

УДК 535.33

РАСЧЕТ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ КАРБАМАТОВ

С. А. СТЕПАНИН
(Кафедра физики)

Проведен расчет частот колебаний карбаматов. Получены силовые постоянные, пригодные для расчета как первичных, так и вторичных аминокарбаматов. Дана подробная интерпретация полос поглощения в инфракрасных спектрах изучаемых объектов.

В работах [6—8] описаны синтез и свойства карбаматов, представляющих собой органические соли карбамидной кислоты H_2NCOOH , высказаны предположения об их структуре на основании результатов физико-химических исследований. В растворах карбаматов, а также в твердом состоянии возможно существование нескольких форм. Соотношение между ними может меняться в зависимости от концентрации раствора, температуры и природы растворителя. Кроме того, предполагается наличие димерных структур в комплексе [6].

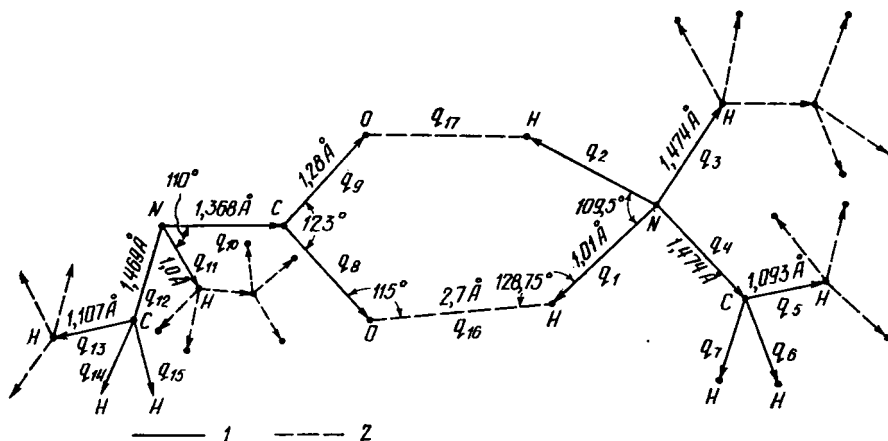
Привлечение расчетных методов необходимо для того, чтобы подтвердить наличие тех или иных структур карбаматов, определить соотношение между ними, найти коэффициенты изотопического замещения для каждой из возможных форм карбаматов.

Первоочередной задачей является установление силового поля для простейших представителей карбаматов. Нам пришлось задать ее приближенно, основываясь на геометрических данных отдельных фрагментов [1] — простейших аминов и карбамидной кислоты. Углы при атомах углерода приняты равными тетраэдрическим ($109,5^\circ$). Атом азота в алифатической части образует искаженный тетраэдр,

в кислотной части — правильную пирамиду. Расстояние $O...N$ приближенно оценивалось исходя из известного соотношения частоты валентного колебания связанной OH -группы и длины водородной связи [4]. Авторы полагают, что такая оценка правдомерна из-за близости частот валентных колебаний NH - и OH -групп. Обе части ионной пары располагались симметрично, что позволило разбить задачу по симметрии в случае второй молекулы.

На рисунке представлена система естественных координат, принятых при расчете, и геометрические параметры. Экспериментальные спектры взяты из работы [6]. Расчет проводился в рамках валентно-оптической схемы по методу, изложенному в [2], по программам, опубликованным в [3]. Силовое поле в нулевом приближении заимствовано из [5], впоследствии параметры варьировались.

В табл. 1 приведены силовые постоянные, полученные при расчете метиламинкарбаматов. Практически с этим же полем был рассчитан представитель вторичных аминов — диэтилкарбамат. Все замены силовых постоянных были обусловлены соответствующими замещениями H - или CH_3 -связей на этиловый радикал. При расчете карбаматов нами не вводились неплоские



Система естественных координат, принята при расчете карбаматов.

1 — метиламинкарбамат; 2 — диэтилкарбамат.

Силловые постоянные карбаматов в $10^6 \cdot \text{см}^{-2}$

$$\begin{aligned}
&K_1=K_2=K_3=9,8; K_4=8,0; K_5=K_6=K_7=7,92; K_8=K_9=14,0; K_{10}=11,0; K_{11}=11,0; K_{12}= \\
&=7,8; K_{13}=K_{14}=K_{15}=7,92; K_{16}=K_{17}=0,05; H_1^2=H_1^3=H_2^3=-0,1; H_1^4=H_2^4=H_3^4=0,05; \\
&H_1^{16}=H_2^{17}=0,01; H_4^5=H_4^6=H_7^4=0,05; H_5^6=H_5^7=H_6^7=0,05; H_8^9=1,5; H_8^{10}=H_9^{10}=0,5; H_8^6= \\
&=H_9^{17}=0,4; H_{10}^{11}=H_{11}^{12}=0,05; H_{10}^{12}=0,2; H_{11}^{13}=H_{12}^{14}=H_{12}^{15}=0,05; H_{13}^{14}=H_{13}^{15}=H_{14}^{15}=0,05; \\
&A_1^{1,2}=A_1^{1,3}=A_1^{1,4}=A_2^{1,2}=A_2^{2,3}=A_3^{1,3}=A_3^{2,3}=A_3^{3,4}=0,4; A_1^{1,16}=A_2^{1,17}=0,05; A_4^{1,4}= \\
&=A_4^{2,4}=A_4^{3,4}=0,81; A_4^{4,5}=A_4^{4,6}=A_4^{4,7}=0,6; A_5^{4,5}=A_5^{5,6}=A_5^{5,7}=A_6^{4,6}=A_6^{5,6}=A_6^{6,7}= \\
&=A_7^{4,7}=A_7^{5,7}=A_7^{6,7}=0,4; A_8^{8,9}=A_8^{8,10}=A_9^{8,9}=A_9^{9,10}=0,3; A_8^{8,16}=A_9^{9,17}=0,1; A_{10}^{8,10}= \\
&=A_{10}^{9,10}=0,5; A_{10}^{10,11}=A_{10}^{12}=0,4; A_{11}^{10,11}=0,08; A_{11}^{11,12}=0,05; A_{12}^{11,12}=A_{12}^{10,12}=0,4; \\
&A_{12}^{12,13}=A_{12}^{12,14}=A_{12}^{12,15}=0,6; A_{13}^{12,13}=A_{13}^{13,14}=A_{13}^{13,15}=0,4; A_{14}^{12,14}=A_{14}^{13,14}=A_{14}^{14,15}= \\
&=A_{15}^{12,15}=A_{15}^{13,15}=A_{15}^{14,15}=0,4; K_{1,2}=0,73; K_{1,3}=K_{2,3}=0,8; K_{1,4}=K_{2,4}=K_{3,4}=1,1; \\
&K_{4,6}=K_{4,7}=0,92; K_{5,6}=K_{5,7}=K_{6,7}=0,71; K_{8,9}=2,1; K_{8,10}=K_{9,10}=1,16; K_{10,11}= \\
&=K_{11,12}=1,3; K_{10,12}=1,26; K_{12,13}=K_{12,14}=K_{12,15}=0,98; K_{13,14}=K_{13,15}=K_{14,15}= \\
&=0,75; K_{9,17}=K_{8,16}=0,2; K_{2,17}=K_{1,16}=0,35; 1_{1,2}^1=1_{1,2}^2=1_{1,3}^1=1_{1,3}^2=1_{1,4}^1=1_{1,4}^2= \\
&=-0,035; 1_{1,2}^3=1_{1,2}^4=-0,04; 1_{1,4}^3=1_{1,4}^4=1_{2,4}^3=1_{2,4}^4=-0,07; 1_{8,9}^{10}=1_{8,9}^{11}=1_{8,10}^{10}=-0,06 \\
&1_{10,11}^{12}=1_{10,11}^{13}=-0,1; 1_{10,11}^{14}=1_{11,12}^{10}=0,09
\end{aligned}$$

координаты вследствие большого порядка векового уравнения и отсутствия соответствующих им силовых постоянных. Поэтому ряд экспериментальных частот в длинноволновой области спектра не мог быть сопоставлен с теоретическими данными. В целом, как видно из табл. 2, получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и рассчитанных частот, что соответствует поставленной задаче. Интерпретация спектра в основном совпадает с эмпирическими отнесениями, предложенными в а[7]. Однако расчет дает более детальную информацию о формах ко-

лебаний частот, в том числе о металлических или этильных группах, а также о водородном мостике О...Н. Нами не приводится аналогичная таблица для диэтиламинкарбамата, так как спектры двух соединений очень близки как по частотам, так и по интерпретации полос. Это согласуется с результатами, полученными одним из авторов. Детальное изучение карбаматов в растворах и твердом состоянии позволило авторам [8] сделать вывод о второстепенной роли типа алифатических аминов в образовании различных структур.

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные частоты и отнесения полос поглощения метиламинкарбамата

Частоты		Отнесения	Частоты		Отнесения
экспериментальные	рассчитанные		экспериментальные	рассчитанные	
3460	3443	ν NH	1161		δ C ₀ NH, CNH
3295	3287	ν_{as}^+ NH ₃	1081		δ NCH
	3285	ν_{as} +NH ₃	1055	1070	ν CN, δ NCH
	3135	ν_{as} +NH ₃	1003	1006	ν +NC
	2942	$\nu\nu_{as}$ CH	990	973	δ NCH
	2868	ν_{as} CH		963	δ +NCH
1685	1702	ν CO, δ NCO, C()NH, CNH		930	δ NCH, ν CN
1655	1642	ν NC, CO, δ OCO, NCO		928	δ +NCH
1600	1592	δ + NH ₃	813		
1565	1563	δ + NH ₃ , C ₍₀₎ NH, CNH	715		
	1523	δ C ₍₀₎ NH, CNH	690		
1490	1476	δ CH ₂ (кисл), +NH ₃	655	663	δ OCO, CO...H, NCO
	1474	δ CH ₂ (кисл), +NH ₃	580		
	1471	δ CH ₂ ? (кисл)		512	δ NH...O, ν O...H
1455	1454	δ CH ₂ (алиф)		492	δ NCO
1345	1375	δ CH ₂ , CCH (кисл)		296	ν O...H
1300	1314	δ CH ₂ , CCH (алиф)		105	ν O...H, δ CO...H
	1211	δ H+NC, +NH...O		74	ν O...H
1137	1162	δ H+NC.+ NCH			

Заклучение

Получено силовое поле, необходимое для расчета карбаматов. Силовые постоянные

пригодны для расчета как первичных, так и вторичных аминокарбаматов. Дана интерпретация полос поглощения в инфракрасном спектре карбаматов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилков Л. В., Матрюков 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. Деметьев В. А., Смирнов В. И., Грибов Л. А. Фортран-программы для расчета колебаний молекул — ВИНТИ № 4018—76, деп. 1976. — 4. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. — М.: Мир, 1964. — 5. Степанян С. А., Грибов Л. А., Попов Е. М. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 3, с. 149—160. — 6. Ubavka B. Mioc, Slobodan V. Ribnikar. — Bulletin de la Societe Chimique Beograd, 1978, t. 43, N 9, p. 603—612, — 7. Ubavka B. Mioc, Slobodan V. Ribnikar. — Bulletin de la Societe Chimique Beograd, 1978, t. 43, N 10, p. 725—732. — 8. Ubavka B. Mioc, Slobodan V. Ribnikar. — Bulletin de la Societe Chimique Beograd, 1979, t. 44, N 3, p. 189—194.

Статья поступила 20 июня 1986 г.

SUMMARY

Calculation of carbamate fluctuation frequencies was performed, satisfactory coincidence of experimental and calculated frequencies being obtained. Power constants of these compounds which fit for calculating both primary and secondary aminocarbamates have been computed. A detailed interpretation of absorption bands in infrared carbamate spectra is given.