

УДК 539.196:535.33

УСТОЙЧИВАЯ ХАРАКТЕРИСТИЧНОСТЬ РЯДА АЗОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. В. РЫБАЛЬЧЕНКО
(Кафедра физики)

На базе вычисленных молекулярных параметров проведены расчеты колебательных спектров соединений диметилнитрамина, нитрамина, метилдифторамина, триметилдифторамина, метилэтилтриазирина и триметилтриазирина. Решение колебательных задач позволило получить ряд характеристик (частоты, формы, смещения атомов из положения равновесия, распределение энергии в нормальном колебании) исследуемых соединений, интерпретация которых дала возможность сделать выводы о характеристичности колебаний для выбранных группировок.

Знание характеристических нормальных колебаний молекулярных структур является важным звеном в программе проведения структурно-групповых анализов по колебательным спектрам, так как соответствующие колебания сопутствуют определенным химическим группам независимо от того, в какой молекуле они находятся, и характеризуют эти группы. Свойство характеристичности лежит в основе построения таблиц спектро-структурных корреляций, которые, в свою очередь, входят в состав «знаний» экспертных систем [8].

Задачей данной работы явилось исследование характеристичности колебаний для такого типа групп атомов, как $-\text{NO}_2$, $-\text{NF}_2$, $-\text{N}_3$ в ряде молекулярных систем. Использовалась информация, полученная в результате моделирования изучаемых структур, вычисления значений параметров, определяющих эти модели и их спектральные особенности, и расчета нормальных колебаний рассмотренных ниже соединений.

С этой целью были проведены квантово-химические расчеты параметров потенциальной функции молекулярных структур типа $\text{R}_2\text{N}-\text{NO}_2$, R_3CNF_2 и $\text{R}-\text{N}_3$ на основе полуэмпирического метода MINDO/3 [9]. В дальнейшем эти параметры корректировались на основе сведений, полученных ранее из обратных спектральных задач.

С помощью решения прямых задач находились те характеристики, интерпретация которых дает возможность сделать обоснованные выводы о характеристичности колебаний для выбранных группировок в исследуемых объектах [1]. Как известно, появление характеристичных колебаний для различных групп связано со свойствами не только этих фрагментов, но и со свойствами окружения. Поэтому каждая из трех изучаемых группировок входила в состав, по крайней мере, двух род-

ственных модельных соединений, на базе которых и решалась поставленная задача.

Расчет и анализ спектральных характеристик структур типа R_2N-NO_2

Для исследования характеристичности нормальных колебаний структур типа R_2N-NO_2 в качестве моделей использовались соединения диметилнитрамина (ДМНА) и нитрамида (НА). Пространственная структура [2] и система естественных координат исследуемых молекул приведены на рис. 1. Процедура вычисления спектральных характеристик молекул предполагает знание силовых постоянных, т. е. знание коэффициентов в разложении потенциальной функции по естественным координатам в точке, соответствующей минимуму энергии. Эти коэффициенты были получены в результате квантово-химического

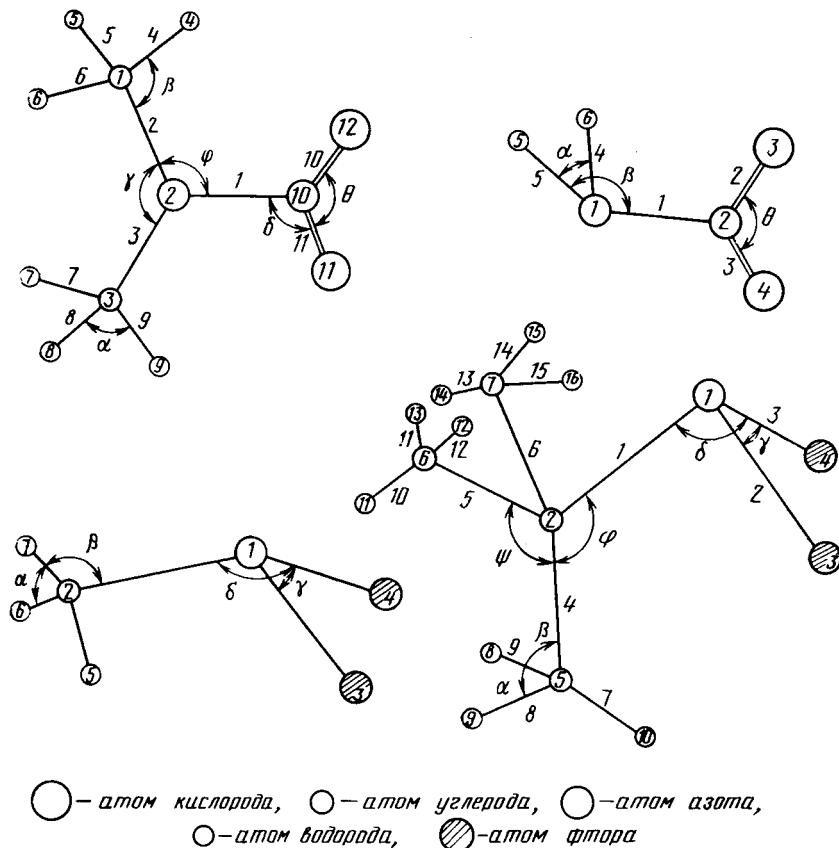


Рис. 1. Пространственная структура, нумерация атомов и система колебательных координат молекул диметилнитрамина (а), нитрамида (б), метилдифторамина (в) и триметилдифторамина (з).

расчета с применением метода MINDO/3, реализованного в программах [7] на ЭВМ серии ЕС. В расчете силовых постоянных потенциальная поверхность аппроксимировалась как квадратичной функцией, так и функцией, дополненной членами третьего и четвертого порядка при растяжении длин связей и деформаций углов для различных областей изменения геометрических характеристик. Анализ точности вычислений параметров потенциальной поверхности давал возможность выбрать наиболее оптимальные значения.

Вычисленные и скорректированные наборы силовых постоянных, полученные для ДМНА, использовались при решении прямой спектральной задачи [3]; вычислялись частоты, формы нормальных коле-

Интерпретация колебательных спектров структур типа R_2N-NO_2

Расчетный спектр и тип симметрии, ν , cm^{-1}	Форма колебаний	Экспериментальный спектр, ν , cm^{-1} [10]
$(CH_3)_2N-NO_2$		
2985 (A_1) 2982 (B_1) 2984 (A_2) 2964 (B_2) 2844 (A_1) 2843 (B_1)	C—H	2959
1526 (B_1)	(0, 29)N=O, ($\pm 0, 29$) NNO, ($\pm 0, 24$) CNN, (=0, 12) NCH	1506
1476 (B_1)	($\pm 0, 53$) HCH, ($\pm 0, 43$) NCH, ($\pm 0, 21$) CN, ($\pm 0, 1$) NO	1488
1461 (A_1)	(=0, 53) HCH, ($\pm 0, 65$) NCH, ($\pm 0, 11$) CC, ($\pm 0, 17$) CNC	
1431 (A_2)	($\pm 0, 69$) HCH, (=0, 39) NCH	
1413 (B_2)	($\pm 0, 72$) HCH, ($\pm 0, 35$) NCH	1408
1402 (A_2)	(=0, 86) HCH, ($\pm 0, 4$) NCH, (=0, 2) ONO	
1385 (B_1)	($\pm 0, 65$) HCH, ($\pm 0, 52$) NCH	1387
1341 (A_1)	(0, 42) ONO, (=0, 18) NO, (0, 24) NN, (=0, 21) NNO	1342
1229 (A_1)	(=0, 19) CNN, ($\pm 0, 34$) CNC, (-0, 1) NN	1258
1180 (B_1)	($\pm 0, 15$) CN, ($\pm 0, 22$) CNN, ($\pm 0, 12$) NNO	
1064 (A_2)	($\pm 0, 4$) HCH, ($\pm 0, 4$) NCH	1053
1018 (B_2)	(=0, 4) NCH, (=0, 3) NCH	
1001 (B_1)	($\pm 0, 13$) CN, ($\pm 0, 29$) NCH, ($\pm 0, 18$) HCH	
976 (A_1)	(0, 18) NN, (-0, 18) ONO, (0, 32) NCH, (-0, 28) HCH	838
888 (A_1)	(0, 12) CN, (-0, 23) ONO, (-0, 21) NCH, (0, 2) HCH	
618 (A_1)	(0, 14) ONO, (-0, 13) CNC, (0, 11) NN	763
463 (B_1)	($\pm 0, 21$) CNN, ($\pm 0, 16$) NNO	
407 (A_1)	(0, 2) CNC,	
223 (B_1)	($\pm 0, 2$) NNO	
H_2N-NO_2		
3445	NH	
3356	NH	
1542	($\pm 0, 3$) NO, ($\pm 0, 27$) NNO, ($\pm 0, 34$) NNH	
1504	(1, 32) HNH	
1359	(-0, 43) ONO, (0, 17) NO, (0, 28) NN, (0, 21) CNN	
1130	($\pm 0, 7$) NNH	
997	(0, 19) NN, (0, 11) NO, ($\pm 0, 24$) ONO, (=0, 1) NNO	
800	(0, 59) HNH, (0, 52) HNH	
700	(-0, 17) NN, (0, 24) ONO, (-0, 12) NNO	
330	($\pm 0, 3$) ONN	

Примечания: 1. В области 760 см^{-1} , возможно, наблюдаются неплоские колебания типа изменения двугранного угла между плоскостями CNC и ONO [6]. В данной работе неплоские колебания не рассчитывались.

2. В скобках приведены максимальные коэффициенты матрицы форм для данной группы эквивалентных координат.

баний, смещения атомов из положения равновесия и распределения потенциальной энергии по степеням свободы.

Различают характеристичность нормальных колебаний по частоте и по форме [1]. Если выполняются условия характеристичности для обоих случаев одновременно, то такое колебание считается вполне характеристичным. Такое разделение достаточно условно, тем не менее оправдывается на практике, так как понятия характеристичности разного рода не являются тождественными. С этой точки зрения полное представление о характере колебаний, которое может быть получено при расчете колебательного спектра, весьма полезно для анализа поставленной в работе проблемы.

Интерпретация рассчитанного колебательного спектра ДМНА (табл. 1) позволила предварительно выделить ряд нормальных коле-

баний, являющихся характеристичными для выбранной группы атомов $-\text{NO}_2$. Рассмотрим эти колебания подробнее.

Так, в области 1526 и 1341 см^{-1} лежат частоты, по формам относящиеся соответственно к антисимметричному и симметричному колебаниям изучаемой группировки. Анализ смещений атомов из положения равновесия, позволяющий проследить динамику колебательного процесса и сделать некоторые выводы об условиях появления характеристичных колебаний, показывает, что для данных нормальных колебаний происходит преимущественное смещение атома азота, принадлежащего фрагменту $-\text{NO}_2$ (атом № 10).

Несмотря на то что в матрице форм колебаний присутствуют коэффициенты, связанные с деформациями углов NCH , эти колебания происходят автономно, не возмущая друг друга, поскольку атом азота в группировке $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (атом № 3), являющийся в данном случае узлом, через который должно передаваться возмущение, практически не смещается из положения равновесия. Поэтому можно говорить о нормальных колебаниях, локализованных внутри группировки $-\text{NO}_2$.

Распределение энергии по естественным координатам в данных колебаниях таково, что энергия в основном затрачивается на деформацию $\text{N}=\text{O}$ связи. Например, для частоты 1526 см^{-1} : $E_{\text{полн}} = 72,6\% (\text{NO}) + 10,4\% (\text{ONO})$. Приводится энергия не ниже 6% .

Это позволяет утверждать, что при другом «мягком» окружении исследуемой группировки положение частоты должно сохраняться (должна существовать характеристичность по частоте). Таким образом, оценка энергии, затрачиваемой на деформацию того или иного элемента, является некоторым критерием, позволяющим судить о возможности сохранения частоты в ряду молекул, содержащих данную группировку.

Нормальное колебание в области 976 см^{-1} по форме принадлежит всей молекуле, так как здесь замешаны деформации группировки как $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, так и $-\text{NO}_2$. Но картина смещений атомов такова, что смещаются атомы кислорода (№ 11 и 12) в $-\text{NO}_2$ группе и атомы водорода в $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Атом азота (№ 3), принадлежащий общим группировкам, находится в относительном покое, что говорит о локализации собственных колебаний внутри обеих групп. Поскольку вклад в полную энергию этого нормального колебания от колебаний группировки $-\text{NO}_2$ существенно больше вклада в энергию, привносимого группировкой $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, можно предположить характеристичность по частоте для группы $-\text{NO}_2$ и в этой области. Частоту в области 618 см^{-1} по форме можно отнести к изучаемому фрагменту. Однако потенциальная энергия данного колебания распределена достаточно равномерно по естественным координатам ($E_{\text{полн}} = 27,89\% (\text{NN}) + 24,5\% (\text{CN}) + 11,9\% (\text{CNC}) + 8,3\% (\text{NNO}) + 9,3\% (\text{ONO})$) и нет преимущественно выделенной деформации с максимальным вкладом в энергию данного колебания. Поэтому можно ожидать вероятное смещение частоты в этой области спектра для других соединений с аналогичной группировкой.

Деформационные колебания типа NNO , лежащие в низкочастотной области 220 см^{-1} , судя по форме и распределению энергии ($E_{\text{полн}} = 99\% (\text{NNO})$), также можно считать характеристичными по форме и частоте для группировки $-\text{NO}_2$.

Для того чтобы более определенно судить о характеристичности рассмотренных нами колебаний для исследуемой группировки, на следующем этапе работы решалась прямая задача для молекулы NH_2NO_2 (НА) [2] (см. рис. 1) с тем, чтобы проследить за поведением рассмотренных выше нормальных колебаний в другой молекулярной системе, содержащей группу $-\text{NO}_2$. Анализ и интерпретация полученных результатов (см. табл. 1) дают возможность сделать это.

Так, положение частот в области 1359 и 1542 см^{-1} для нитрамида практически не меняется по отношению к соответствующим частотам ДМНА соответственно 1341 и 1528 см^{-1} . Энергия полностью расстра-

чивается на деформацию элементов группировки $-\text{NO}_2$ (например, для частоты 1359 см^{-1} $E_{\text{полн}}=41,3\% (\text{NO})+27,9\% (\text{NN})+15,8\% (\text{ONO})$), смещение атомов указывает на локализацию данных нормальных колебаний внутри $-\text{NO}_2$. Формы рассматриваемых колебаний совпадают вплоть до коэффициентов, т. е. в данном случае можно говорить об устойчивой характеристичности по частоте и форме для группы атомов $-\text{NO}_2$.

Частота в области 997 см^{-1} по форме соответствует частоте 976 см^{-1} для ДМНА, т. е. положение этих частот достаточно стабильно. Распределение энергии в данном колебании $E_{\text{полн}}=36,9\% (\text{NN})+47,6\% (\text{NO})+9,2\% (\text{ONO})$, т. е. вся энергия идет на «раскачку» группировки $-\text{NNO}_2$. Таким образом, можно считать, что и нормальные колебания в области $970-990 \text{ см}^{-1}$ локализованы внутри группировки и характеристичны по частоте. Как и предполагалось выше, при анализе нормальных колебаний молекулы ДМНА в области 700 см^{-1} происходит сдвиг частоты (618 см^{-1} для ДМНА), т. е. характеристичности по частоте не наблюдается. Тем не менее анализ потенциальной энергии для данного колебания ($E_{\text{полн}}=53,71\% (\text{NN})+25,2\% (\text{ONO})+14,4\% (\text{NNO})$) и смещений атомов из положения равновесия указывает на локализацию колебаний внутри группировки $-\text{NNO}_2$.

Частота в области 330 см^{-1} по форме принадлежит антисимметричному деформационному колебанию NNO и соответствует частоте 223 см^{-1} для ДМНА. Энергия, растрчиваемая на это колебание, полностью идет на деформацию угла NNO ($E_{\text{полн}}=99\% \text{ NNO}$). Однако происходит смещение частоты при переходе от одной молекулы к другой и ожидаемая характеристичность по частоте не подтверждается. По-видимому, существующее в этом случае ненулевое кинематическое взаимодействие между группировками (смещаются практически все атомы из положения равновесия) влияет на положение частоты, сдвигая ее в область 330 см^{-1} . В результате смена окружения является причиной нарушения характеристичности по частоте для $-\text{NO}_2$ группы.

Интересно отметить, что характеристичность по форме существует.

Таким образом, проведенный анализ позволяет указать для систем типа R_2-NO_2 интервалы возможного проявления характеристических нормальных колебаний. Так, в области 1500 см^{-1} интервал возможного появления частот -30 см^{-1} , в области 1350 см^{-1} -40 см^{-1} , в области 250 см^{-1} -100 см^{-1} .

Расчет и анализ спектральных характеристик структур типа $\text{R}_3\text{C}-\text{NF}_2$

Исследование характеристичности нормальных колебаний структур типа $\text{R}_3\text{C}-\text{NF}_2$ для группировки $-\text{NF}_2$ и определение интервалов характеристичности этих колебаний проводились на моделях молекул метилдифторамина [2] (МДФА) и триметилдифторамина (ТМДФА). Пространственная структура и совокупность колебательных координат представлены на рис. 1.

Для решения задачи о характеристичности нормальных колебаний, как уже выяснено, необходим расчет колебательного спектра исследуемых соединений, требующий знания набора силовых постоянных, который был получен в результате квантово-химического расчета для молекулы МДФА. Все колебательные и квантово-химические расчеты проводились с помощью программ, ссылки на которые даются в предыдущем разделе и в дальнейшем изложении опускаются. В табл. 2 дан рассчитанный и интерпретированный колебательный спектр МДФА. Остановимся на анализе тех частот, которые обусловлены колебаниями $-\text{NF}_2$ группы.

Рассматривая формы, мы можем выделить ряд частот, связанных с колебаниями указанной группировки.

Так, частоты в области 970 и 893 см^{-1} по форме могут быть отнесены к колебаниям группировки $-\text{NF}_2$, а именно — к валентным коле-

баниям NF-связей, но определенный вклад в матрицу форм вносит и деформация углов NCH. Поэтому по форме эти частоты не являются характеристичными. Распределение энергии по степеням свободы в этих колебаниях (например, для частоты 970 см^{-1} $E_{\text{полн}}=71\% \text{ (NF)} + 24,9\% \text{ (FNF)}$) говорит о том, что практически вся энергия растрчивается на «раскачку» группировки —NF_2 . Поэтому, по-видимому, можно считать эти колебания характеристичными по частоте.

Деформационным колебаниям FNF и CNF соответствуют частоты 475 и 326 см^{-1} . Судя по распределению энергии, $E_{\text{полн}}=76,71\% \text{ (FNF)} + 20,9\% \text{ (NF)}$ для частоты 475 см^{-1} и $E_{\text{полн}}=84\% \text{ CNF}$ для 326 см^{-1} , видимо, можно говорить о характеристичности по частоте и форме соответствующих колебаний, т. е. как о вполне характеристических колебаниях для группировки —NF_2 .

В остальные нормальные колебания, хотя и вносят свой вклад элементы группировки —NF_2 , но он не является существенным, и мы эти частоты не рассматриваем.

На следующем этапе менялось окружение группировки —NF_2 ; радикал CH_3 был заменен радикалом $\text{—C(CH}_3)_3$ и рассматривалась уже молекула триметилдифторамина (ТМДФА) (рис. 2, б).

Расчет нормальных колебаний ТМДФА (табл. 2) позволяет проследить за поведением частот, отнесенных к колебаниям группировки —NF_2 в молекуле диметилфторамина при переходе к новой структуре этого ряда. Как показывает анализ, полоса 970 см^{-1} смещается в область 1064 см^{-1} . По форме ее можно отнести преимущественно к валентным колебаниям NF, хотя свой вклад вносят деформационные колебания CNF. Распределение энергии в данном колебании ($E_{\text{полн}}=86\% \text{ NF}$) подтверждает его характеристичность по частоте. Видимо, существенный сдвиг полосы связан с сильными кинематическими взаимодействиями группировок $\text{—C(CH}_3)_3$ и —NF_2 , поскольку колебания не локализованы и общий атом углерода (№ 2) смещается из положения равновесия. Полоса 893 см^{-1} в расчетном спектре поглощения ТМДФА также смещается в более высокочастотную область — к 938 см^{-1} . По форме и смещению атомов частота 938 см^{-1} относится к колебаниям исследуемой группы —NF_2 . Формы, естественно, несколько изменились, поскольку поменялся радикал и исчезли углы типа NCH, которые вносили вклад в форму нормального колебания 893 см^{-1} . Происходит некоторое перераспределение энергии по естественным координатам при переходе от первой модели ко второй. Так, для нормального колебания 938 см^{-1} на долю валентных NF приходится лишь 32% всей энергии. Видимо, в этом случае нельзя говорить о характеристичности ни по частоте, ни по форме.

Можно отметить колебания в области 493 и 286 см^{-1} (375 и 326 см^{-1} для МДФА) по форме, так же как и для МДФА, относящие-

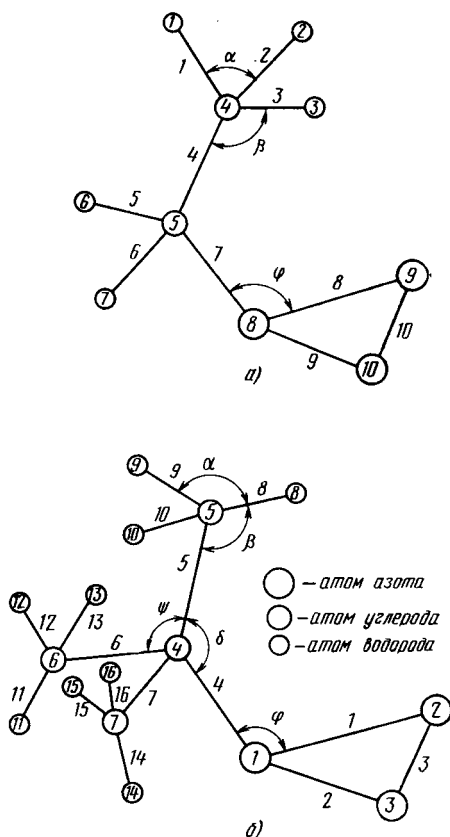


Рис. 2. Пространственная структура, нумерация атомов и система колебательных координат молекул метилэтилтриазирина (а) и триметилтриазирина (б).

Интерпретация колебательных спектров структур типа R_3C-NF_2

Расчетный спектр, ν , cm^{-1}	Форма колебаний	
	$(CH_3)_3C-NF_2$ (ТМДФА)	
2971	CH	
2971		
2972		
2803		
2803		
2802		
1469		(0,35) HCH, (0,3) CCH, (02) CC
1459		(0,65) HCH
1468		(0,6) HCH
1438		(±0,55) HCH, (±0,25) CCH
1437		CCH, HCH
1436		CCH, HCH
1409		(0,64) HCH, (0,2) CC
1400		(0,67) HCH, (0,28) CC
1355		(0,6) HCH, (0,44) CCH
1342	(0,62) CCH, (0,1) CN	
1341	(0,46) CCH, (0,39) HCH	
1337	(0,52) HCH, (0,4) CCH, (0,22) CN	
1064	(±0,27) NF, (±0,16) CNF	
1027	(=0,15) NF, (±0,11) CN, 0,22 (CCH)	
1020	(0,4) CCH, (0,11) HCH	
1019	(0,68) CCH, (0,21) HCH, (-0,11) FNF	
978	(0,14) CC, 0,43 (HCH)	
979	(0,12) CC, (0,45) CCH, (0,11) HCH	
938	(±0,14) NF, (0,1) CN, (-0,18) FNF	
781	(-0,12) CC, (0,14) CNF	
493	(0,23) FNF, (-0,13) CCC	
460	(±0,12) CNF, (0,13) CC	
418	(-0,15) FNF, (-0,13) NCC	
286	(0,17) CNF, (-0,13) NCC	
274	(±0,11) CNF	
201	(±0,11) CNF	
181	(±0,11) NCC	
142	(0,11) CCC	
	CH_3-NF_2 (МДФА)	
2973	CH	
2972		
2802		
1479		(±1,066) HCH, (±0,43) NCH
1478		(=1,23) HCH, (=0,5) NCH
1411		(=0,65) NCH, (=0,65) HCH, (-0,17) CN
1200		(±0,56) NCH, (±0,46) HCH, (±0,16) NF
1168		(=0,67) NCH, (=0,53) HCH, (-0,11) NF
1140		(0,34) CN, (-0,18) CNF, (0,11) FNF
978		(±0,22) NF, (-0,3) NCH
893		(±0,2) NF, (=0,22) FNF, (±0,27) NCH
475		(-0,28) FNF
354		(±0,22) CNF
326		(=0,23) CNF

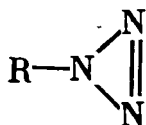
Интерпретация колебательного спектра структур типа $R-N_3$

Расчетный спектр, ν , cm^{-1}	Форма колебаний
	$(CH_3)_3C-N_3$ (ТМТА)
Область 2970—2810	CH
1603	(0,38) N=N, (0,17) NN
1478	(0,7) HCH, (0,38) CCH
1470	(0,86) HCH, (0,35) CCH
1468	(0,8) HCH, (-0,3) CCH
1453	(-0,98) HCH, (-0,27) CCH
1453	(-0,96) HCH, (0,28) CCH
1452	(±0,65) HCH, (0,18) CCH
1401	(0,5) HCH
1400	(0,4) HCH, (0,39) CCH
1323	(-0,28) CN, (0,77) NCC, (0,4) HCH, (0,26) CCH
1300	(-0,21) CC, (-0,11) CN, (0,19) CNN, (0,26) NCC
1284	(-0,3) CC, (0,24) HCH
1092	(0,26) NN, (0,28) CCH
1015	(0,45) CCH, (0,23) HCH
1014	(±0,39) CCN, (±0,17) HCH
974	(-0,12) CC, (0,41) CCH
972	(0,4) CCH, (-0,15) CCH
916	(+0,15) NNC, (-0,15) CN, (-0,29) CCH
743	(0,15) CN, (0,11) CC, (-0,22) CNN
697	(±0,22) NN, (-0,14) NCC, (0,11) CNN
572	(±0,22) NNC, (0,18) CCN
485	(±0,2) CNN, (±0,17) NCC
369	(0,24) CCN
341	(0,24) CCN
319	(0,2) CCN
248	(-0,15) CCN
221	(-0,15) CCN
	$CH_3-CH_2-N_3$ (МЭТА)
Область 2960—9882	CH
1607	(0,38) N=N, (0,17) NN, (0,1) NCH
1493	(0,7) NCH, (0,6) CCH
1411	(1,08) HCH
1410	(-0,38) HCH
1395	(0,9) HCH, (0,42) CCH
1320	(0,68) NCH, (0,61) CCH
1312	(1,4) HCH
1134	(0,17) NN, (0,18) NNC, (0,45) CCH
1109	(0,28) CC, (0,19) NCH, (0,34) CCH
1065	(0,18) NN, (0,17) CN, (0,27) NCH
997	(0,71) HCH, (0,48) CCH
993	(-0,16) CN, (0,46) CCH, (0,24) CNN
761	(0,19) CN, (0,15) NN, (0,12) HCH
689	(0,23) NN, (0,11) CNN, (0,14) CCH
579	(0,2) CNN, (0,2) NCH, (0,2) CCH
509	(±0,13) CNN
124	(0,1) CNN

ся к деформационным колебаниям углов FNF и CNF соответственно. На долю этих колебаний приходится около 50 % всей энергии. Анализ смещений атомов (смещаются атомы азота и фтора) указывает на локализацию рассматриваемых колебаний внутри группировки $-\text{NF}_2$. Таким образом, ранее выдвинутое предположение о частотах, лежащих в области $475-286 \text{ см}^{-1}$, как о вполне характеристичных для группы $-\text{NF}_2$ подтверждается расчетом нормальных колебаний молекулы ТМДФА. На основании проведенного анализа, обобщая полученные результаты, ряд колебаний можно считать локализованными внутри группировки $-\text{NF}_2$ и говорить о них, как о характеристичных колебаниях структур типа R_3NF_2 для данной группы. Рассмотренные спектр-структурные корреляции представлены ниже: в области 1000 см^{-1} интервал частот 100 см^{-1} ; в области $450 \text{ см}^{-1}-40 \text{ см}^{-1}$ и в области $30 \text{ см}^{-1}-40 \text{ см}^{-1}$.

Расчет и анализ нормальных колебаний структур типа $\text{R}-\text{N}_3$

При изучении нормальных колебаний в структурах типа в качест-



ве радикалов использовались группы CH_3-CH_2- и $-\text{CH}_3$, т. е. были исследованы модельные соединения метилэтилтриазирина (МЭТА) и триметилтриазирина (ТМТА). Их структура и принятая в расчете нулевая энергия связей и координат показаны на рис. 2. Расчет силовых постоянных позволил перейти к решению прямой задачи для МЭТА и второго модельного соединения ТМТА. В качестве исходной геометрии для МЭТА использовалась оптимизированная геометрия из квантового расчета. Геометрические параметры для ТМТА выбирались на основании оптимизированной геометрии МЭТА для группы $-\text{N}_3$ и изобутана [6]. Для этильной и метильной группировок подбирались силовые постоянные, полученные ранее в работах [4, 5].

С комбинированным таким образом набором силовых постоянных решались прямые спектральные задачи для описываемых соединений с целью выявления характеристичных колебаний в структурах типа $-\text{N}_3$ для трехчленного цикла. Судя по формам нормальных колебаний исследуемых соединений МЭТА и ТМТА (табл. 3) ряд частот можно отнести к колебаниям кольца.

Это прежде всего частоты в области 1600 см^{-1} . Колебание молекулы МЭТА в области 1607 см^{-1} по форме принадлежит валентным колебаниям цикла. Потенциальная энергия для данного колебания распределяется следующим образом: $E_{\text{полн}} = 86 \% (\text{N}=\text{N}) + 11 \% (\text{NN})$, т. е. вклад в энергию вносят только колебания атомов, образующих кольцо. Этот анализ позволяет предположить, что данная частота является вполне характеристичной по отношению к кольцу. То, что при переходе к молекуле ТМТА она практически не смещается (1603 см^{-1}), являясь устойчивой и по форме (коэффициенты в матрице форм при аналогичных элементах одинаковы) и по распределению энергии ($E_{\text{полн}} = 88,3 \% \text{ N}=\text{N} + 10,8 \% \text{ N}=\text{N}$), подтверждает это предположение. Судя по устойчивости формы, можно ожидать устойчивой интенсивности колебания при переходе от одной молекулы к другой. Отсутствие эксперимента для этих соединений оставляет этот тезис пока только предположением.

Анализ смещений атомов в данном нормальном колебании (сме-

щаются только атомы цикла и для МЭТА и ТМТА) также говорит о локализации колебаний внутри кольца.

Нормальное колебание в области 1134 см^{-1} (NN, NNC, CCH) для МЭТА сложной формы, суммарный вклад в энергию, вносимый группой координат, принадлежащих циклу, равен 25 %, т. е. распределение энергии происходит достаточно равномерно для всех групп атомов. В аналогичном нормальном колебании молекулы ТМТА (1092 см^{-1}) происходит перераспределение энергии по типам координат и на долю колебания кольца приходится уже 72,3 % всей энергии, т. е. в этом случае можно говорить о характеристичности по частоте нормального колебания. Очевидно, что свойства окружения (радикал $-\text{CH}_3-\text{CH}_2$) выделенной группировки являются причиной нарушения характеристичности рассматриваемого колебания, при переходе к другой молекуле характеристичность уже имеет место.

Частоты в области 900 и 750 см^{-1} , по-видимому, не являются характеристичными ни по форме, ни по частоте. Хотя в матрицу форм этих колебаний и вносит свой вклад колебания кольца, тем не менее форма колебаний сложная, и распределение энергии указывает на деформацию всей молекулы и зависимость данных нормальных колебаний от ее свойств как целого.

Полосу 689 см^{-1} в колебательном спектре МЭТА по форме можно отнести к колебаниям кольца. Вообще, надо отметить, что отнесение таких колебаний к определенным типам связей или углов в цикле некорректно, так как кольцевые колебания, как правило, сильно локализованы, что связано с наличием больших взаимодействий внутри кольца и с группами $-\text{CH}_3$. Поэтому возможно говорить о деформации всего кольца. На это непосредственно указывают и расчет форм рассматриваемых колебаний и смещение атомов из положения равновесия.

Данные о распределении энергии в этом колебании (87,4 % приходится на деформацию связей кольца) позволяют говорить о характеристичности по частоте. Положение соответствующей частоты в ТМТА (697 см^{-1}) и распределение энергии в этом колебании (89 % NN) служат подтверждением этому.

Область $500-580\text{ см}^{-1}$ — это область деформационных колебаний, связанных с кольцом. Как видно из табл. 3, формы для них смешанные: наряду с деформациями кольца «замешиваются» деформации, связанные с другими группами атомов. Например, для частоты 579 см^{-1} (МЭТА) являются колебания, связанные с этильной группировкой. Что касается распределения энергии, то здесь преимущественный вклад в рассматриваемое колебание вносят все же деформации угла CNN (44 %). При замене радикала на $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, т. е. для молекулы ТМТА, энергетический вклад CNN возрастает до 54 % и положение полосы практически сохраняется.

Таким образом, для структур типа R $-\text{N}_3$ нормальные колебания, лежащие в области 1600 см^{-1} , обладают устойчивой характеристичностью по отношению к циклу; нормальные колебания в области 1100 см^{-1} можно считать характеристичными по частоте и локализованными внутри группы $-\text{N}_3$; характеристичностью по частоте обладают нормальные колебания структур типа R $-\text{N}_3$ в области 690 и $500-580\text{ см}^{-1}$ для цикла.

В конечном итоге можно назвать следующие области характеристичных колебаний для рассмотренных структур: $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ интервал возможного появления характеристичных частот 30 см^{-1} ; $1100\text{ см}^{-1}-40\text{ см}^{-1}$; $500-700\text{ см}^{-1}-30\text{ см}^{-1}$.

Сдвиги частот нормальных колебаний, попадающие в пределы погрешности метода расчета колебательных спектров молекул ($\leq 20\text{ см}^{-1}$) при оценке частотных интервалов, увеличивались до такой степени, чтобы данный частотный интервал был, по крайней мере, больше 20 см^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольконштейн М. В., Грибов Л. А. и др. Колебания молекул. — М.: Наука, 1972. — 2. Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. — Л.: Химия, 1978. — 3. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 4. Мерзляк Т. Т., Рыбальченко И. В., Грибов 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. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. — 7. Шатохин 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. — 8. Эляшберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. — М.: Наука, 1980. — 9. Vinham R. C., De Wag M. J. S., Lo P. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 1285. — 10. Grundmann C. J. Mellon Inst., Pittsburgh, Penna.

Статья поступила 28 ноября 1988 г.

SUMMARY

Calculations of vibration spectra for dimethylnitramine, nitramide, methyldifluorinamine, trimethyldifluorinamine, methylethyltriairine and trimethyltriairine compounds have been performed using computed molecular parameters. Solution of vibratory problems allowed to obtain a number of characteristics (frequency, shape, shifting atoms from equilibrium position, energy distribution in normal vibration) of the compounds studied, and their interpretation resulted in the conclusions on characteristic vibrations for the classes chosen.