

УДК 539.196:535.33

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА И СИЛОВОЕ ПОЛЕ МОЛЕКУЛ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И 1,2,4-НИТРОТРИАЗОЛА

Т. Т. МЕРЗЛЯК

(Кафедра физики)

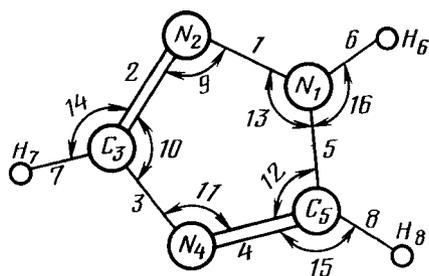
Проведено теоретическое исследование (на базе метода MINDO/3) в системе зависимых естественных координат) пространственного строения и силовых полей 1,2,4-триазола и 1, 2, 4-нитротриазола. Найден оптимизированный геометрия и наборы силовых постоянных молекул. Для молекулы 1, 2, 4-триазола оптимизированная геометрия сравнивается с экспериментальной, а полученное в результате квантового расчета силовое поле используется для решения прямой спектральной задачи ПСЗ. Результаты решения ПСЗ обсуждаются с точки зрения наличия в молекуле нормальных колебаний, характеристичных по форме относительно к группе атомов, которые образуют триазольное кольцо.

Гетероциклические соединения в силу многообразия свойств и широкого практического использования постоянно привлекают внимание исследователей. В частности, большой интерес представляют азотсодержащие гетероциклы, к числу которых относятся молекула триазола и ее нитропроизводная. С целью изучения некоторых важнейших свойств этих молекул было проведено теоретическое исследование их пространственной структуры и силового поля по методике, изложенной в работах [5, 6], на основе полуэмпирического метода MINDO/3. Расчеты выполнены на ЭВМ ЕС-1060 с использованием комплекса программ [7].

Задача минимизации энергии молекул решалась в системе зависимых естественных координат (рис. 1). При проведении квантового расчета использовали режим оптимизации геометрии. Исходная геометрия молекулы 1,2,4-триазола заимствована из работы [8]. Для нитропроизводной триазола исходная геометрия была сформирована на основе эмпирических данных о геометрии триазола и данных о структуре группы NO_2 [1].

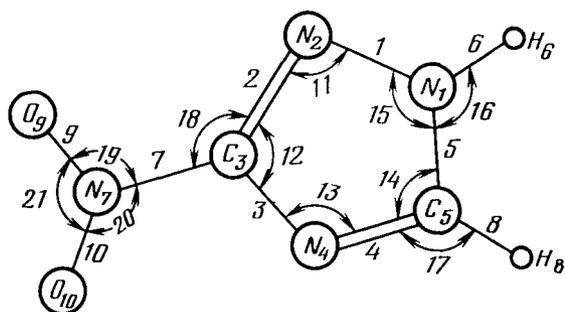
При поиске оптимизированной геометрии и силовых постоянных в системе зависимых естественных координат с использованием квантового метода исследователь сталкивается с выбором нулевого приближения диагональных элементов матрицы силовых постоянных U_0 . Применяемая методика не требует абсолютно точных знаний U_0 . Достаточно угадать лишь порядок значений силовых постоянных, стоящих на диагонали матрицы U_0 . Это легко сделать, воспользовавшись эмпирическими данными о силовых полях молекул, которые имеются для большого числа соединений и хранятся в специальных библиотеках молекулярных фрагментов. В настоящей работе выбор диагонального приближения матрицы силовых постоянных был сделан на основе эмпирических данных о силовом поле молекул пиррола, пиридина, а также силовых постоянных для группы NO_2 .

Результаты расчета оптимизированной геометрии для исследуемых структур наряду с экспериментальными данными для молекулы 1,2,4-триазола [8] представлены на рис. 2. Сопоставляя результаты расчета с экспериментом, необходимо помнить о том, что используемая методика поиска оптимизированной геометрии позволяет определить углы с точностью $2-4^\circ$ и длины связей до $0,01 \text{ \AA}$. Сравнение оптимизированной геометрии, полученной для молекулы 1,2,4-триазола, с экспериментом (рис. 2, *a* и *б*) показало, что в пределах точности расчета длины связей кольца практически не изменились. Увеличение длины связи $\text{N}-\text{H}$ составило $0,04 \text{ \AA}$. Наиболее существенно изменились связи $\text{C}-\text{H}$ (возрастание на $0,07-0,08 \text{ \AA}$) и внешние валентные углы, образованные атомами $\text{C}^5\text{N}^1\text{H}^6$ и $\text{N}^4\text{C}^5\text{H}^8$ (возрастание соответственно на $14,5$ и



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7	Q_8	α_{12}	α_{23}	α_{34}	α_{45}	α_{15}	β_{27}	β_{48}	β_{56}	β_6	ρ_7	ρ_8

I



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7	Q_8	Q_9	Q_{10}	α_{12}	α_{23}	α_{34}	α_{45}	α_{15}	β_{56}	β_{48}	β_{27}	γ_{79}	δ_{710}	δ_{910}

Рис. 1. Пространственное строение и системы естественных координат.

I — 1,2,4-триазол; II — 1,2,4-нитротриазол.

7°). Интересно отметить, что указанные изменения полностью сохраняются при переходе к нитропроизводной молекуле триазола (рис. 2, в). Это подтверждает устойчивость решения, полученного из квантового расчета.

Оптимизированная геометрия молекулы 1,2,4-нитротриазола представлена на рис. 2, в. Ее сравнение с оптимизированной геометрией молекулы 1,2,4-триазола показывает, что наличие группы NO₂ слабо меняет геометрию кольца, причем эти незначительные изменения затрагивают главным образом углы, прилежащие к атому C³, который и соединен в молекуле нитротриазола с группой NO₂. Оптимизированные длины связей и углы группы NO₂ очень близки к оптимизированным геометрическим параметрам той же группы, которые получены для молекулы фтординитроэтана (рис. 2, з), что свидетельствует об устойчивости геометрического строения группы NO₂ в различных соединениях.

Найденная оптимизированная геометрия молекул 1,2,4-триазола и 1,2,4-нитротриазола была использована при определении силовых полей этих структур, а также при решении прямой спектральной задачи для молекулы 1,2,4-триазола.

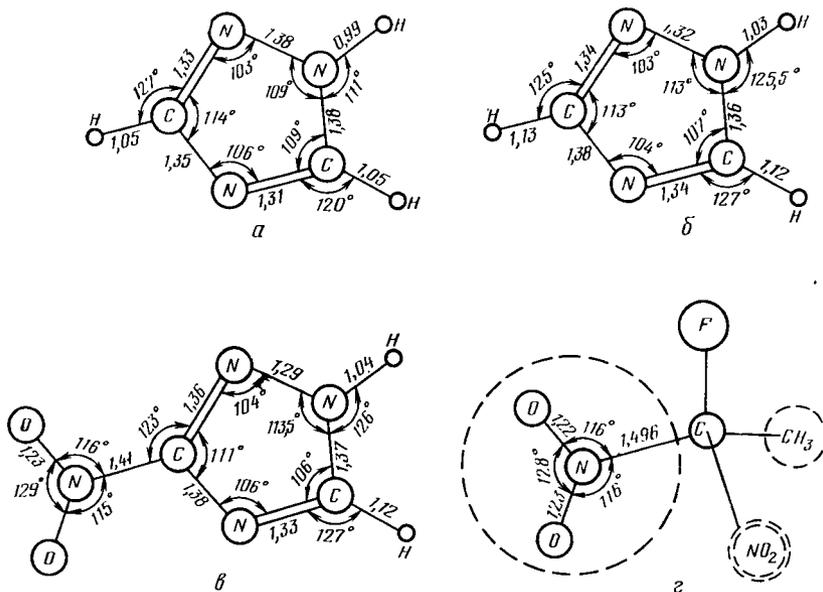


Рис. 2. Экспериментальная (а) и оптимизированные (б, в, г) геометрии молекул.

а, б — 1,2,4-триазол; в — 1,2,4-нитротриазол; г — фтординитроэтан.

Силловые постоянные молекулы 1,2,4-триазола, полученные из квантового расчета, погрешности вычисления параметров, значения диагональных элементов матрицы силковых постоянных, полученные с учетом корректирующих множителей [4], и условия, при которых проводился квантовый расчет (значения управляющих параметров б, MAXP, IANG), представлены в табл. 1. Обозначения силковых постоянных соответствуют [2]. Нумерация естественных координат дана на рис. 1.

Полное силковое поле молекулы 1,2,4-нитротриазола также было найдено из квантового расчета. При сравнении силковых постоянных, относящихся к кольцам структур I и II (рис. 1), выявлено их большое сходство. Поскольку, как отмечалось выше, оптимизированные геометрии колец обеих структур различаются незначительно, для молекулы нитротриазола в табл. 2 приводятся данные о силковом поле только для группы NO₂ и ее ближайшего окружения. Обозначения в табл. 2 и табл. 1 аналогичны. Анализ найденных силковых постоянных показал, что квантовый расчет правильно передает известные из эмпирических расчетов закономерности молекулярных силковых полей. Так, во всех случаях соблюдается соотношение между порядками значений силковых постоянных связей и углов, связей и взаимодействий типа связь—связь и связь—угол. Наличие группы NO₂ в случае молекулы 1,2,4-нитротриазола проявляется в изменении силковой постоянной угла NCN= α_{34} и некоторых взаимодействий ближайшего окружения группы NO₂.

Полученное из квантового расчета силковое поле молекулы 1,2,4-триазола было использовано для расчета колебательного спектра этой молекулы [2]. При решении прямой спектральной задачи применяли ту же систему естественных координат, что и при решении квантовой задачи (рис. 1, структура I). Результаты решения прямой спектральной задачи в виде частот и форм нормальных колебаний представлены в табл. 3. Первоначально задачу решали с силковым полем II (табл. 1). При этом силковые постоянные координат выхода связей C—H и N—H не определяли из квантового расчета, они были приняты эмпирически на основе данных для сходных структур. Наличие экспериментального спектра для этой молекулы [9] позволило уточнить силковые постоянные растяжения связей N—H и C—H благодаря высокой харак-

Таблица 1

Силловые постоянные (10^6 см^{-2}) молекулы 1,2,4-триазола, полученные из квантового расчета (I), с учетом корректирующих множителей (II), в результате решения ОСЗ (III)

Силловая постоянная	I $\delta=0,20$; MAXP-300; IANG-1			Силловая постоянная	I $\delta=0,20$; MAXP-300; IANG-1			Силловая постоянная	I $\delta=0,20$; MAXP-300; IANG-1		
	II	III	II		III	II	III		II	III	
K_1	$14,38 \pm 1,06$	10,78		H_4^8	$0,25 \pm 0,25$			l_{23}^{127}	$0,64 \pm 0,12$		
H_1^2	$1,86 \pm 0,49$			A_4^{34}	$0,33 \pm 0,39$			K_{34}	$3,09 \pm 1,38$	3,71	
H_1^5	$2,35 \pm 0,72$			A_4^{45}	$1,32 \pm 0,56$			l_{34}^{45}	$1,05 \pm 0,75$		
H_1^6	$1,20 \pm 0,33$			A_4^{48}	$0,51 \pm 0,15$			l_{34}^{48}	$0,27 \pm 0,12$		
A_1^{12}	$3,96 \pm 0,82$			K_5	$12,57 \pm 0,78$	9,43		K_{45}	$1,56 \pm 1,18$		
A_1^{15}	$3,58 \pm 1,02$			H_5^6	$0,35 \pm 0,28$			l_{45}^{15}	$-0,69 \pm 0,48$		
K_2	$13,11 \pm 0,44$	9,84		H_5^8	$0,32 \pm 0,22$			l_{45}^{48}	$0,75 \pm 0,12$		
H_2^3	$2,84 \pm 0,38$			A_5^{15}	$0,48 \pm 0,58$			l_{45}^{56}	$0,23 \pm 0,11$		
H_2^7	$0,69 \pm 0,28$			A_5^{56}	$0,36 \pm 0,12$			K_{15}	$4,24 \pm 1,13$	5,09	
A_2^{27}	$0,38 \pm 0,13$			K_6	$11,92 \pm 0,70$	8,94	9,17	l_{15}^{56}	$0,80 \pm 0,09$		
K_3	$9,45 \pm 1,03$	7,09		K_7	$9,85 \pm 0,39$	7,39	8,90	K_{48}	$0,96 \pm 0,06$	1,15	
H_3^4	$0,62 \pm 0,54$			K_8	$9,73 \pm 0,38$	7,30	8,90	K_{56}	$0,95 \pm 0,06$	1,14	
H_3^7	$0,62 \pm 0,25$			A_8^{48}	$-0,08 \pm 0,11$			ρ_6^{15}			0,50
A_3^{23}	$0,25 \pm 0,96$			K_{12}	$3,66 \pm 1,27$	4,39		ρ_7^{23}			0,55
K_{27}	$0,10 \pm 0,06$	1,20		l_{12}^{23}	$-1,21 \pm 0,46$			ρ_8^{45}			0,55
A_3^{34}	$0,36 \pm 0,13$			l_{12}^{15}	$3,29 \pm 1,04$						
K_4	$13,12 \pm 0,44$	9,8		l_{12}^{27}	$0,12 \pm 0,12$						
H_4^5	$3,38 \pm 0,39$			K_{23}	$0,65 \pm 1,24$	0,77					
				l_{23}^{34}	$0,98 \pm 1,24$						

теристичности соответствующих колебаний по форме. Таким образом, результаты расчета частот и форм колебаний, представленные в табл. 3, были получены с силовым полем II, в которое внесены изменения на основании решения обратной спектральной задачи для силовых постоянных растяжения связей N—N и C—N (табл. 1, III).

Таблица 2

Силловые постоянные (10^6 см^{-2}) группы NO_2 и ее ближайшего окружения в молекуле 1,2,4-нитротриазола, полученные из квантового расчета (I), с учетом корректирующих множителей (II)

Силловая постоянная	I $\delta=0,2$; MAXP-340; IANG-1	II	Силловая постоянная	I $\delta=0,2$; MAXP-340; IANG-1	II
K_7	$8,42 \pm 1,09$	6,73	A_9^{910}	$1,09 \pm 0,22$	
H_7^9	$0,69 \pm 0,39$		K_{27}	$1,04 \pm 0,26$	1,25
A_7^{27}	$0,01 \pm 0,24$		l_{27}^{79}	$0,25 \pm 0,13$	
A_7^{79}	$1,11 \pm 0,24$		K_{79}	$0,98 \pm 0,13$	1,17
K_9	$23,32 \pm 0,70$	18,65	K_{910}	$1,76 \pm 0,29$	2,11
H_9^{10}	$3,67 \pm 0,55$		l_{12}^{27}	$0,60 \pm 0,21$	
A_9^{79}	$0,88 \pm 0,17$		K_{23}	$2,96 \pm 0,44$	2,96*
			l_{23}^{27}	$1,04 \pm 0,25$	

* Корректирующий множитель равен 1.

Экспериментальные и вычисленные частоты и формы нормальных колебаний для молекулы 1,2,4-триазола

ν , см ⁻¹ эксп.	ν , см ⁻¹ расчет	Форма колебания
645	750	0,27*NCN ₁₀ , 0,24CNC ₁₁ , 0,18CNH ₁₆ ** , 0,25NCN ₉ , 0,16NCH ₁₄ , 0,16CN ₉
678	808	0,29NCN ₁₂ , 0,27CNC ₁₁ , 0,25CNC ₁₁ , 0,15NCH ₁₅ , 0,13NCN ₁₀ , 0,13CNC ₁₁
880	827	0,8 ρ_{CH_7} , 0,78 ρ_{NH}
925	926	1,23 ρ_{CH_7}
950	938	0,33NCH ₁₄ , 0,31CNH ₁₆ , 0,24NN ₁ , 0,19NNC ₉ , 0,15NCN ₁₀ , 0,12NCN ₁₂
975	952	0,49NCH ₁₅ , 0,21NCH ₁₄ , 0,20CN ₅ , 0,17NCH ₁₆ , 0,12CNC ₁₁
1040	997	1,03 ρ_{NH} , 0,91 ρ_{CH_8}
1055	1035	0,43NCH ₁₅ , 0,42NCH ₁₄ , 0,23CNC ₁₁
1149	1161	0,66CNH ₁₆ , 0,31NCN ₁₀ , 0,19CN ₂ , 0,16CN ₄ , 0,14NN ₁
1255	1252	0,74NCH ₁₄ , 0,44NCH ₁₅ , 0,35CNH ₁₆ , 0,23NNC ₉ , 0,22CN ₃
1270	1271	0,25CN ₂ , 0,23CN ₄ , 0,19CNC ₁₁ , 0,12NCN ₁₂
1378	1344	0,63NCH ₁₅ , 0,51CNH ₁₆ , 0,28CN ₅ , 0,25NCH ₁₄ , 0,17CNC ₁₁
1480	1438	0,62CNH ₁₆ , 0,49NCH ₁₄ , 0,38NCH ₁₅
3125	3108	1,02CH ₇
	3124	0,98CH ₈
3135	3137	0,99NH ₆

* Даны абсолютные значения элементов матрицы форм Lq .

** Соответствует номеру естественной координаты.

При решении прямой спектральной задачи для молекулы 1,2,4-триазола получено 16 частот нормальных колебаний одним блоком (молекула не имеет симметрии). Практически во всех областях спектра вычисленные частоты находятся в хорошем согласии с экспериментом. Исключение составляет область 650—700 см⁻¹, в которой находятся частоты колебаний кольца, имеющие сложную форму. В связи с этим экспериментальных данных оказалось недостаточно для уточнения силовых постоянных, соответствующих форме колебания путем решения обратной спектральной задачи. Форма данных колебаний передана правильно, что подтверждается данными по отнесению колебаний в области 600—700 см⁻¹ для молекулы пиридина и его производных [3].

Что касается характеристичности по форме колебаний молекулы 1,2,4-триазола, то, кроме валентных колебаний связей С—Н и N—Н и колебаний типа выхода этих связей из плоскости кольца, характеристичных по форме колебаний нет. Все остальные колебания имеют сложную форму, причем в колебаниях, которые по форме можно было бы отнести к колебаниям «скелета» кольца, всегда «замешаны» деформационные колебания внешних углов (СН, NCH). Таким образом, анализ форм колебаний молекулы 1,2,4-триазола показал, что колебания, характеристичные по форме для ядра молекулы, отсутствуют. Вероятно, это является общим свойством для замкнутых структур типа несимметричных колец.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилков Л. В., Мاستрюков В.С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. — Л.: Наука, 1981. — 2. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М., 1981. — 3. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. — 4. Шатохин С. А. Эффективный метод квантово-химического расчета параметров потенциальной функции и колебательных спектров многоатомных молекул в системе зависимых естественных координат. — Автореф. канд. дис. М., 1985. — 5. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перелыгин И. С. Журн. структурной химии, 1985, т. 26, № 4, с. 42—47. — 6. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перелыгин И. С. Журн. прикл. спектр., 1985, т. 43, № 2, с. 259—265. — 7. Шато-

хин С. А., Грибов Л. А., Перелыгин И. С. Программа для квантово-химического расчета параметров потенциальной поверхности многоатомных молекул. —

Деп. в ВИНТИ № 3747—85, М., 1985. с. 149. — 8.

Статья поступила 2 ноября 1988 г

SUMMARY

Theoretical investigation (based on MINDO/3 in the system of dependent natural coordinates) of space structure and vector fields of 1,2,4-triazol and 1,2,4-nitrotriazol has been conducted. Optimized geometry and sets of molecule force constants are found. For 1,2,4-triazol molecule the optimized geometry is compared with the experimental one, and the vector field obtained as a result of quantum calculation is used to solve a direct spectral PSZ problem. The results of PSZ solution are discussed from the point of view of the presence of normal vibrations in the molecule that in their shape are characteristic with respect to the group of atoms which form a triazol ring.