

УДК 539.193/.194

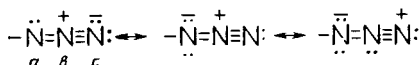
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ РЯДА АЛКИЛАЗИДОВ В СИСТЕМЕ ЗАВИСИМЫХ ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТ

К. А. ЗИНОВЬЕВ

(Кафедра физики)

В системе зависимых естественных координат с использованием полуэмпирического метода МЧПДП/3 произведен расчет равновесных геометрий, силовых постоянных и электрооптических параметров ряда моноалкилазидов: метилазида, этилазида, н-пропилазида и азотисто-водородной кислоты. Найденные оптимизированные геометрии исследуемых молекул сравниваются с экспериментальными данными. Силовые постоянные и электрооптические параметры, полученные из квантово-химических расчетов, корректировались в ходе решения обратных спектральных задач. Уточненные значения спектральных параметров используются для определения масштабных множителей.

Азидами называются производные азотисто-водородной кислоты HN_3 , т. е. соединения, содержащие одну или несколько азидогрупп — N_3 . Азидогруппа имеет строение, промежуточное между тремя структурами, с преобладающим вкладом первых двух (схема). Она линейна, у цент-



Строение азидогруппы.

рального атома N_b гибридизация sp, N_a — sp^2 , N_c — sp^x , ($1 < x < 2$) [9].

Все органические азиды являются синтетическими веществами. Они достаточно широко применяются в биоорганической химии, в частности для введения защитных групп во время пептидных синтезов, для образования пептидной связи без рацемизации, стереоспецифических синтезов аминокислот и стероидов, а также для получения гетероциклических соединений изоцианатов, аминов и т. п. Одним из распространенных гербицидов является азипротрин (2-ази-

Таблица 1

Геометрические параметры азидогруппы
ряда моноалкилазидов

Соединение	Длина связей, Å			Валентные углы, град.	
	X—N	N=N	N≡N	XNN	NNN
HN ₃	1,018	1,270	1,109	108,5	172,1
	1,036	1,190	1,105	119,7	167,2
	0,98	1,06	1,00	0,91	1,03
CH ₃ N ₃	1,503	1,226	1,112	112,6	174,0
	1,423	1,193	1,108	128,6	169,0
	1,06	1,04	1,00	0,88	1,02
C ₂ H ₅ N ₃	1,510	1,253	1,113	114,1	173,6
	1,412	1,193	1,106	129,4	168,4
	1,07	1,05	1,01	0,88	1,03
C ₃ H ₇ N ₃	1,432	1,193	1,104	128,1	170,3
	1,518	1,253	1,112	112,7	174,2

до - 4 - метилтио-6-изопропиламино-сим-триазол).

Многие азиды токсичны, следовательно, обнаружение их в отходах химических производств, сточных водах и даже в сельхозпродуктах (после применения соответствующих гербицидов) становится достаточно актуальным. Использование для этой цели спектроскопических методов облегчается тем, что полосы поглощения валентных колебаний азидогруппы расположены в области 2050—2300 обр. см, т. е. там, где обычно очень мало других полос, и имеют значительную интенсивность. Таким образом, определение спектральных параметров азидогруппы и исследование степени их вариативности при смене заместителей представляют не только теоретический, но и практический интерес.

Для изучения были взяты азоти-сто-водородная кислота HN₃ и три первых представителя гомологического ряда алкилазидов (CH₃N₃, C₂H₅N₃ и C₃H₇N₃). Дальнейшее увеличение размера углеводородной цепочки, как показывает опыт, не приводит к какому-либо заметному изменению параметров как самой цепочки, так и функциональной группы.

Вначале рассматривалось геометрическое строение названных молекул. Для азоти-сто-водородной кислоты и метилазида в литературе имеются экспериментальные данные и результаты неэмпирических расчетов, для этилазида — только расчетные данные [10, 11]. Последние привлекались

ввиду того, что их точность практически не уступает точности рентгеноструктурного анализа или нейтронографии. Для моделей этих молекул нами были проведены полуэмпирические расчеты их равновесных геометрических параметров МЧПДП/З с использованием программ [8]. Устойчивость решений, найденных в процессе оптимизации, проверялась путем искусственного изменения начальных условий; растяжение и сжатие исходных длин связей на 0,01—0,02 нм, увеличение и уменьшение валентных углов на 8—10°. При этом наблюдалась воспроизводимость значений с точностью 0,002 нм и 2—3°. Результаты оптимизации геометрических параметров экспериментальными данными представлены в табл. 1. Приведены параметры, относящиеся к азидогруппе и ее ближайшему окружению, так как остальные показатели (длины связей и валентные углы) имеют обычные для алканов значения.

Сравнение полученных результатов с экспериментом и данными неэмпирических расчетов (для этилазида), во-первых, свидетельствует об их удовлетворительном соответствии, а во-вторых, позволяет определить величины масштабирующих коэффициентов для конкретных геометрических параметров азидогруппы. Использование этих коэффициентов компенсирует естественную неадекватность параметризации метода МЧПДП/З и обусловленную ею систематическую погрешность и тем самым дает возможность получать результаты, максимально приближенные к реальным вычисляемым значениям. Из табл. 1 видно, что теоретический расчет дает стабильные несколько заниженные значения длин связей C—N, N=N (на 6—7 %) и завышенную величину валентного угла CNN (на 10—12 %). Это служит основанием для корректировки геометрических параметров азидогруппы, полученных из квантового расчета для модели молекулы пропилазида, а также позволяет предположить, что найденные значения справедливы для всего гомологического ряда моноалкилазидов.

Для первых трех соединений в первой строке помещены результаты неэмпирических расчетов, которые практически совпадают с имеющимися экспериментальными данными (для

Силловые постоянные азидогруппы для ряда моноалкилазидов ($\times 10^6$ см⁻²)

Силловые постоянные	HN ₃	CH ₃ N ₃	C ₂ H ₅ N ₃	C ₃ H ₇ N ₃
K _{X-N}	8,4 10,3 1,23	10,4 6,62 0,63	10,1 6,18 0,60	10,2 — —
K _{N=N}	19,3 17,1 0,89	17,5 15,2 0,87	17,3 15,3 0,88	17,6 15,3 0,87
K _{N≡N}	25,9 21,8 0,84	25,3 21,9 0,87	26,1 21,9 0,84	26,4 21,9 0,85
K _{XNN}	0,69 1,05 1,52	0,53 0,67 1,26	0,56 0,71 1,27	0,54 — —
K _{NNN}	0,62 0,79 1,27	0,81 1,27 1,57	0,84 1,26 1,50	0,85 1,25 1,47

HN₃ и CH₃N₃), во второй строке представлены результаты полуэмпирических расчетов, в третьей — численные значения отношения первых ко вторым. Для пропилазида первая строка — данные теоретического расчета, вторая — те же параметры с учетом коррекции.

Массовые расчеты спектральных параметров молекул возможны лишь при использовании фрагментарного метода, в основе которого лежит свойство трансферальности (переносимости) физических свойств определенных атомных группировок (функциональных групп), входящих в состав различных молекул. Практическая реализация данного приема требует проведения расчетов в системе зависимых естественных колебательных координат. Это означает, что силловые постоянные и электрооптические параметры моделей также должны определяться в названной системе координат. Возникает необходимость в использовании таких в известной степени формализованных величин, как дипольные моменты связей и их производные по колебательным координатам.

Понятие дипольного момента связи давно используется в валентно-оптической теории интенсивностей в ИК-спектрах многоатомных молекул, однако, несмотря на явную плодотворность этого понятия и интуитивно ощущавшуюся связь его с основными представлениями о структуре молекул и распределении зарядов в них, физическое обоснование данного понятия дано лишь в последнее время [3, 4]. Были также предложены алгоритмы и разработаны программы полуэмпирических расчетов силовых и электрических полей многоатомных молекул в системе зависимых естественных колебательных координат методом МЧПДП/3 [5, 8].

Известно, что неэмпирические расчеты спектральных параметров сопряжены с весьма значительными затратами машинного времени и практически неприемлемы для массовых расчетов молекул, содержащих более 10—15 атомов. Полуэмпирические методы позволяют сократить эти затраты примерно на порядок и более, а некоторое ухудшение точности расчета компенсируется либо посредством решения обратных спектральных

задач [6], либо использованием масштабирующих множителей. Тем не менее если определение подлежат параметры всей молекулы, состоящей из 15—20 атомов, то даже полуэмпирические расчеты становятся весьма громоздкими.

Выход из положения заключается в распространении методики фрагментарного расчета на квантово-химические вычисления [7]. В этом случае определяются спектральные параметры только какого-либо отдельного фрагмента (функциональной группы) молекулы и параметры, относящиеся к месту его стыка, при известных (заданных) значениях всех остальных. Использование такого подхода решает проблему экономии машинного времени и позволяет производить расчеты достаточно крупных систем.

Исходя из данных соображений, нами ставились следующие задачи: определение силовых постоянных и ЭОП только азидогруппы и ее ближайшего окружения, сравнение расчетных данных с экспериментальными в целях нахождения масштабирующих множителей и исследование их вариативности в пределах данного гомологического ряда, поскольку спектральные параметры предельных углеводородов хорошо известны [2].

Полученные наборы силовых постоянных азидогруппы исследуемых мо-

лекул приведены в табл. 2. Наряду с величинами, найденными из квантово-химического расчета, здесь же представлены их значения, определенные в ходе решения обратных спектральных задач (ОСЗ).

При вычислении силовых постоянных использовался прием разделения деформаций молекулы на чисто деформационные (изменение только углов) и чисто валентные, что позволяет, не снижая точности расчета, уменьшить число одновременно определяемых неизвестных параметров [6]. С этой же целью производилось фиксирование колебательных координат углеводородной цепочки, дающее возможность существенно сократить затраты машинного времени. Аппроксимация поверхности потенциальной энергии проводилась по точкам, число которых в 4—5 раз превышало число неизвестных.

В первой строке таблицы для каждой силовой постоянной представлены величины, взятые из квантово-химического расчета, во второй — значения этих же параметров, полученные в ходе решения ОСЗ, в третьей — отношение последних к первым.

Квантово-химические расчеты силовых полей молекул неэмпирическими методами и тем более полумэмпирическими дают приближенные результаты. Величина погрешности зависит от типа естественной колебательной координаты (связь, валентный угол или неплоская координата), вида атомов, входящих в состав молекулы, класса соединений и т. п. Следует также отметить, что точность полумэмпирического расчета диагональных элементов матрицы силовых постоянных, как правило, на порядок выше, чем недиагональных.

Систематическая погрешность неэмпирических расчетов обычно составляет 10—15 %, полумэмпирических, естественно, больше. Было установлено, что для алканов метод МЧПДП/3 дает завышенные значения силовых постоянных растяжения связей (в среднем на 25 %) и заниженные величины валентных углов, кроме углов HCN (~20 %) [6].

Как видно из табл. 2, для азидо-группы моноалкилазидов мы имеем систематическое устойчивое завышение значений силовых постоянных

связей и аналогичное занижение их для валентных углов. Так, для связи C—N наблюдаем превышение расчетных данных примерно на 40 %, для связей N=N и N≡N — в среднем на 15 %, а полученные из расчета силовые постоянные валентных углов XNN и NNN, наоборот, необходимо увеличить соответственно на 25 и 50 %. Следует отметить хорошую переносимость названных величин в ряду моноалкилазидов. Это обстоятельство дает основание предположить, что азидогруппа является такой атомной группировкой, которая будет в значительной мере сохранять неизменными параметры своего силового поля и при включении ее в состав других органических молекул.

Именно из данных соображений нами было изменено отнесение частот в колебательном спектре этилазида, приведенное в [11]. Частота 1280 обр. см, приписываемая валентному колебанию связи N=N, дает значение силовой постоянной последней, равное $16,4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, что существенно отличается от величины данного параметра для молекул метилазида и n-пропилазида. В то же время если значение указанной силовой постоянной, как это следует из свойства переносимости, принять равным $15,3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, то получим частоту 1244 обр. см, которая отнесена к крутильному колебанию группы CH₂. Таким образом, предлагаемое нами отнесение частоты 1244 обр. см к валентному колебанию связи N=N, а частоты 1280 обр. см к крутильному колебанию группы CH₂ вполне обоснованно.

Данные для азотисто-водородной кислоты, приведенные в табл. 2, отличаются от величин соответствующих силовых постоянных моноалкилазидов, однако общая структура соотношений расчетных и экспериментальных параметров, кроме связи H—N, сохраняется. Силовые постоянные связей завышены на 10—20 %, а их значения для валентных углов занижены на 25—50 %.

Аналогичным образом рассчитывали электрооптические параметры (табл. 3). Ввиду того что экспериментальные спектральные кривые имелись только для метил- и этилазида [11], обратные спектральные

Электрооптические параметры азидогруппы (Д и Д/Å)

Параметры	HN ₃	CH ₃ N ₃	C ₂ H ₅ N ₃	C ₂ H ₇ N ₃
$\mu_{\text{X-N}}$	0,38	-0,44 (-0,39)	0,36 (0,60)	0,51
$\mu_{\text{N=N}}$	1,21	1,92 (1,20)	1,57 (1,23)	-1,73
$\mu_{\text{N≡N}}$	-0,87	-1,52 (-1,15)	-1,19 (-1,30)	-1,41
$\partial\mu_{\text{N=N}}/\partial q_{\text{N=N}}$	0,79	0,96 (0,82)	1,06 (0,88)	1,02
$\partial\mu_{\text{N≡N}}/\partial q_{\text{N≡N}}$	-0,70	-0,21 (-0,83)	-0,89 (-0,80)	-0,93
$\partial\mu_{\text{X-N}}/\partial q_{\text{X-N}}$	0,28	0,27 (0,52)	0,31 (0,42)	0,26

Примечание. В табл. 3 приведены значения электрооптических параметров, полученные путем квантово-химического расчета, для метил- и этилазида — в ходе решения ОСЗ (в скобках).

задачи для азотисто-водородной кислоты и пропилазида не решались. Как видно из табл. 3, наблюдается удовлетворительное совпадение расчетных данных с результатами, полученными при решении ОСЗ (расхождение, как правило, не превышает 50%). Это позволяет существенно уменьшить фактор субъективизма при моделировании электрических полей молекул, содержащих азидогруппу. Как и при расчетах силовых постоянных, здесь указаны только диагональные элементы матрицы $\partial\mu/\partial q$, поскольку точность вычисления недиагональных неудовлетворительная. Также ясно видна хорошая переносимость как расчетных, так и экспериментальных ЭОП азидогруппы, что лишний раз свидетельствует о правомерности применения фрагментарных квантово-химических расчетов, преимуществ которых, несомненно, сулят им в будущем самое широкое применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 2. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Тодоровский А. Т. Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола. — М.: Наука, 1986. — 3. Грибов Л. А., Котов С. В. О понятии дипольного момента связи и методе

вычисления этой величины. — ЖСХ, 1986, т. 27, № 3, с. 13—18. — 4. Грибов Л. А., Котов С. В. Квантовая теория и расчеты электрооптических параметров. — ДАН СССР, 1988, т. 300, № 5, с. 1103—1108. — 5. Котов С. В., Грибов Л. А. Квантово-химические вычисления электрооптических параметров сложных молекул. — ЖПС, 1986, вып. 45, № 3, с. 443—449. — 6. Мерзляк Т. Т., Рыбальченко И. В., Грибов Л. А. Квантово-химический расчет силовых полей молекул ряда альдегидов и кетонов в системе зависящих естественных координат. — ЖПС, 1987, вып. 47, № 1, с. 89—96. — 7. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Фрагментарный способ определения силовых постоянных молекул с использованием экспериментальных и квантово-механических данных. — ЖПС, 1986, вып. 44, № 3, с. 849—853. — 8. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Программа для квантово-химического расчета параметров потенциальной поверхности многоатомных молекул. Деп. ВИНТИ, № 3747—85, 1985. — 9. The chemistry of the azido group/Ed. by S. Patai. London, Interscience publ., 1971, p. 626. — 10. Кляевое Р., Nielsen C. J., Priebе H. et al. — J. Mol. Struct. 1986, vol. 141, N 1, p. 161—172. — 11. Nielsen C. J., Siogren C. E. — J. Mol. Struct., 1987, vol. 150, N 2, p. 361—379.

Статья поступила 22 марта 1989 г.