описанная в работе [2]. Результаты оптимизации геометрии молекулы МДФА представлены в табл. 1. Получено достаточное соответствие между расчетом и экспериментом. Если сравнивать данные по оптими-

зации геометрии ДМНА и МДФА, можно видеть сходство геометрических параметров группировок, близких по абсолютной величине. Так, рассчитанные углы НСН для ДМНА равны 118,4 и 111,9°, для МДФА — 114,09 и 111,2°; углы НСН для ДМНА равны 103,54 и 106,36°, для МДФА — 105,78 и 108,44°.

Рассчитанные геометрические параметры были достаточно близки к исходной геометрии. Их использовали при вычислении параметров потенциальной функции молекулы МДФА. Условия, при которых проводились вычисления силовых постоянных и выбор соответствующих параметров, подробно описаны выше при рассмотрении молекулы ДМНА. Силовые постоянные для молекулы МДФА рассчитывали применительно ко всей структуре, без фиксации $-\text{CH}_3$ группировки, поскольку данную модель нельзя рассматривать как состоящую из отдельных аддитивных группировок. Вычисленные параметры потенциальной функции, представлены в табл. 2. Так как $-\text{CH}_3$ группу не фиксировали и для нее вычисляли диагональные элементы, эти параметры можно сопоставить с ранее вычисленными [4, 5]. Так, $K_{\text{CH}} = 7,67 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, $K_{\text{НСН}} = 0,64 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$ для МДФА и $K_{\text{CH}} = 7,77 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, $K_{\text{НСН}} = 0,64 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$ — из работ [4, 5]. Хорошее соответствие силовых постоянных тоже может быть критерием правильности проведенного расчета.

Параметры силового поля, полученные при проведении квантового расчета, служили нулевым приближением для решения прямой колебательной задачи. На рисунке (б) дана конфигурация молекулы МДФА, использованная при расчете [2]. Поскольку мы, к сожалению, не располагаем спектром этого соединения, силовые постоянные

нулевого приближения несколько корректировали при сопоставлении расчетного спектра молекулы МДФА с интерпретированным спектром трифторамина [8]. Уточненный вариант силовых параметров приведен в табл. 2.

Расчет параметров потенциальной функции МДФА практически является оригинальным, в банке данных параметры для группировки —NF_2 отсутствуют, поэтому сопоставление расчетных данных с аналогичными параметрами силовых полей других молекул пока невозможно.

При изучении структурной группировки кольца (—N_3) в качестве модели было выбрано соединение МЭТА (рисунок, в). Геометрические и силовые параметры для данной структуры получены при квантовом расчете. В качестве нулевого приближения для процесса оптимизации исходная геометрия задавалась на основе соединений, содержащих сходные фрагменты. Поскольку молекула не обладает симметрией, все геометрические параметры эквивалентных координат, полученные при оптимизации, несколько отличаются друг от друга. Но эти различия (1° для углов и тысячные доли ангстрема для длин связей) несущественны и легко устранимы. Полученная точность вполне достаточна для последующих расчетов силовых постоянных и колебательного спектра молекулы (табл. 1.).

Расчитанный набор силовых постоянных для изучаемой группировки приведен в табл. 2. При вычислении искоемых силовых постоянных использовали прием фиксации части координат. Так, группировку $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$, геометрические и силовые параметры которой известны [4], фиксировали, т. е. соответствующие нормальные координаты не рассматривали и расчет

проводили только для фрагмента —N_3 . В расчете аппроксимацию осуществляли как квадратичной функцией, так и функцией, дополненной членами 3-го и 4-го порядков для координат изменения длин связей и углов. Наиболее удовлетворительный результат получен при использовании функции с членами 3-го порядка для координат изменения связей и углов, масштабирующие множители для связей $\text{—}0,75\text{—}0,85$, для углов (кроме HCH) $\text{—}1,2$.

Полученные при расчете геометрические и силовые параметры молекулы МЭТА использовали при решении прямой задачи. На основании данных о частотах, формах, смещениях атомов из положения равновесия были проведены интерпретация спектра МЭТА и сопоставление спектральных особенностей структуры со спектрами молекул, содержащих сходные элементы (диазирин, метилэтилкетон и др.).

В целом анализ результатов квантово-химического расчета (MINDO/3) позволяет заключить, что вычисленные наборы молекулярных параметров в качестве нулевого приближения могут быть использованы для расчета нормальных колебаний структур типа $\text{R}_2\text{N—NO}_2$, RNF_2 и R—N_3 и в качестве структурной единицы при заполнении банка данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. — М.: Наука, 1972.
2. Вилков Л. В., Мажуроков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. — Л.: Химия, 1978.
3. Грибов Л. А., Деметьев В. А. Методы и алгоритмы вычисления в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981.
4. Мерзляк Т. Т., Рыбальченко И. В., Гри-

бов Л. А. Квантово-химический расчет силовых полей молекул ряда альдегидов и кетонов в системе зависимых координат. — Журн. прикл. спектр., 1987, т. 47, № 1, с. 89—96. — 5. Мерзляк Т. Т., Рыбальченко И. В., Грибов Л. А. Расчет частот колебаний многоатомных молекул методом комбинированного поля. — Изв. ТСХА, 1987, вып. 3, с. 181—184. — 6. Попов Е. М., Желтова Р. И., Коган Т. А. Колебательные спектры и силовые поля метиламина, диметиламина, триметиламина, — Журн. структ. химии, 1969, т. 10, с. 1119—1122. — 7.

Рыбальченко И. В. Устойчивая характеристичность ряда азотсодержащих соединений. — Изв. ТСХА, 1989, вып. 4, с. 170—179. — 8. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнев Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. — 9. Шадохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Программа для квантово-химического расчета параметров потенциальной поверхности многоатомных молекул. — М., 1985. Деп. в ВИНТИ, 20.05.85, № 3747.

Статья поступила 19 декабря 1989 г.

SUMMARY

Quantum-chemical calculations of molecular parameters for dimethylnitramine, methyl difluorinamine and methylethyltriairine have been performed. The data obtained are in good agreement with experimental data and can be used for filling the data storage which is needed for calculating the vibration spectra of chemical compounds.