

## ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ ДИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

С. А. СТЕПАНЯН, Л. Г. ПЕЩАНСКАЯ

(Кафедра физики)

Проведено отнесение характеристических полос поглощения в ИК-спектрах динитросоединений — производных динитроэтана и диметилдинитрометана. Выполнен расчет геометрии молекул этих соединений по методу MINDO/3, в результате установлены закономерности влияния нитрогрупп на углеродный скелет молекул. В итоге были определены силовые постоянные и частоты колебаний изучаемых молекул.

Бурное развитие и совершенствование электронно-вычислительной техники сделали возможным проведение квантово-химических расчетов силовых постоянных. Недавно была разработана методика, позволяющая решать задачу поиска параметров потенциальной поверхности молекулы в системе зависимых естественных координат [7—9]. Преимуществами методики являются удобство описания симметрии молекул, возможность вычисления части (а не всех) параметров модельного потенциала с учетом свойства переносимости параметров потенциальной функции, что невозможно при расчете в независимых координатах.

Эта программа расчета силовых постоянных была успешно применена при изучении строения молекул ряда кетонов и альдегидов [4, 5]. Задача нахождения силовых постоянных нами была решена применительно к динитросоединениям.

Следует отметить, что динитросоединения представляют собой химически неустойчивые вещества, поэтому отыскание экспериментальных данных для них оказалось весьма затруднительно. Нами был найден ИК-спектр 1,1-динитроэтана и впоследствии рассчитаны силовые постоянные квантовым методом [6]. Результаты квантового расчета послужили исходной моделью силового поля, которое затем уточнялось при сопоставлении рассчитанных частот с экспериментальным спектром.

Поскольку точных сведений о структуре динитроэтана в литературе не обнаружено, проводился расчет геометрии указанной молекулы методом MINDO/3. В качестве исходной геометрии выбраны параметры, приведенные в [1] для нитросоединений. В табл. 1 сопоставлены исходные данные и полученные в результате квантового расчета. Расхождение квантово-химических параметров с исходными не превышает точности расчета. Заметим, что оптимизация геометрии проводилась дважды — для цис- и транс-конформации, в последнем случае по отношению к  $\text{NO}_2$  группам. Кроме того, квантово-химический расчет геометрии проводили и для молекулы динитродиметилэтана. Для сохранения симметрии молекул и уменьшения числа рассчитываемых параметров нитрогруппы располагали в

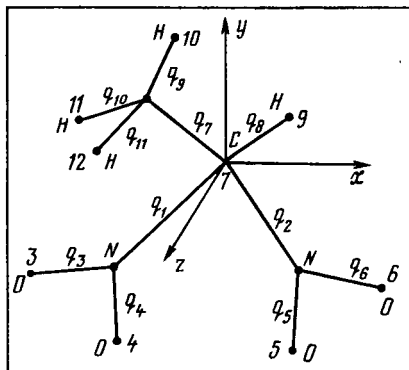
Геометрические параметры динитросоединений, полученные из квантового расчета

| Параметр                         | CH <sub>3</sub> -CH(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |        | (CH <sub>3</sub> )-C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | Исходные данные         |
|----------------------------------|--|--------|---|-------------------------|
|                                  | цис  | транс  |   |                         |
| N—O                              | 1,236  | 1,234  | 1,234   | 1,224 (4)               |
|                                  | 1,200  | 1,200  | 1,229   | 1,506                   |
| C—N                              | 1,510  | 1,506  | 1,53  | 1,506 (12)              |
| C—C                              | 1,55   | 1,56   | 1,59  | 1,54                    |
| C <sub>ц</sub> —H                | 1,14   | 1,138  | —   | 1,088                   |
|                                  | 1,092  | 1,133  | 1,103   | 1,088                   |
| C <sub>м</sub> —H                | 1,115  | 1,098  | 1,104   |                         |
|                                  | 1,115  | 1,098  | 1,104   |                         |
| <ONO                             | 127,5  | 126,44 | 125,37  | 127,0                   |
|                                  | 113,09   | 113,58 | 115,88  | 116,5°                  |
| <CNO                             | 119,38   | 119,96 | 118,75  |                         |
| <NCN                             | 117,7  | 117,7  | 118,05  | 109,2 <sup>6</sup> (20) |
| <NCH                             | 104,4  | 105,15 | —   | 109,47°                 |
| <C <sub>ц</sub> C <sub>ц</sub> H | 108,67   | 108,32 | —   | 109,47°                 |
|                                  | 115,68   | 114,14 | 111,53  |                         |
| <C <sub>ц</sub> C <sub>м</sub> H | 116,46   | 115,56 | 113,76  | 109,47°                 |
|                                  | 116,46   | 115,56 | 113,76  |                         |
|                                  | 102,7  | 104,93 | 106,47  | 109,47°                 |
| <HC <sub>м</sub> H               | 102,7  | 104,93 | 106,47  |                         |
|                                  | 100,5  | 100,11 | 104,18  |                         |
| <NCC                             | 110,5  | 110    | 106,64  | 109,47°                 |
| <CC <sub>ц</sub> C               | —  | —      | 112,38  | 109,47°                 |

Примечание. Длины связей приведены в ангстремах, а углы — в градусах. C<sub>ц</sub> — углерод центральный; C<sub>м</sub> — углерод метильной группы.

плоскости ребра тетраэдра; 1 из C—H связей (или 2 в случае динитродиметилметана) также помещали в одной плоскости с C—C связью. Углы при центральном атоме углерода и в метильных группах/первоначально принимали равными тетраэдрическим. В процессе расчета были выявлены некоторые закономерности. Электростатическое отталкивание NO<sub>2</sub>-групп обуславливает увеличение угла NCN до 118°. Внутренние углы нитрогрупп довольно стабильны и близки к исходным. Если водород при центральном атоме углерода отсутствует, то деформация тетраэдрических углов уменьшается. Поскольку транс-конформация энергетически более выгодна, чем цис-конформация, в основу расчета силовых постоянных были положены геометрические параметры первой. Рассчитанные значения углов и длин связей для нее гораздо лучше совпадают с первоначально взятыми данными. Отклонения практически всех параметров от исходных не превышают точности расчета и составляют  $\pm 0,1\text{Å}$  для связей и  $\pm 5^\circ$  для углов. Это дало нам основание использовать значения длин связей и величин углов без изменений в ряду молекул при замене одного из радикалов в целях выяснения характеристикности колебаний нитрогруппы и нахождения частотных интервалов для данной группы атомов. В качестве радикалов к основной молекуле присоединяли аминную группу NH<sub>2</sub> или бензольное кольцо.

Таким образом, были рассчитаны ИК-спектры 3 соединений — производных динитроэтана — и 3 — производных динитроди-



Система естественных координат динитроэтана.

метилметана. Рассмотрена характеристичность по частоте, форме, распределению энергии по степеням свободы, смещениям атомов.

Как отмечалось выше, модельным соединением служил динитроэтан. На рисунке дана система естественных координат, использованная при расчете силовых постоянных и частот колебаний спектров. В качестве нулевого приближения силового поля  $U_0$  использовали силовые константы, приведенные в [2] для нитрогруппы, для метильных групп — параметры из [3]. Так как матрица  $U_0$  должна быть диагональной и приближенной, этих данных оказалось достаточно. Расчет силовых постоянных велся по частям, т. е. отдельно силовые постоянные связей и взаимодействий между ними, углов и взаимодействий между ними, взаимодействия связи и углов. Такое дробление параметров вызвано большим количеством рассчитываемых констант. Частичное решение квантово-химической задачи позволяет сократить время машинного счета и получить более точные результаты. Для нахождения устойчивого решения число точек на потенциальной поверхности, в которых проводили расчет силовых постоянных, брали равным 5-кратному значению числа рассчитываемых параметров (оптимальный вариант). При расчете учитывали 3-и и 4-е члены в разложении потенциальной функции. Как правило, силовые постоянные для связей получали с учетом только 3-х членов разложения, а для углов — и 4-х. В табл. 2 представлены результаты этого расчета. Последние были использованы в качестве нулевого приближения при решении прямой спектральной задачи. Во 2-й колонке таблицы даны те же силовые постоянные, что и в 1-й, но умноженные на масштабирующие коэффициенты. Они равны 0,75 для силовых постоянных связей и 1,2 для силовых постоянных углов. В 3-й колонке приведены силовые постоянные, позволяющие получить окончательное решение прямой задачи.

Как видно из табл. 3, расхождение экспериментальных и рассчитанных частот колебательного спектра динитроэтана не превышает  $25 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие ряда частот в области  $900\text{—}700 \text{ см}^{-1}$  в теоретическом спектре можно объяснить существованием не-

Таблица 2

Силловые постоянные динитросоединений, полученные из квантово-механических расчетов

| Параметр  | CH <sub>3</sub> -CH(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |        |        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> |        |
|---|--|--------|--------|---|--------|
|   | I  | II     | III    | I   | II     |
| K <sub>CN</sub>   | 9,538±0,658  | 7,153  | 7,2    | 8,460±0,961   | 6,345  |
| K <sub>CN</sub> <sup>CN</sup>                                       | 1,889±0,631  |        | 1,6    | 1,662±0,645   |        |
| K <sub>NO</sub> <sup>CN</sup>                                       | 1,28±0,356   |        | 1,5    | 1,037±0,287   |        |
| K <sub>CC</sub> <sup>CN</sup>                                       | 0,189±0,330  |        | 0,19   | 0,701±0,181   |        |
| K <sub>C<sub>u</sub>H</sub> <sup>CN</sup>                           | 0,316±0,326  |        | 0,32   | —   |        |
| K <sub>NO</sub>   | 23,046±0,840                                       | 17,284 | 14,8   | 21,141±0,893  | 15,855 |
| K <sub>NO</sub> <sup>NO</sup>                                       | 1,746±0,871  |        | 2,3    | 2,261±0,679   |        |
| K <sub>CC</sub>   | 8,485±0,978  | 6,364  | 7,02   | 10,111±0,574  | 7,583  |
| K <sub>C<sub>u</sub>H(CC)</sub> <sup>CC</sup>                       | -0,735±0,469                                       |        | 0,05   | 1,329±0,648   |        |
| K <sub>C<sub>m</sub>H</sub> <sup>CC</sup>                           | 0,721±0,271  |        | 0,05   | 0,574±0,182   |        |
| K <sub>C<sub>u</sub>H</sub>   | 9,554±0,869  | 7,165  | 7,96   | —   |        |
| K <sub>C<sub>m</sub>H</sub>   | 11,690±0,530                                       | 8,767  | 8,27   | 10,379±0,291  | 7,784  |
| K <sub>CH</sub> <sup>CH</sup>                                       | 0,186±0,379  |        | 0,168  | -0,062±0,196  |        |
| K <sub>CNO</sub> <sup>CN</sup>                                      | 1,001±0,489  |        | 0,66   | 0,322±1,20  |        |
| K <sub>NCN</sub> <sup>CN</sup>                                      | 0,661±0,420  |        | 0,67   | 2,059±0,607   |        |
| K <sub>CC</sub> <sup>CN</sup>                                       | 1,045±0,354  |        | 0,5    | 1,110±0,830   |        |
| K <sub>NC<sub>u</sub>H</sub> <sup>CN</sup>                          | 0,495±1,675  |        | 0,6    | —   |        |
| K <sub>ONC</sub> <sup>NO</sup>                                      | 0,377±0,542  |        | 0,25   | 0,348±0,254   |        |
| K <sub>ONO</sub> <sup>NO</sup>                                      | 1,128±0,499  |        | 0,55   | —   |        |
| K <sub>NCC</sub> <sup>CC</sup>                                      | 0,901±0,498  |        | 1,04   | 1,071±0,573   |        |
| K <sub>C<sub>m</sub>C<sub>u</sub>H(CCC)</sub> <sup>CC</sup>         | 0,631±0,526  |        | 0,63   | —   |        |
| K <sub>C<sub>m</sub>C<sub>u</sub>H</sub> <sup>CH</sup>              | 0,227±0,413  |        | 0,43   | —   |        |
| K <sub>CNO</sub>  | 1,758±0,264  | 2,11   | 1,1    | 1,554±1,382   | 1,865  |
| K <sub>CNO</sub> <sup>CNO</sup>                                     | -0,560±0,333                                       |        | -0,04  | -1,77±0,893   |        |
| K <sub>NCN</sub> <sup>CNO</sup>                                     | -0,645±0,126                                       |        | —      | —   |        |
| K <sub>NCC</sub> <sup>CNO</sup>                                     | 0,518±0,113  |        | 0,52   | —   |        |
| K <sub>NC<sub>u</sub>H</sub> <sup>CNO</sup>                         | -0,125±0,107                                       |        | -0,13  | —   |        |
| K <sub>ONO</sub>  | 2,123±0,322  | 2,548  | 2,5    | 3,422±1,277   | 4,106  |
| K <sub>NCN</sub>  | 2,269±0,617  | 2,723  | 1,1    | 1,484±0,827   | 1,781  |
| K <sub>NCC</sub> <sup>NCN</sup>                                     | 0,510±0,117  |        | 0,51   | 0,446±0,164   |        |
| K <sub>NC<sub>u</sub>H</sub> <sup>NCN</sup>                         | 0,650±0,266  |        | 0,65   | —   |        |
| K <sub>NCC</sub>  | 2,512±0,293  | 3,014  | 2,576  | 2,054±0,403   | 2,465  |
| K <sub>NCC</sub> <sup>NC<sub>u</sub>H</sup>                         | -0,072±0,082                                       |        | —      | —   |        |
| K <sub>NCC</sub> <sup>NCC</sup>                                     | -0,017±0,578                                       |        | -0,05  | 0,165±0,305   |        |
| K <sub>CC<sub>u</sub>H</sub> <sup>NCC</sup>                         | -0,256±0,381                                       |        | —      | -0,205±0,363  |        |
| K <sub>NC<sub>u</sub>H</sub>  | 1,058±0,209  | 1,27   | 0,93   | —   |        |
| K <sub>NC<sub>u</sub>H</sub> <sup>NC<sub>u</sub>H</sup>             | -0,052±0,174                                       |        | -0,035 | —   |        |
| K <sub>C<sub>m</sub>C<sub>u</sub>H</sub> <sup>NC<sub>u</sub>H</sup> | -0,051±0,15  |        | -0,035 | —   |        |
| K <sub>C<sub>m</sub>C<sub>u</sub>H</sub>                            | 0,5±0,273  | 0,6    | 0,9    | —   |        |
| K <sub>C<sub>u</sub>C<sub>m</sub>H</sub>                            | 0,954±0,166  | 1,145  | 0,9    | 0,646±0,276   | 0,775  |
| K <sub>HCH</sub>  | 0,871±0,125  | 1,045  | —      | —   | —      |
|   | 0,691±0,130  | 0,829  | —      | —   | —      |
|   | 0,709±0,191  | 0,851  | 0,66   | 0,659±0,343   | 0,791  |
| K <sub>C<sub>m</sub>C<sub>u</sub>C<sub>m</sub></sub>                | —  | —      | —      | 1,289±0,543   | 1,547  |

Т а б л и ц а 3  
Экспериментальные и рассчитанные  
частоты и формы колебательного спектра  
динитроэтана

| Экс-<br>пери-<br>мен-<br>таль-<br>ные | Тео-<br>рети-<br>ческие | Формы колебаний                                    |
|---------------------------------------|-------------------------|--|
|                                       | 2988                    |  |
|                                       | 2987                    |  |
|                                       | 2972                    | $\nu_{CH}$   |
|                                       | 2921                    |  |
| 1567                                  | 1588                    | $\nu_{NO_2}, \Delta_{ONO}, \delta_{NCH}$           |
|                                       | 1580                    | $\nu_{NO_2}, \delta_{ONO}, \delta_{ONC}$           |
| 1438                                  | 1424                    | $\delta_{NCH}, \delta_{HCC}$                       |
|                                       | 1423                    | $\delta_{NCH}, \delta_{HCC}$                       |
| 1388                                  | 1383                    | $\nu_{CN}, \nu_{NO_2}, \delta_{ONO}, \delta_{ONC}$ |
|                                       | 1372                    | $\delta_{HCC}, \delta_{NCH}, \delta_{NCH}$         |

|      |      |  |
|------|------|--|
| 1333 | 1355 | $\nu_{NO_2}, \delta_{NCH}, \delta_{ONO}, \delta_{ONC}$   |
| 1282 | 1299 | $\delta_{CCH}, \delta_{NCH}, \delta_{CCH}$               |
| 1234 | 1238 | $\nu_{CN}, \delta_{NCH}, \delta_{HCC}, \delta_{NCH}$     |
| 1136 | 1120 | $\nu_{CN}, \delta_{HCC}, \delta_{NCH}$                   |
| 1075 | 1061 | $\nu_{CN}, \delta_{HCC}, \delta_{NCH}$                   |
| 1025 | 1017 | $\delta_{HCC}, \delta_{NCH}$                             |
| 943  | 919  | $\delta_{HCC}, \delta_{NCH}, \delta_{ONO}, \delta_{ONC}$ |
| —    | —    | $\nu_{CC}, \delta_{ONO}, \delta_{HCC}$                   |
| 877  | —    |  |
| 865  | —    |  |
| 781  | —    |  |
| 709  | 733  | $\delta_{ONC}, \delta_{ONO}, \delta_{NCC}$               |
| 673  | 686  | $\delta_{ONO}, \delta_{ONC}$                             |
| 651  | —    |  |
|      | 521  | $\delta_{NCC}, \delta_{CCH}$                             |
|      | 440  | $\delta_{NCC}$   |
|      | 370  | $\delta_{ONC}, \delta_{ONO}$                             |
|      | 355  | $\delta_{ONC}$   |
|      | 47   | $\delta_{NCH}$   |

плоских колебаний, которые не учитывали при расчете.

Остановимся подробно на анализе тех частот, которые обусловлены колебаниями нитрогрупп. Рассматривая формы колебаний, можно выделить ряд частот, связанных с колебаниями  $NO_2$ . Это прежде всего 1588 и  $1580\text{ см}^{-1}$ . По форме они не являются характеристичными. Кроме валентных  $N-O$  и деформационных  $ONO$  колебаний определенный вклад вносят деформационные колебания углов  $NCN$ ,  $CCH$ ,  $NCH$ . Как уже отмечалось, формы колебаний определяют интенсивность полос, которую мы, к сожалению, не рассчитываем. О характеристичности с уверенностью можно судить по частоте, а о ней, в свою очередь, по распределению энергии по координатам, 90 % энергии в указанных выше частотах принадлежит  $N-O$  валентным колебаниям. В частотах 1383 и  $1355\text{ см}^{-1}$  данному типу колебаний отводится около 55 % энергии. Значительную долю в эти частоты вносят деформационные  $ONO$  (15—20 %) колебаний. Следовательно, указанные частоты хотя и обусловлены смешанными по форме колебаниями, но четко характеризуют колебания именно  $NO_2$ -группы.

В области  $950-650\text{ см}^{-1}$  есть частоты, в которые деформационные  $ONO$  колебания внесли максимальный вклад (до 35 %), но их нельзя считать характеристическими ни по частоте, ни по форме.

Заметим, что деформационные колебания  $CNO$  являются характеристическими по частоте (65—80 %) в низкочастотной области (около  $350\text{ см}^{-1}$ ), для которой мы не располагаем результатами эксперимента.

Динамика колебательного процесса хорошо передается смещениями атомов. Так, растяжение  $N-O$  связей осуществляется преимущественно путем смещения атомов азота, причём происходят они в плоскости  $YZ$ , т. е. в плоскости, перпендикулярной той, в которой находятся атомы  $NO_2$ -группы (XV), рисунок.

Характеристичность колебаний проверяется также сохранением частот и форм колебаний в ряду молекул, т. е. по изменению окружения интересующей нас группы. С этой целью нами были рассчитаны спектры молекул, в которых метильная группа динитроэтана заменена аминной (молекула № 104) и бензольным кольцом (молекула № 103). В первом соединении силовое поле для аминной группы заимствовано из [6]. При этом параметры не варьировались, увеличена лишь силовая постоянная деформационных колебаний  $\text{NH}_2$  группы, что вызвано необходимостью получения частоты свыше  $1600 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной  $\text{HNH}$  деформационными колебаниями. Второе соединение получено путем сшивки толуола, изъятая из библиотеки фрагментов, и динитроэтана при отбрасывании метильных групп в обеих молекулах и наложении  $\text{C}-\text{C}$  связи толуола на  $\text{C}-\text{C}$  связь динитроэтана.

Рассмотрим поведение интересующих нас частот в спектрах указанных выше молекул. Во-первых, в случае 1-й молекулы частоты оказались прежними (в пределах  $1 \text{ см}^{-1}$ ). Во-вторых, распределение по энергии также сохранилось (в пределах 2—3%). В-третьих, смещения атомов носят тот же характер, что и в динитроэтаноле, только оно увеличилось в направлении оси  $z$ . Следовательно, замена метильной группы аминной не влияет на нитрогруппу.

Аналогичная картина наблюдается при сшивке динитроэтана с бензольным кольцом. В тех же пределах сохраняются частоты, формы, смещения атомов, распределение энергии, что свидетельствует о характеристичности колебаний  $\text{NO}_2$  группы (табл. 4).

У второго типа динитросоединений в отличие от первого атом водорода был заменен метильной группой (молекула № 101). Сило-

Таблица 4

Распределение энергии по координатам в ряде частот ИК-спектров динитросоединений

| Частота, $\text{см}^{-1}$                              | Распределение энергии по координате, % |                                |                                |
|--|--|--------------------------------|--------------------------------|
|  | N—O (валентное колебание)              | ONO (деформационное колебание) | ONC (деформационное колебание) |
| <b>№ 104</b><br>$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ |  |                                |                                |
| 1588   | 88,9                                   | 0,0                            | 5,6                            |
| 1580   | 90,3                                   | 0,0                            | 8,2                            |
| 1383   | 54,2                                   | 18,0                           | 4,2                            |
| 1355   | 54,2                                   | 14,2                           | 3,1                            |
| <b>№ 102</b><br>$\text{NH}_2-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ |  |                                |                                |
| 1588   | 88,8                                   | 0,0                            | 5,6                            |
| 1581   | 87,5                                   | 0,1                            | 8,3                            |
| 1382   | 51,2                                   | 17,8                           | 4,7                            |
| 1356   | 53,7                                   | 13,7                           | 3,0                            |

|  |      |      |     |
|--|------|------|-----|
| <b>№ 104</b><br>$(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{NO}_2)_2$          |      |      |     |
| 1572   | 92,0 | 0,0  | 5,4 |
| 1576   | 90,5 | 0,1  | 5,6 |
| 1384   | 46,3 | 16,2 | 4,5 |
| 1325   | 5,5  | 15,5 | 3,5 |
| <b>№ 101</b><br>$\text{NH}_2\text{CCH}_3(\text{NO}_2)_2$           |      |      |     |
| 1574   | 90,4 | 0,1  | 8,1 |
| 1569   | 92,6 | 0,0  | 5,3 |
| 1381   | 50,3 | 17,2 | 4,8 |
| 1329   | 46,6 | 14,6 | 3,4 |
| <b>№ 105</b><br>$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$    |      |      |     |
| 1588   | 89,3 | 0,0  | 5,6 |
| 1578   | 85,3 | 0,0  | 7,4 |
| 1384   | 55,3 | 18,5 | 4,4 |
| 1355   | 54,7 | 14,4 | 3,2 |
| <b>№ 103</b><br>$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCH}_3(\text{NO}_2)_2$ |      |      |     |
| 1574   | 84,6 | 0,1  | 5,1 |
| 1572   | 92,2 | 6,0  | 5,3 |
| 1384   | 47,5 | 16,6 | 4,5 |
| 1323   | 56,5 | 16,0 | 3,6 |
| <b>№ 106</b>   |      |      |     |

вые постоянные для этой молекулы приведены в табл. 2. Сравнение параметров, полученных для двух молекул, показывает, что большинство диагональных элементов имеет довольно близкие значения, следовательно, найденное решение правильное. Недиагональные элементы, т. е. взаимодействия координат друг с другом, рассчитываются с меньшей точностью, но и они, за редким исключением, имеют значения, удовлетворительно совпадающие с эмпирическими.

Спектр поглощения динитродиметилметана рассчитывали, руководствуясь силовым полем, полученным для динитроэтана, поскольку для него имеется экспериментальный спектр. Основные полосы  $1580$  и  $1588\text{ см}^{-1}$  в спектре динитроэтана понизились в спектре динитродиметилметана до  $1576$  и  $1572\text{ см}^{-1}$ , но по форме они остались такими же, т. е. обусловлены валентными  $\text{N—O}$ , а также деформационными  $\text{ONO}$  и  $\text{CNO}$  колебаниями. 90 % энергии приходится на  $\text{N—O}$ -валентное колебание, смещение атомов максимално для атомов азота. Как видно, картина аналогична той, которая наблюдалась для молекулы динитроэтана. Частота  $1383\text{ см}^{-1}$  ( $1384\text{ см}^{-1}$ ) по форме осталась прежней, но распределение энергии изменилось. Теперь на долю  $\text{N—O}$  валентных колебаний приходится лишь 46,3 %, но доля валентных  $\text{C—N}$  колебаний возрастает до 29 %. До 16 % уменьшается энергия деформационных  $\text{ONO}$  колебаний. Что касается частоты  $1355\text{ см}^{-1}$ , в которую существенный вклад внесли деформационные  $\text{HCN}$  колебания, то в связи с заменой атома метильной группой и превращением угла  $\text{HCN}$  в  $\text{CCN}$  она смещается к  $1325\text{ см}^{-1}$ . Ей также свойственно уменьшение энергии  $\text{N—O}$  валентных колебаний и увеличение  $\text{C—N}$ . Вклад в энергию деформационных  $\text{ONO}$  и  $\text{CNO}$  колебаний практически не изменился.

В области  $950\text{—}650\text{ см}^{-1}$  имеется ряд частот, которые обусловлены деформационными  $\text{NO}_2$  колебаниями, но они не являются характеристическими для данного типа колебания. Правда, частота около  $350\text{ см}^{-1}$  остается весьма характеристической, вклад энергии в деформационные  $\text{CNO}$  колебания повышается до 90 %.

Проследим за перечисленными выше частотами в двух других молекулах, когда одна из метильных групп заменяется аминной или бензольным кольцом.

Первые две частоты  $1575$  и  $1572\text{ см}^{-1}$  мало меняются ( $1574$  и  $1569\text{ см}^{-1}$ ) не только по частоте, но и по форме, распределению энергии, смещению атомов. Их по-прежнему можно считать характеристическими по частоте. То же самое относится и к полосам в области  $1300\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ . На долю валентных  $\text{N—O}$  колебаний в указанной частоте приходится около 50 % всей энергии, на долю  $\text{C—N}$  валентных — около 30, а деформационных  $\text{ONO}$  колебаний — около 15 %. Максимальная энергия деформационных  $\text{NO}_2$  колебаний встречается при частотах  $733$  и  $893\text{ см}^{-1}$ .

Данные, полученные для второй молекулы с бензольным кольцом, подтверждают выводы, сделанные ранее, а именно выводы о

характеристичности 4 частот — около 1570 и 1380  $\text{см}^{-1}$ . Остальные частоты меняются и по величине, и по форме, и по распределению энергии. Обсуждаемые частоты для всех молекул приведены в табл. 4.

В заключение следует отметить, что в области 1550—1600 и 1300—1400  $\text{см}^{-1}$  в спектрах поглощения нитросоединений имеются полосы, характеризующие нитрогруппы, их частота и интенсивность достаточно стабильны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вилков Л. В., Мاستрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул.— Л.: Химия, 1978.— 2. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию.— М.: Наука, 1976.— 3. Грибов Л. А. Колебание молекул.— М.: Наука, 1972.— 4. Мерзляк Т. Т., Рыбальченко И. В., Грибов Л. А. Квантово-химический расчет силовых полей молекул ряда альдегидов и кетонов в системе зависимых координат.— ЖПС, 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. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Программа для кван-

тового расчета параметров потенциальной поверхности многоатомных молекул.— Деп. ВИНТИ № 3747—85.— 7. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Квантово-химический метод определения силовых постоянных многоатомных молекул в системе зависимых координат.— ЖПС, 1985, т. 43, № 2, с. 259—265.— 8. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Алгоритм определения равновесной геометрии многоатомных молекул с автоматических исключением зависимых координат.— ЖСХ, 1985, т. 26, № 4, с. 42—47.— 9. Шатохин С. А. Эффективный метод расчета параметров потенциальной функции и колебательных спектров многоатомных молекул в системе зависимых естественных координат.— Автореф. канд. дис. М., 1985.

*Статья поступила 18 января 1990 г.*

#### SUMMARY

The problem of assign of characteristic absorption bands in infrared-spectra of dinitrocompounds — derivatives of dinitroethane and dimethyldinitromethane — is discussed. Geometry of these compounds is calculated using MINDO/3 technique, and as a result regularities of the effect of nitrogroups on molecule carbonic skeleton are established. In the end, power constants and vibration frequencies of the molecules studied were calculated.