

УДК 539.196:535.33

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧНОСТИ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ 1, 2, 4-ТРИАЗОЛА ПО ЧАСТОТЕ И ФОРМЕ ДЛЯ ЯДРА МОЛЕКУЛЫ

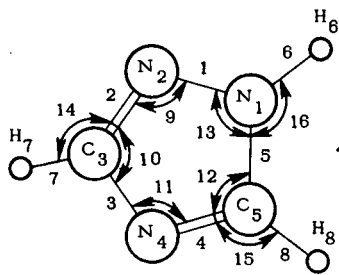
Т. Т. МЕРЗЛЯК

(Кафедра физики)

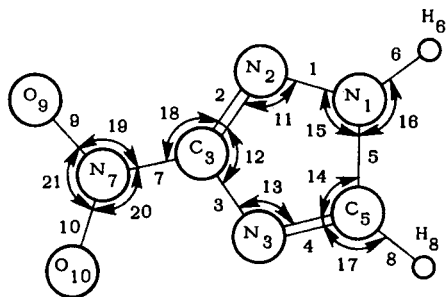
Для выявления спектро-структурных корреляций решена прямая спектральная задача применительно к молекуле 1, 2, 4-триазола и ее замещенным: 1,2,4-нитро-триазолу, 1- CH_3 , 2- C_6H_5 , 4-нитро-триазолу. Показано, что молекула 1,2,4-триазола не обладает нормальными колебаниями, имеющими устойчивые признаки характеристичности по частоте и форме относительно группы атомов триазольного кольца. Введение нитрогруппы приводит к появлению признаков характеристичности у ряда нормальных колебаний, которые сохраняются при изменении окружения триазольного кольца. Для таких колебаний оценены интервалы характеристичности по отношению к группе атомов триазольного кольца, связанного с нитрогруппой.

С целью определения характерных соотношений спектр — структура нами исследуется устойчивость характеристичности нормальных колебаний замещенных 1,2,4-триазола по частоте и форме для ядра молекулы и устанавливаются интервалы характеристичности этих колебаний на примере рассмотрения структур, которые даны на рис. 1. Под ядром молекулы триазола понимается 5-членный гетероцикл, состоящий из атомов С и N. В качестве заместителей для молекулы 1,2,4-триазола были выбраны следующие радикалы: $-\text{NO}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$. Их выбор обусловлен различием в массе, пространственном и электронном строении, кинематике колебаний, что важно для всестороннего исследования влияния окружения на характеристичность колебаний ядра молекулы 1,2,4-триазола. Прямые спектральные задачи (ПСЗ) решали при использовании

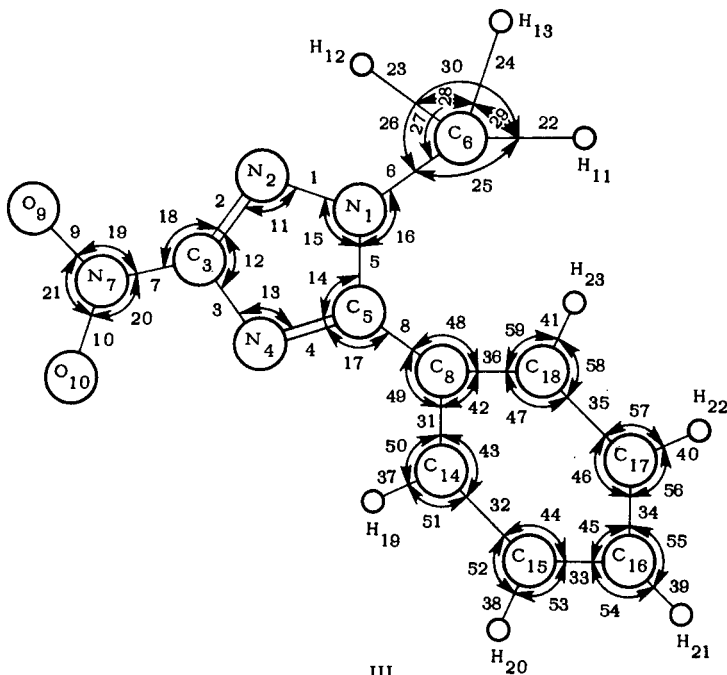
комплекса программ [1]. Сведения о геометрии (оптимизированные геометрии) и силовых полях для структур I и II взяты из работы [3]. Для структуры III геометрия формировалась из оптимизированной геометрии молекулы 1,2,4-нитро-триазола, библиотечных данных [2] о геометрии толуола (библиотечный номер 1101) и CH_3 -группы молекулы этана (библиотечный номер 111). В этом случае полная система естественных координат была сформирована при помощи техники фрагментарного расчета [1]. Группы $-\text{CH}_3$ и $-\text{C}_6\text{H}_5$ подшивались к структуре II по связям 6 и 8. На основе протокола «сшивания» устанавливали однозначное соответствие старых и новых наборов естественных координат. Сформированная таким образом система естественных координат структуры III представлена на рис. 1. Силовое поле структуры III скомбини-



I



II



III

Пространственное строение и системы естественных координат.

I — 1,2,4-триазол; II — 1,2,4-нитро-триазол; III — 1-CH₃, 2-C₆H₅, 4-нитро-триазол. Неплоские колебания в бензольном кольце описываются координатами с № 60-71.

ровано из силового поля молекулы 1,2,4-нитро-триазола и силовых полей подшиваемых фрагментов, которые были перенесены из библиотеки фрагментов без изменений. Из-за

отсутствия экспериментальных данных об ИК-спектрах для структуры III корректировку силовых постоянных в области «сшивки» не проводили.

Как отмечено в работе [3], у молекулы 1,2,4-триазола к характеристичным по форме относятся только валентные колебания связей С—Н и N—N и колебания типа выхода этих связей из плоскости кольца. Все остальные колебания имеют сложную форму и не являются характеристичными по форме для ядра молекулы. С целью выявления нормальных колебаний, обладающих характеристичностью по частоте, были рассчитаны вклады в энергии отдельных нормальных колебаний различных групп естественных координат (распределение энергий отдельных колебаний по степеням свободы молекулы) [1]. Полученные результаты для молекулы 1,2,4-триазола приведены в табл. 1. Их анализ позволяет выделить колебания с частотами 750, 808 и 1271 см⁻¹, в энергию которых вносят вклад колебания атомов, образующих кольцо. В энергию остальных колебаний вносят вклад либо колебания, вызванные смещениями

концевых атомов водорода, либо и те и другие. Колебания с частотами 750 и 808 см⁻¹ не обладают ярко выраженной характеристичностью по частоте. Вклады в энергию этих колебаний связаны с различными группами естественных координат, хотя все они описывают только деформации атомов, образующих триазольное кольцо. В энергию колебания с частотой 1271 см⁻¹ основной вклад (76 %) вносит валентное колебание связи С=N (координата № 2) и примерно в 6 раз меньший (13 %) — деформационное колебание CNN (координата № 13).

Результаты решения ПСЗ для молекулы 1,2,4-нитро-триазола (в виде частот и форм колебаний) и данные о распределении энергий нормальных колебаний по степеням свободы представлены в табл. 2. В тех случаях, когда отнесение нормального колебания по форме можно выполнить однозначно, численные значения элементов матрицы форм L_q не приводятся. Для нормальных ко-

Таблица 1

Распределение энергий нормальных колебаний (%) по группам естественных координат для молекулы 1, 2, 4=триазола

Номер колебания и ν (см ⁻¹ — в скобках)	Группа естественных координат															
	1 NN	2, 4 C=N	3 CN	5 CN	6 NH	7, 8 CH	9 NNC	10 NCN	11 CNC	12 NCN	13 CNN	14 NCH	15 NCH	16 CNH	17 ONH	8, 19 OCH
1 (750)		6	17				27	6	22		11					
2 (808)		8							27	16	30					
3 (827)															45	55
4 (926)															99	
5 (938)	47						12					10		9		
6 (952)		11		38					5				28			
7 (997)															54	46
8 (1035)	29	10	11								16	13	13			
9 (1161)	13	37	15					5							29	
10 (1252)		9	5	8			10				10	29	10	6		
11 (1271)		76									13					
12 (1344)			9	36					5	5			22	14		
13 (1438)	10	34							6			12	7	18		
14 (3108)							98									
15 (3124)						7	92									
16 (3137)						90	9									

Таблица 2

Характеристичность нормальных колебаний молекулы 1, 2, 4-нитро-триазола по форме и частоте (в скобках) для группы атомов кольца, связанного с нитрогруппой

Номер колебания и ν (см^{-1} — в скобках)	Форма колебания	Вклад в энергию колебаний групп естественных координат, %	Характеристичность
1 (182)	NCN_{18}	57 — NCN_{18} , 10 — CNO	+(+)
2 (425)	$0,15\text{CNO}$, $0,10\text{NCN}_{18}$, $0,10\text{CN}_7$	37 — CN_7 , 17 — CNO	+(+)
3 (435)	$0,25\text{CNO}$, $0,14\text{NCN}_{18}$	60 — CNO , 13 — NCN_{18}	+(+)
4 (621)	$0,27\text{NNC}_{15}$, $0,26\text{NNC}_{11}$, $0,18\text{CNH}_{16}$, $0,18\text{NN}_1$, $0,16\text{NCN}_{14}$, NNC_{11}	27 — NNC_{15} , 26 — NN_1 , 22 —	—(+)
5 (796)	$0,43\text{ONO}$, 20CNO , $0,12\text{CN}_7$, $0,11\text{NCN}_{12}$, $0,11\text{CNC}_{13}$	50 — ONO , 14 — CNO , 12 — CN_7	+(+)
6 (906)	$0,25\text{CNC}_{13}$, $0,23\text{NCN}_{14}$, $0,23\text{CNH}_{16}$, $0,19\text{CN}_3$	26 — CN_3 , 23 — CNC_{13} , 10 — NCN_{14} , 6 — CNH_{16}	—(—)
7 (946)	$0,37\text{NCH}_{17}$, $0,24\text{CN}_5$, $0,17\text{CNH}_{16}$	47 — CN_5 , 19 — $\text{CN}_{2,4}$, 14 — NCH_{17}	—(—)
8 (1090)	$0,69\text{NCH}_{12}$, $0,49\text{CNH}_{16}$	39 — NCH_{17} , 18 — CNH_{16} , 14 — NN_1 , 12 — $\text{CN}_{2,4}$	—(—)
9 (1206)	$0,64\text{CNH}_{16}$, $0,27\text{NCH}_{17}$, $0,26\text{C}=\text{N}_4$	40 — $\text{CN}_{2,4}$, 26 — CNH_{16} , 10 — NN_1	—(—)
10 (1310)	NCH_{17}	28 — $\text{CN}_{2,4}$, 14 — CN_3 , 12 — NCH_{17} , 11 — CN_5	—(+?)
11 (1345)	$0,43\text{CNH}_{16}$, $0,29\text{NCH}_{17}$	27 — CN_5 , 16 — $\text{CN}_{2,4}$, NNC_{11} , 12 — CNH_{16}	—(—)
12 (1454)	$0,26\text{NCN}_{12}$, $0,18\text{NO}$, $0,17\text{C}=\text{N}_2$, $0,21\text{ONO}$	54 — NO , 17 — $\text{CN}_{2,4}$, 11 — NCN_{12}	+(+)
13 (1527)	$0,35\text{NCN}_{12}$, $0,35\text{CN}_7$, $0,22\text{ONO}$, $0,18\text{NCN}_{18}$	30 — CN_7 , 25 — NO , 14 — NCN_{12} , 10 — $\text{CN}_{2,4}$	+(+)
14 (1535)	$0,60\text{CNH}_{16}$, $0,39\text{NCH}_{17}$, $0,32\text{CNN}_{15}$	31 — NN_1 , 20 — NNC_{15} , 17 — $\text{CN}_{2,4}$, 16 — CNH_{16}	—(—)
15 (1676)	$0,31\text{NO}$, $0,27\text{CNO}$, $0,19\text{NCN}_{18}$	94 — NO	+(+)
16 (3124)	CH	91 — CH	—(—)
17 (3141)	NH	91 — NH	—(—)

Примечание. + означает наличие характеристичности по частоте или форме; — означает отсутствие этих свойств у данного колебания; ? — данный признак принят условно.

лебаний, смешанных по форме, в табл. 2 даны соответствующие коэффициенты. Индексы при валентных связях и углах означают нумерацию естественных координат, указанную на рис. 1 для структуры II. В табл. 2 также отмечены нормальные колебания, характеристичные по форме и частоте для изучаемой структуры. В общей сложности для молекулы 1,2,4-нитро-триазола выявлено 7 нормальных колебаний, характеристичных по частоте и форме для группы атомов триазольного кольца, связан-

ного с нитрогруппой.

Колебание № 4 с частотой 621 см^{-1} характеристично только по частоте для данной группы атомов. При этом колебания атомов, описываемые 3 группами естественных координат, вносят в его энергию примерно равные вклады ($\text{N}-\text{N}_1$ — 26 %, NNC_{11} — 22 %, NNC_{15} — 27 %). Колебание № 10 в области 1310 см^{-1} может считаться характеристичным по частоте только условно. Хотя суммарный вклад в

энергию этого колебания главным образом связан с колебаниями атомов триазольного кольца (79 %), вклад колебаний атомов, описываемых координатой изменения угла NCH_{17} , составляет 12 %. В связи с этим при замене окружения кольца по связи $\text{C}-\text{N}_8$ характеристичность по частоте для данного колебания может оказаться неустойчивой.

Необходимо отметить, что при замещении атома водорода в молекуле 1,2,4-триазола группой NO_2 нормальное колебание с частотой 1271 см^{-1} , характеристичное по частоте для группы атомов триазольного кольца в структуре I, теряет данный признак при переходе к структуре II. Более того, среди нормальных колебаний молекулы 1,2,4-нитротриазола в этой спектральной области не обнаружено ни одно колебание, вклад в энергию которого от группы атомов, описываемых координатами $\text{N}=\text{C}_{2,4}$, превышал бы 40 %. Вместе с тем при переходе от 1,2,4-триазола к 1,2,4-нитротриазолу число нормальных колебаний, обладающих признаком характеристичности по частоте и форме для группы атомов триазольного кольца, объединенных с NO_2 -группой, существенно возрастает, как показывает анализ данных табл. 2, главным образом за счет высокой характеристичности колебаний нитрогруппы.

Дальнейшее выявление колебаний, обладающих признаками устойчивой характеристичности по отношению к группе атомов, объединяющих триазольное кольцо и нитрогруппу, проводилось на примере рассмотрения структуры III (рис. 1). В этом случае у исследуемой группы атомов достаточно сильно поменялось окружение. Атомы водорода в положениях 1 и 2 были заменены соответственно метильной группой и бензольным кольцом. Плоскость по-

следнего в процессе «подшивания» по связи 8 располагалась в плоскости кольца молекулы триазола. Такая взаимная ориентация колец должна приводить к максимальному взаимодействию π -электронных систем обоих колец.

В результате решения прямой спектральной задачи для структуры III было получено 53 нормальных колебания. Анализ форм всех колебаний показал, что только 7 из них по форме могут быть отнесены к колебаниям триазольного кольца, соединенного с NO_2 -группой. Среди выделенных только 2 колебания обладают характеристичностью по форме для рассматриваемой группы атомов (802 и 1676 см^{-1}). У остальных 5 колебаний «замешаны» колебания бензольного кольца или деформационные колебания внешних углов триазольного кольца (табл. 3). Анализ распределения энергии нормальных колебаний по группам естественных координат структуры III позволил выявить 3 колебания, характеристичные по частоте для атомов преимущественно нитрогруппы (802 , 1450 и 1676 см^{-1}). При переходе от структуры II к структуре III из 7 колебаний, характеристичных по форме для группы атомов «триазольное кольцо + нитрогруппа», этот признак сохранился только у 2 колебаний, а из 9 колебаний, характеристичных по частоте, только у 3 колебаний (табл. 2 и 3).

Окончательные результаты исследования устойчивости характеристичности нормальных колебаний производных молекулы 1,2,4-нитротриазола по отношению к группе атомов «триазольное кольцо + нитрогруппа» и интервалы характеристичности приведены в табл. 4. Эти результаты свидетельствуют о том, что для производных молекулы 1,2,4-нитро-триазола к ИК-спектрах следует ожидать появления полос

Таблица 3

Характеристичность нормальных колебаний молекулы 1-СН₃, 2-С₆Н₅, 4-нитротриазола по форме и частоте (в скобках) для группы атомов кольца, связанного с нитрогруппой

Номер колебания и ν (см ⁻¹ — в скобках)	Форма колебания	Вклад в энергию колебаний групп естественных координат, %	Характеристичность
1 (480)	0,23CNO, 0,20NCN ₁₈ , 0,16NCC ₁₇ , 0,14CNC ₁₆	38 — CNO, 17 — NCN ₁₈ , 10 — NCC ₁₇ , 7 — CNC ₁₆	—(—)
2 (561)	0,17CNN ₁₅ , 0,14CNN ₁₁ , 0,14CCC _{Ph*} , 0,13CCC ₄₉ , 0,10NN ₁	23 — CNN ₁₅ , 18 — NN ₁ , 14 — CNN ₁₁ , 11 — CN _{6, 7} , 7 — CN ₅ , 9 — CCC _{Ph} , 50 — ONO, 14 — CNO, 14 — CN _{6, 7} , 35 — CCC ₂₃ , 15 — CC ₈ , 12 — CC _{Ph} , 11 — CCH _{Ph} , 7 — CN _{6, 7}	—(—)
3 (802)	0,42ONO, 0,19CNO, 0,13CN ₇	52 — NO, 10 — CN _{2, 4} , 9 — NCN ₁₂ , 5 — CN ₃	+(+)
4 (1315)	0,24NCN ₁₈ , 0,22NNC ₁₁ , 0,21CN ₂ , 0,20CNC ₁₃ , 0,19CN ₃ , 0,14CC _{Ph} , 0,12ONO	26 — CN _{6, 7} , 19 — NO, 8 — NCN ₁₂ , 8 — CC _{Ph} , 6 — CCH _{Ph} , NNC ₁₁	—(—)
5 (1450)	0,24NCN ₁₂ , 0,20ONO, 0,16NO, 0,15CN ₂ , 0,14CNC, 0,14CCH _{52, 53, 58, 59}	94 — NO, 5 — CNO	+(+)
6 (1530)	0,30CN ₇ , 0,26NCN ₁₂ , 0,19ONO, 0,18NCN ₁₁ , 0,17CNC, 0,13CN ₃ , 0,30NCN ₁₈ , 0,20CCH		
7 (1676)	0,31NO, 0,27CNO, 0,19NCN ₁₈		

* Ph — фенил.

поглощения в следующих частотных интервалах: 790—810; 1440—1460, 1670—1685 см⁻¹. В низкочастотной области лежит колебание, характеристичное по частоте и форме. Последняя преимущественно определяется деформациями валентных углов ONO и CNO нитрогруппы. В области 1440—1460 см⁻¹ лежит колебание, характеристичное по частоте (основной вклад в энергию этого колебания вносят валентные колебания связи N—O и C=N), и, наконец, в области 1670—1685 см⁻¹ — характеристичное по частоте и форме валентное колебание связи N—O. Интервал характеристичности во всех случаях завышен примерно втрое с учетом точности проводимых расчетов (табл. 4).

Таким образом, проведенные исследования показали, что сама по себе молекула 1,2,4-триазола не обладает нормальными колебаниями, которые имели бы устойчивые

признаки характеристичности по частоте и форме для группы атомов кольца. Присоединение нитрогруппы к триазольному кольцу приводит к появлению таких признаков у ряда нормальных колебаний. Для некоторых из них эти признаки отказываются устойчивыми и сохраняются при изменении окружения триазольного кольца.

Анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных позволяет оценить область колебаний, характеристичных для нитрогруппы, — 1250—1370 см⁻¹, 1650—1500 см⁻¹. В связи с этим можно надеяться, что наличие колебаний, характеристичных по частоте в областях 800 и 1450 см⁻¹ для нитрогруппы, связанной с кольцом триазола, является специфическим признаком для указанного фрагмента. Иными словами, нитрогруппа в рассматриваемом случае выступает в роли своеобразного маркера, что дела-

Интервалы характеристичности нормальных колебаний замещенных 1, 2, 4-триазола для ядра молекулы, связанного с нитрогруппой

Номер и область колебаний (см ⁻¹ — в скобках)	Форма колебаний	Вклад в энергию колебаний групп естественных координат, %	Сдвиг частоты при переходе от структуры II к структуре III	Интервал характеристичности
			$\Delta\nu$, см ⁻¹	
1 (796—802)	ONO, CNO, CN	50 — ONO 14 — CNO 12—14 — CN	6	10
2 (1454—1450)	Нехарактеристично по форме	54—52 — NO 17—10 — C=N ₂ 11—9 — NCN ₁₂	4	10
3 (1676—1676)	NO, CNO, NCN ₁₈	94 — NO 5—0 — NCN ₁₈ 0—5 — CNO	0	10
$\Delta\bar{\nu}=3$				

ет группу атомов «триазольное кольцо + нитрогруппа» узнаваемой в ИК-спектрах. Для окончательного ответа на этот вопрос необходим дополнительный анализ характеристичности нормальных колебаний по интенсивности.

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. Мерзляк Т. Т. Пространственная структура и силовое поле молекул 1,2,4-триазола и 1,2,4-нитротриазола.— Изв. ТСХА, 1989, вып. 6, с. 179—184.

Статья поступила 2 ноября 1988 г.

SUMMARY

To reveal spectral-structural correlations, a direct spectral problem for a molecule of 1,2,4-triazol and its substituted — 1,2,4-nitro-triazol. 1-CH₃, 2-C₆H₅, 4-nitro-triazol — has been solved. It is shown that 1,2,4-triazol molecule does not possess normal vibrations with stable frequency and shape characteristics against the group of triazol ring atoms. Introduction of nitrogroup results in appearing stable characteristics in a number of normal vibrations which remain with changing the encircling of triazol ring. For such vibrations characteristic intervals against the group of triazol ring atoms connected with nitrogroup are estimated.