

Квантово-химическое изучение молекулярной структуры и колебательных спектров метилнитрита

© Шайхуллина Равия Масгутовна,¹⁺ Храпковский Григорий Михайлович,^{2*} Зверева Елена Евгеньевна³ и Мазилев Елисей Александрович⁴

¹ Кафедра физики. Камская государственная инженерно-экономическая академия. Пр. Мира, 68/19. г. Набережные Челны, 423810. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: (855) 258-95-36. E-mail: raviya1@yandex.ru

² Кафедра катализа. Казанский государственный технологический университет. Ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 231-42-53.

³ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Ул. акад. Арбузова, 8. г. Казань, 420088. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 275-18-92.

⁴ Отдел компьютерной химии. Казанский государственный технологический университет. Ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 231-42-53.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: метилнитрит, квантовая химия, молекулярная структура, конформации, колебательные спектры.

Аннотация

Представлены данные теоретического анализа колебательных спектров *цис*- и *транс*-конформаций метилнитрита современными неэмпирическими квантово-химическими методами, а также методами теории функционала плотности (*B3LYP*, *MP2*, *MP3*, *G2*) в базисах (6-31G(*d*) и 6-311++G(*df,p*)). Установлен наиболее подходящий метод расчета частот и форм нормальных колебаний на основе статистической обработки результатов эксперимента и расчета. Определены спектральные особенности конформационного состояния метилнитрита, эффекты образования внутримолекулярных водородных связей.

Введение

Квантово-химические методы в последние десятилетия широко используются для изучения строения, молекулярных спектров и реакционной способности органических соединений. Значительный интерес представляет использование этих методов для расчета колебательных спектров алифатических азотосодержащих соединений, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Методы колебательной спектроскопии позволяют повысить качество и существенно упростить методы аналитического контроля производства. Однако при этом возникает достаточно сложная проблема отнесения основных частот колебаний, которые во многих случаях не являются характеристическими [2]. В настоящее время имеются наиболее подробные сведения о колебательных спектрах (*ИК* и *КР*) алифатических нитросоединений [2].

Из всего массива экспериментальных результатов на практике, как правило, используют только частоты антисимметричных и симметричных валентных колебаний нитрогруппы – $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ и $\nu_s(\text{NO}_2)$. Сложность интерпретации экспериментальных спектров затрудняет понимание особенностей структуры и спектральных закономерностей в ряду нитросоединений. Проводимые в последние годы исследования строения и свойств указанных соединений с применением методов квантовой химии дают возможность получать достоверную информацию и представляют значительный интерес. Например, результаты квантово-химических расчетов на уровне *Хартри-Фока* (RHF), теории возмущения *Меллера-Плессе* второго порядка (MP2), теории функционала плотности (*B3LYP*) структурных параметров и колебательных частот нитрометана и других моонитроалканов показали хорошее согласие с эксперимен-

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ... ____ 10-20 тальными данными [1,2]. Для таких соединений авторами отмечены преимущества расчета на уровне $B3LYP/6-311++G(2dp)$, поскольку в этом случае величина средней и максимальной ошибки при вычислении частот не превышала 1.8% и 3.7%, соответственно. Расширение базиса приводит к изменениям силовых постоянных связей. В частности, силовая константа связи N-O составляет 10.309 и 10.892 в базисах $6-311++G(2dp)$ и $6-31G(d)$, соответственно. Такие различия практически не влияют на форму колебаний. В случае нитроэтана при использовании метода $B3LYP/6-311++G(2dp)$ также отмечено хорошее согласие теории и эксперимента. Среднее отклонение рассчитанных частот от экспериментальных составило всего ~2%. Методы RHF , $MP2$ дают худшие результаты при расчете частот и требуют использования масштабирующих множителей для корректировки силовых постоянных. В качестве ориентировочного критерия для оценки качества расчета спектров нитросоединений, авторами была предложена частота $\nu_{as}(NO_2)$. Значение этой частоты, в частности, для нитрометана, плавно возрастало с изменением базиса от 1607 до 1687cm^{-1} (рис. 1, экспериментальное значение $\nu_{as}(NO_2) - 1584\text{cm}^{-1}$). Для других частот такая закономерность не наблюдалась.

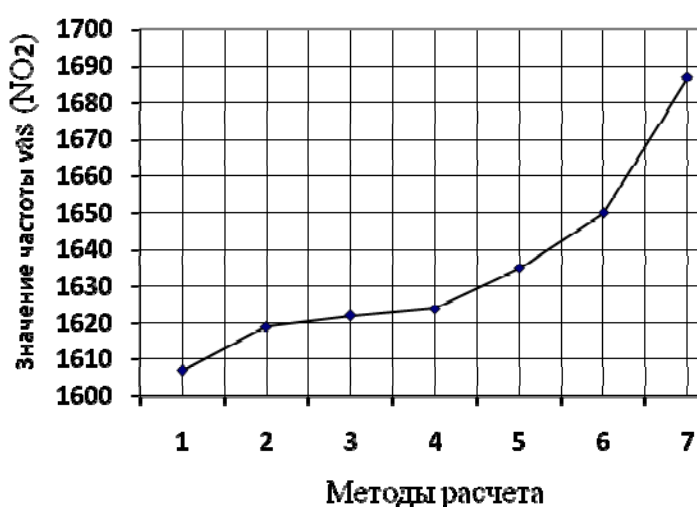


Рис. 1. Диаграмма изменений расчетной частоты валентного асимметричного колебания $\nu_{as}(NO_2)$ нитрометана, вычисленной на уровне $B3LYP$, в зависимости от базиса: **1** – $6-311++G(2dp)$, **2** – $6-311++G(df,p)$, **3** – $6-311++G(d,p)$, **4** – $6-311++G(3df,3dp)$, **5** – $cc-pvtz$, **6** – $6-311G(d,p)$, **7** – $6-31G(d)$ [2].

Значительно хуже исследованы колебательные спектры алифатических нитратов и нитритов. Это касается как результатов экспериментального исследования, так и теоретической интерпретации основных частот колебаний на основе данных квантово-химического расчета. Авторы работы [3, 4] провели квантово-химические расчеты двух конформеров (*цис*- и *транс*-)метилнитрита на уровне RHF (базисы – $3-21G$ и $6-31G^*$). Погрешность вычисления колебательных частот по сравнению с экспериментальными значениями доходила до 9% (без применения корректировки силовых постоянных). В работе [5] изучались колебательные спектры и конформационные свойства метилнитрита методами *Hartree-Fock* SCF и $MP2$ с использованием базисов $6-31G$ и $6-311G$. Погрешность вычисления частот составила 6%.

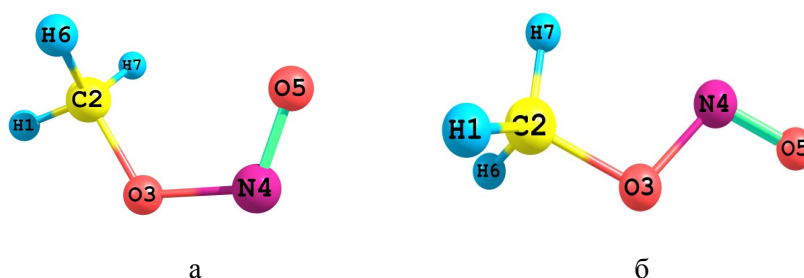


Рис. 2. Оптимизированные структуры *цис*- (а) и *транс*- (б) конформеров метилнитрита (с указанием нумерации атомов)

Цель нашей работы заключалась в установлении структурных и спектральных особенностей метилнитрита, простейшего представителя алифатических нитритов. Для выявления вычислительного метода, наиболее адекватно передающего наблюдаемые тенденции, в нашей работе проведена серия квантово-химических расчетов с вариациями метода и базиса расчета структуры и спектров *цис*- и *транс*-конформаций (по отношению к N=O связи) метилнитрита (рис. 2).

Экспериментальная часть

Выбор наиболее подходящего уровня расчета проводился путем сравнения вычисленных частот с известными из литературы экспериментальными данными [3-7]. Особое внимание уделялось определению спектральных признаков конформационного состояния группы O-N=O метилнитрита. Также изучалась эффективность применения масштабирования силовых постоянных с целью лучшего согласия расчета и эксперимента и более надежной интерпретации спектров.

Все расчеты в рамках метода *Хартри-Фока* (HF), теории функционала плотности (ТФП), теории возмущения *Меллера-Плессе* (MP2 и MP3) и теории *Gaussian-2* (G2) выполняли с помощью пакета программ *Gaussian-03* [8]. В рамках ТФП использовался трехпараметровый обменный функционал *Беке* [9] в сочетании с корреляционным функционалом *Ли-Янга-Парра* [10] (B3LYP). Применялись стандартные базисные наборы 6-31G(d) и 6-311++G(df,p). Соответствие полученных стационарных точек поверхности потенциальной энергии минимумам проверялось вычислением матрицы Гессе и анализом полученных частот на отсутствие мнимости. Для коррекции систематических ошибок, обусловленных ограниченностью размера базисного набора функций, гармоническим приближением, на основе которого производится расчет колебаний [11], и неполным учетом электронной корреляции, силовые постоянные умножались на поправочные масштабирующие множители $s: F^{масштаб}_{ij} = (s_i s_j)^{1/2} F_{ij}$. Здесь F_{ij} – силовые постоянные в зависимых естественных координатах [11].

Преобразование к естественным координатам силовых полей, вычисленных в декартовых координатах, и масштабирование производились с помощью программы [12]. Масштабирующие множители силовых постоянных валентных и деформационных колебаний варьировали достаточно «мягко» от 0.90 до 1.05. Исключением стали множители для силовых постоянных, определяющих колебания с участием атома азота: N-O, O-N=O, C-O-N (табл. 1). Сравнение с экспериментом показало, что силовые постоянные торсионных колебаний можно оставить без изменения.

Табл. 1. Масштабирующие множители для силовых постоянных

Валентные колебания	Множители	Деформационные колебания	Множители
C-H	0.94	O-C-H	1.00
C-O	1.05	H-C-H	0.95
N-O	1.30	C-O-N	0.80
N=O	0.95	O-N=O	0.60

Результаты и их обсуждение

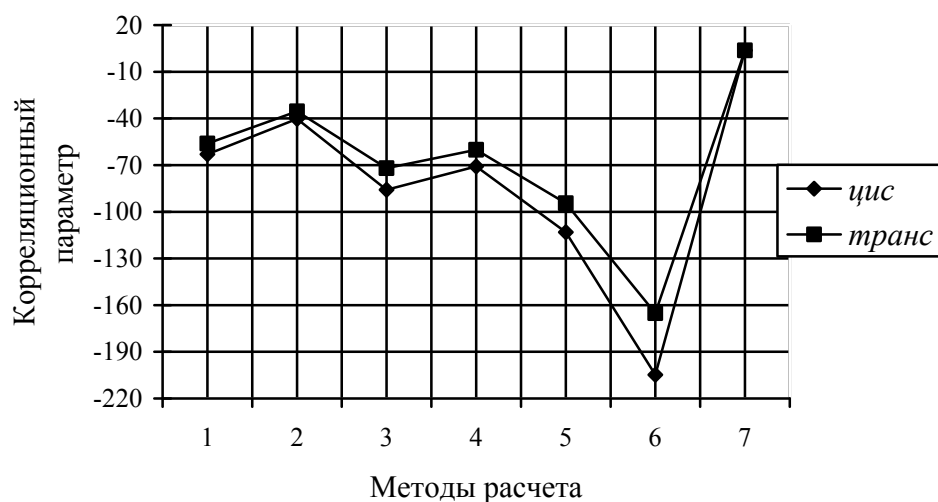
1. Установление наиболее эффективного метода расчета спектра метилнитрита

Рассчитанные различными методами частоты нормальных колебаний метилнитрита в *цис*- и *транс*-формах приведены в табл. 2. Для обработки спектральной информации, как правило, используются методы корреляционного анализа [5]. Поэтому нами проведен сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных частот с применением программ корреляционного анализа *Statgraf*. В частности, с использованием процедуры *Multiplate Comparison* (MC) нами установлены корреляционные параметры между рассчитанными и экспериментальными частотами для *цис*- и *транс*-форм (рис. 3). В этом анализе реперной может служить точка, соответствующая корреляции экспериментальных значений друг с другом. Она обозначена как «*exp*». По данным корреляционного анализа из всех использованных нами методов расчета, наиболее предпочтительным представляется уровень *B3LYP* с базисами 6-31G(d) и 6-311++G(df,p), который предсказывает спектральные частоты, наиболее близкие к экспериментальным полосам, для обеих форм метилнитрита.

Табл. 2. Экспериментальные и вычисленные (без применения последующего масштабирования) частоты *цис*- и *транс*-формы метилнитрита

Отнесения ^a	B3LYP-1 ^b	B3LYP-2	MP2-1	MP2-2	MP3-1	G2-1	Эксперимент [3]
ν, см ⁻¹							газ
<i>цис-форма</i>							
ν 15 (A [′])	3191	3164	3266	3242	3252	3365	3040
ν 14 (A ^{′′})	3142	3112	3216	3186	3210	3336	3000
ν 13 (A [′])	3070	3042	3123	3097	3127	3254	2957
ν 12 (A [′])	1703	1682	1581	1602	1766	1958	1620
ν 11 (A [′])	1516	1484	1550	1508	1553	1645	1450
ν 10 (A ^{′′})	1504	1469	1541	1488	1542	1638	1446
ν 9 (A [′])	1461	1438	1489	1464	1506	1612	1411
ν 8 (A [′])	1196	1182	1213	1202	1238	1337	1171
ν 7 (A ^{′′})	1166	1149	1189	1174	1200	1286	1140
ν 6 (A [′])	1014	991	1050	1062	1106	1226	991
ν 5 (A [′])	876	853	884	883	929	1011	836
ν 4 (A [′])	691	657	715	711	783	883	623
ν 3 (A [′])	375	363	376	365	385	398	377
ν 2 (A ^{′′})	351	340	368	356	358	369	249
ν 1 (A [′])	184	173	222	217	237	249	184
<i>транс-форма</i>							
ν 15 (A [′])	3144	3119	3224	3202	3215	3351	3040
ν 14 (A ^{′′})	3141	3118	3222	3200	3212	3317	3000
ν 13 (A [′])	3058	3037	3116	3095	3119	3232	2943
ν 12 (A [′])	1776	1754	1636	1658	1815	1978	1678
ν 11 (A [′])	1533	1500	1570	1528	1569	1651	1460
ν 10 (A ^{′′})	1510	1476	1545	1496	1543	1640	1446
ν 9 (A [′])	1477	1454	1507	1479	1519	1622	1423
ν 8 (A [′])	1214	1198	1229	1221	1252	1321	1208
ν 7 (A ^{′′})	1177	1165	1198	1189	1206	1295	1156
ν 6 (A [′])	1074	1062	1085	1112	1132	1201	1048
ν 5 (A [′])	858	824	864	866	941	896	812
ν 4 (A [′])	594	578	603	616	668	728	567
ν 3 (A [′])	372	368	376	385	396	377	340
ν 2 (A ^{′′})	229	223	233	224	218	209	213
ν 1 (A [′])	124	95	110	70	51	99	105

^a A[′] и A^{′′} – виды симметрии

^b 1 – базис 6-31G(d), 2 – базис 6-311++G(df,p).

Рис. 3. Корреляционный анализ экспериментальных [3] и рассчитанных частот *цис*- и *транс*-форм метилнитрита: 1 – B3LYP/6-31G(d), 2 – B3LYP/6-311++G(df, p), 3 – MP2/6-31G(d), 4 – MP2/6-311++G(df, p), 5 – MP3/6-31G(d), 6 – G2/6-31G(d), 7 – «exp», экспериментальные частоты.

Максимальная погрешность частот, рассчитанных методом *B3LYP*, в сравнении с экспериментальными частотами составила ~2-3%. Результаты расчета спектров методом *B3LYP* с базисом 6-311++G(*df,p*) мы использовали в дальнейшем для изучения спектральных особенностей *цис* и *транс*-форм метилнитрита.

2. Определение спектральных эффектов конформационного состояния метилнитрита

Рассчитанные частоты, интенсивности и формы нормальных колебаний *цис*- и *транс*-форм метилнитрита, полученные методом *B3LYP/6-311++G(df,p)*, приведены в табл. 3-5. Теоретические обзорные спектры этих молекул показаны на рис. 4. Проведем анализ этих данных по диапазонам частот.

Табл. 3. Рассчитанные *B3LYP 6-311++G(df,p)* частоты и распределение потенциальной энергии *цис*- и *транс*-форм метилнитрита (исходные и масштабированные значения). Нумерация атомов согласно рис. 1.

Отнесения ^a	<i>цис</i> -форма			<i>транс</i> -форма		
	Частоты (ν , см^{-1})		Распределение потенциальной энергии, [%] ^c	Частоты (ν , см^{-1})		Распределение потенциальной энергии, [%] ^c
	δ	ϵ		δ	ϵ	
$\nu 15$ (A')	3164	3067	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3 - \nu(\text{C-H1})$ [85]	3119	3024	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3 - \nu(\text{C-H1})$ [50], $\nu(\text{C-H7})$ [49]
$\nu 14$ (A'')	3112	3016	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3 - \nu(\text{C-H6})$ [49], $\nu(\text{C-H7})$ [49]	3118	3023	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3 - \nu(\text{C-H6})$ [60], $\nu(\text{C-H7})$ [19], $\nu(\text{C-H1})$ [19]
$\nu 13$ (A')	3042	2949	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3 - \nu(\text{C-H6})$ [42], $\nu(\text{C-H7})$ [42]	3037	2944	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3 - \nu(\text{C-H7})$ [39], $\nu(\text{C-H6})$ [30], $\nu(\text{C-H1})$ [30]
$\nu 12$ (A')	1682	1630	$\nu \text{N=O}$ [92]	1754	1700	$\nu \text{N=O}$ [94]
$\nu 11$ (A')	1484	1452	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3 - \delta(\text{H6CH7})$ [92]	1500	1467	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3 - \delta(\text{H6CH1})$ [73]
$\nu 10$ (A'')	1469	1434	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3 - \delta(\text{H7CH1})$ [46], $\delta(\text{H6CH1})$ [46]	1476	1442	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3 - \delta(\text{H7CH6})$ [45], $\delta(\text{H7CH1})$ [45]
$\nu 9$ (A')	1438	1419	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3 - \delta(\text{OCH1})$ [26], $\delta(\text{H7CH1})$ [23], $\delta(\text{H6CH1})$ [23]	1454	1434	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3 - \delta(\text{OCH7})$ [25], $\delta(\text{H7CH1})$ [24], $\delta(\text{H6CH7})$ [24]
$\nu 8$ (A')	1182	1161	$\tau \text{CH}_3 - \delta(\text{OCH1})$ [51], $\delta(\text{OCH7})$ [11]	1198	1188	$\tau \text{CH}_3 - \delta(\text{OCH7})$ [53], $\delta(\text{OCH1})$ [12], $\delta(\text{OCH6})$ [12]
$\nu 7$ (A'')	1149	1147	$\tau \text{CH}_3 - \delta(\text{OCH6})$ [44], $\delta(\text{OCH7})$ [44]	1165	1162	$\tau \text{CH}_3 - \delta(\text{OCH6})$ [45], $\delta(\text{OCH1})$ [45]
$\nu 6$ (A')	991	984	$\nu \text{C-O}$ [81]	1062	1051	$\nu \text{C-O}$ [84]
$\nu 5$ (A')	853	832	$\nu(\text{N-O})$ [68], $\delta(\text{O-N=O})$ [15]	824	810	$\nu(\text{N-O})$ [54], $\delta(\text{O-N=O})$ [24]
$\nu 4$ (A')	657	645	$\delta(\text{O-N=O})$ [53], $\delta(\text{C-O-N})$ [25]	578	556	$\delta(\text{O-N=O})$ [74]
$\nu 3$ (A')	363	363	$\tau(\text{N-O})$ [91]	368	321	$\delta(\text{C-O-N})$ [68], $\delta(\text{O-N=O})$ [29]
$\nu 2$ (A'')	340	295	$\delta(\text{C-O-N})$ [64], $\delta(\text{O-N=O})$ [34]	223	223	$\tau(\text{N-O})$ [93]
$\nu 1$ (A')	173	173	$\tau(\text{C-O})$ [98]	95	95	$\tau(\text{C-O})$ [71]

^a A' и A'' – виды симметрии

^b вычисленные частоты

^c вычисленные частоты после применения процедуры масштабирования.

^d ν – валентные (bond stretching); δ – деформационные (bending); τ – маятниковые (rocking),

τ – торсионные (torsion); as – асимметричные, s – симметричные

Табл. 4. Экспериментальные и рассчитанные частоты и интенсивности метилнитрита

Отнесения ^{a,б}	Расчет, B3LYP/6-311++G(df,p)						Эксперимент [3,5]				
	цис-форма			транс-форма			цис-форма		транс-форма		
	B3LYP-2	B3LYP-2 ^в		B3LYP-2	B3LYP-2 ^в		матрица аргона	газ	матрица аргона	газ	
	ν, см ⁻¹			ν, см ⁻¹			ν, см ⁻¹				
ν 15 (A ⁺)	ν _{as} CH ₃	3164	3067	0.0296	3119	3024	0.0514	3031	3040	3002	3040
ν 14 (A ⁻)	ν _{as} CH ₃	3112	3016	0.0933	3118	3023	0.0286	3002	3000	3002	3000
ν 13 (A ⁺)	ν _s CH ₃	3042	2949	0.0713	3037	2944	0.0986	2952	2957	2952	2943
ν 12 (A ⁺)	ν N=O	1682	1630	1.0000	1754	1700	0.7107	1613	1620	1665	1678
ν 11 (A ⁺)	δ _{as} CH ₃	1484	1452	0.0387	1500	1467	0.0204	1455	1450	1467	1460
ν 10 (A ⁻)	δ _{as} CH ₃	1469	1434	0.0588	1476	1442	0.0171	1438	1446	1447	1446
ν 9 (A ⁺)	δ _s CH ₃	1438	1419	0.0120	1454	1434	0.0129	1408	1411	1424	1423
ν 8 (A ⁺)	γCH ₃	1182	1161	0.0010	1198	1188	0.0595	1141	1171	1180	1208
ν 7 (A ⁻)	γCH ₃	1149	1147	0.0047	1165	1162	0.0013	---	1140	1132	1156
ν 6 (A ⁺)	νC-O	991	984	0.5808	1062	1051	0.1325	994	991	1043	1048
ν 5 (A ⁺)	ν(N-O), δ(O-N=O)	853	832	0.3720	824	810	1.0000	838	836	807	812
ν 4 (A ⁺)	δ(O-N=O), δ(C-O-N)	657	645	0.8035	578	556	0.2467	625	623	565	567
ν 3 (A ⁺)	τ(N-O)	363	363	0.0139	368	321	0.0186	351	377	370	340
ν 2 (A ⁻)	δ(O-N=O)	340	295	0.0089	223	223	0.0020	351	249	213	213
ν 1 (A ⁺)	τ(C-O)	173	173	0.0006	95	95	0.0018	186	186	105	---

^a A⁺ и A⁻ – виды симметрии

^б ν – валентные (bond stretching); δ – деформационные (bending); γ – маятниковые (rocking), τ – торсионные (torsion); as – асимметричные, s – симметричные.

^в Рассчитанные частоты после масштабирования силовых постоянных.

^г Интенсивности нормализованы по отношению к максимальной.

Табл. 5. Рассчитанные B3LYP/6-311++G(df,p) частоты (после применения процедуры масштабирования силовых постоянных) и распределение потенциальной энергии цис- и транс-форм метилнитрита. (Распределение потенциальной энергии указано для цис-формы).

Отнесения ^{a,б}	Расчет, B3LYP/6-311++G(df,p)	
	ν, см ⁻¹	
	цис-форма	транс-форма
ν 15 (A ⁺)	ν _{as} CH ₃ - ν(C-H1) [85]	
ν 14 (A ⁻)	ν _{as} CH ₃ - ν(C-H6)[49], ν(C-H7)[49]	
ν 13 (A ⁺)	ν _s CH ₃ - ν(C-H6)[42], ν(C-H7)[42]	
ν 12 (A ⁺)	ν N=O [92]	
ν 11 (A ⁺)	δ _{as} CH ₃ - δ(H6CH7)[92]	
ν 10 (A ⁻)	δ _{as} CH ₃ - δ(H7CH1)[46], δ(H6CH1)[46]	
ν 9 (A ⁺)	δ _s CH ₃ - δ(OCH1)[26], δ(H7CH1)[23], δ(H6CH1)[23]	
ν 8 (A ⁺)	γCH ₃ - δ(OCH1)[51], δ(OCH7)[11]	
ν 7 (A ⁻)	γCH ₃ - δ(OCH6)[44], δ(OCH7)[44]	
ν 6 (A ⁺)	νC-O [81]	
ν 5 (A ⁺)	ν(N-O) [68], δ(O-N=O) [15]	
ν 4 (A ⁺)	δ(O-N=O) [53], δ(C-O-N) [25]	
ν 3 (A ⁺)	τ(N-O) [91]	
ν 2 (A ⁻)	δ(C-O-N)[64], δ(O-N=O)[34]	
ν 1 (A ⁺)	τ(C-O) [98]	

^a A⁺ и A⁻ – виды симметрии

^б ν – валентные (bond stretching); δ – деформационные (bending);

γ – маятниковые (rocking), τ – торсионные (torsion); as – асимметричные, s – симметричные.

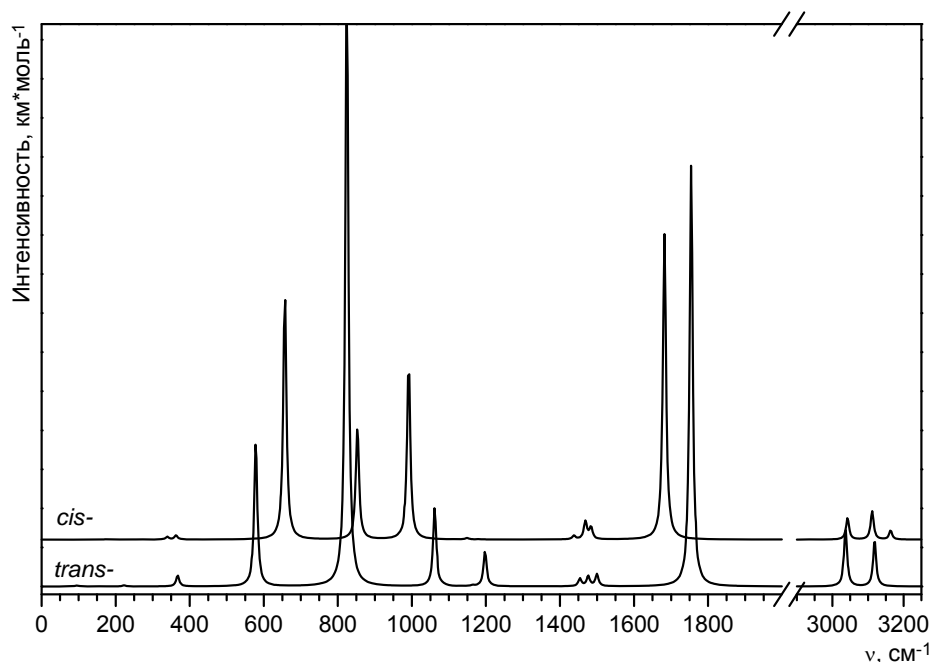


Рис. 4. Теоретические спектры *цис*- и *транс*-форм метилнитрита (метод B3LYP/6-311++G(df,p))

Область частот 3000-3200 cm^{-1} (ν_{13} , ν_{14} , ν_{15})

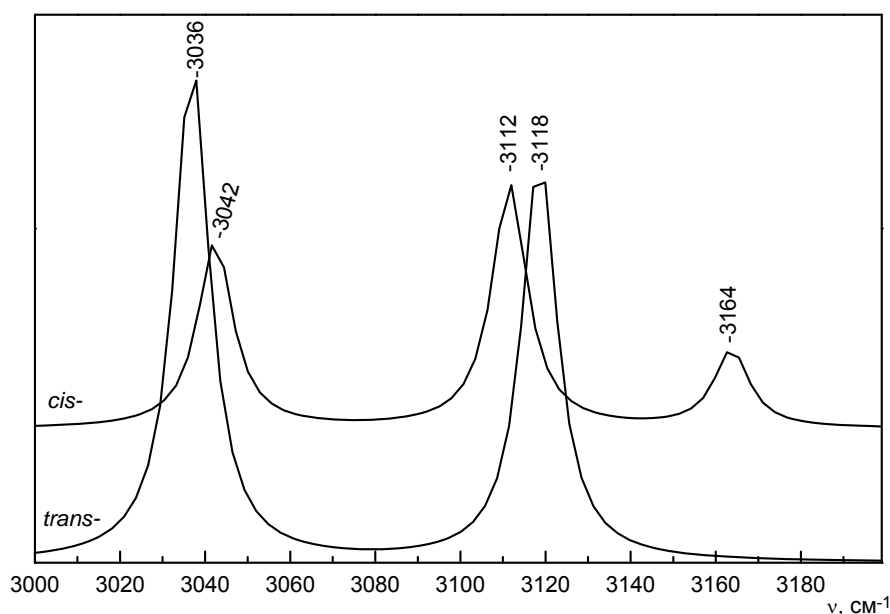


Рис. 5. Теоретические спектры *цис*- и *транс*-форм метилнитрита в области частот 3000-3200 cm^{-1}

В спектре *цис*-формы молекулы отмечаются поглощения при 3042, 3112 и 3164 cm^{-1} , характерные для колебаний $\nu(\text{CH}_3)$ (рис. 5). У *транс*-формы отмечается более низкое значение частоты этого колебания – 3118 cm^{-1} . В конформации *транс* расстояние между азотом и ближайшим протоном метильной группы составляет 2.33 Å, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов этих атомов (1.5 Å для N и 1.1 Å для H). Данное обстоятельство служит одним из критериев, указывающих на образование внутримолекулярной водородной связи (ВВС), что приводит к понижению частоты валентного колебания CH, связанного ВВС, с 3164 до 3118 cm^{-1} .

Область частот 1650-1800 cm^{-1} (ν_{12})

В рассматриваемой области частот наблюдается единственное колебание $\nu(\text{N}=\text{O})$, которое проявляется при 1682 cm^{-1} для *цис*-формы и при 1754 cm^{-1} для *транс*-формы (рис. 6). Такое же повышение частоты наблюдается и в экспериментальных спектрах [3].

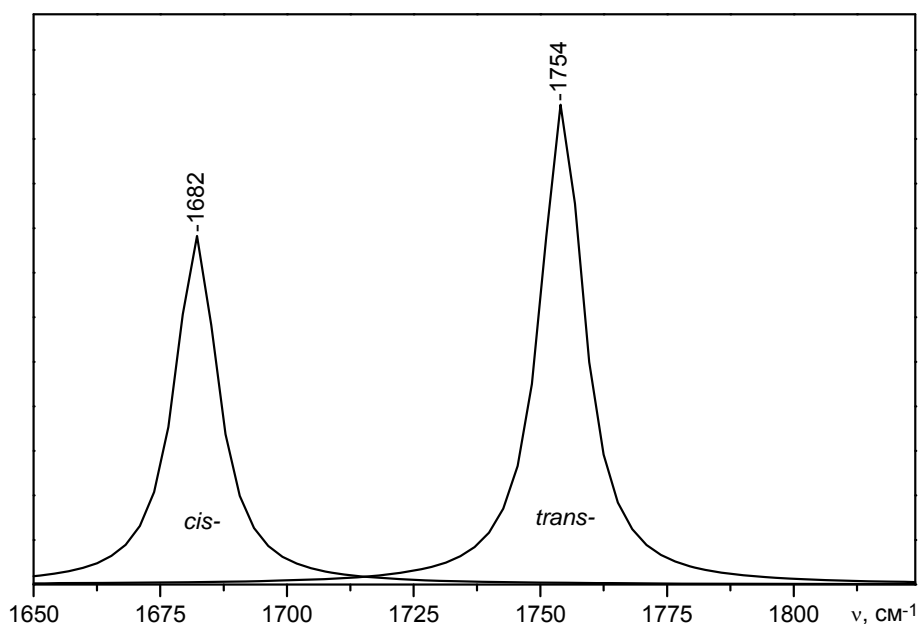


Рис. 6. Теоретические спектры *цис*- и *транс*-форм метилнитрита в диапазоне 1650-1800 cm^{-1}

В *цис*-форме расчетное расстояние между кислородом нитрогруппы и протоном метильной группы составляет 2.54 \AA , что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов этих атомов (1.4 \AA для O и 1.1 \AA для H). То есть, образуется короткий контакт между этими группами, что приводит к удлинению связи N=O (с 1.17 \AA в конформации *транс* до 1.18 \AA в конформации *цис*-формы) и понижению частоты ее валентного колебания с 1754 до 1654 cm^{-1} .

Область частот $1400\text{-}1575 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}$)

В спектре *цис*-формы метилнитрита наблюдаются полосы поглощения при 1437 cm^{-1} (ν_9), 1468 cm^{-1} (ν_{10}) и 1482 cm^{-1} (ν_{11}), обусловленные деформационными колебаниями $\delta(\text{O-C-H})$ и $\delta(\text{H-C-H})$ (рис. 7). В спектре *транс*-формы частоты соответствующих колебаний повышаются до 1454 cm^{-1} , 1476 cm^{-1} и 1499 cm^{-1} , соответственно. Особенности ВВС для *транс*-формы определяют смещение полос деформационных колебаний с участием группы CH_3 в сторону более высоких частот.

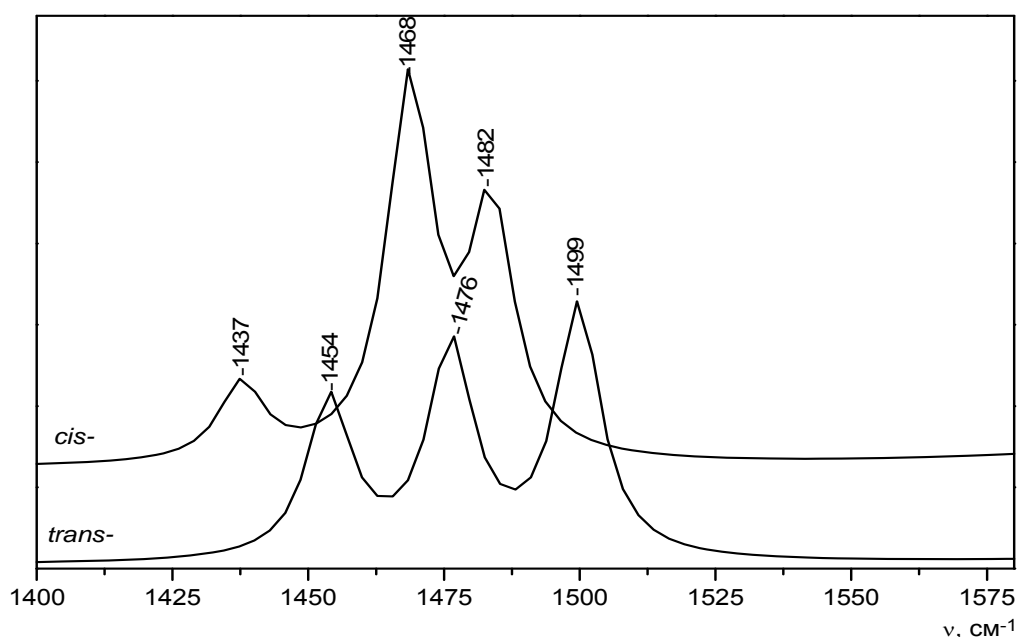


Рис. 7. Теоретические спектры *цис*- и *транс*-форм метилнитрита в диапазоне 1400-1575 cm^{-1}

Область частот 900-1250 cm^{-1} (ν_6, ν_7, ν_8)

В этой спектральной области (рис. 9) в спектре *цис*-формы метилнитрита отмечается интенсивное поглощение при 992 cm^{-1} (ν_6), обусловленное $\nu(\text{C-O})$. Малые по интенсивности поглощения при 1149 (ν_7) и 1182 cm^{-1} (ν_8) определяются деформационными колебаниями фрагмента O-C-N и маятниковыми колебаниями метильной группы. В спектре *транс*-формы молекулы частота этих колебаний выше: $\nu_6 - 1062 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_7 - 1165 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_8 - 1198 \text{ cm}^{-1}$. Резко возрастает интенсивность поглощения около 1198 cm^{-1} . Короткий контакт (ВВС) между протоном метильной группы и кислородом нитрогруппы увеличивает длину связи C-O (с 1.43 \AA в конформации *транс* до 1.44 \AA в конформации *цис*-формы), что приводит к смещению полосы валентных колебаний $\nu(\text{C-O})$ в сторону более низких частот.

Область частот 400-900 cm^{-1} (ν_4, ν_5)

В спектре *цис*-формы метилнитрита наблюдаются интенсивные поглощения около 657 cm^{-1} (ν_4) и 851 cm^{-1} (ν_5) (рис. 8). Согласно расчетам частота ν_4 характерна для колебаний $\nu(\text{O-N=O})$ и $\delta(\text{C-O-N})$, частота ν_5 – для колебаний $\nu(\text{N-O})$, $\delta(\text{O-N=O})$ (табл. 3, 4). В спектре *транс*-формы частоты соответствующих колебаний проявляются *ниже*: ν_4 – при 578 cm^{-1} , ν_5 – при 824 cm^{-1} . Понижение частоты $\nu(\text{N-O})$ в спектре *транс*-формы связано с удлинением связи N-O (с 1.40 \AA в конформации *цис* до 1.42 \AA в конформации *транс*-формы) вследствие образования ВВС.

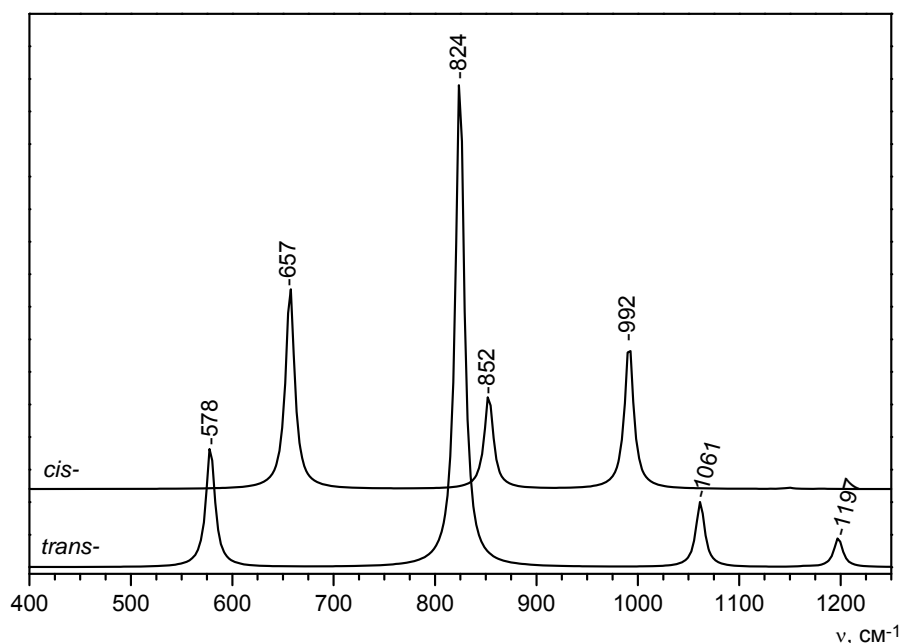


Рис. 8. Теоретические спектры *цис*- и *транс*-форм метилнитрита в диапазоне 400-1250 cm^{-1}

Аналогичная тенденция изменения частот отмечена и в экспериментальных спектрах *цис*- и *транс*-форм метилнитрита в газовом состоянии и в аргоновой матрице [3, 5] (табл. 4). Отнесение этих колебаний по литературным данным неоднозначно. Так в работе [5] на основании расчетов методом MP2 частоты ν_4 и ν_5 отнесены к колебаниям $\nu(\text{N-O})$ и $\delta(\text{O-N=O})$, соответственно. В работе [3] с использованием метода RHF/6-31G* показано, что частота ν_4 характерна для $\delta(\text{O-N=O})$ и $\delta(\text{C-O-N})$, частота ν_5 – для колебаний $\nu(\text{N-O})$ и $\nu(\text{C-O})$. Т.е. колебания в рассматриваемом диапазоне частот нехарактеристичны.

Область частот 50-400 cm^{-1} (ν_1, ν_2, ν_3)

В этой спектральной области (рис. 9) наблюдаются слабые по интенсивности полосы поглощения торсионных колебаний $\tau(\text{C-O})$ 173 (ν_1) и 95 cm^{-1} (ν_1) для *цис*- и *транс*-форм, соответственно, а также торсионных колебания $\tau(\text{N-O})$ при 363 (ν_3) и 223 cm^{-1} (ν_2). Наряду с

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ... 10-20
 этим, присутствуют деформационные колебания $\delta(\text{C-O-N})$, $\delta(\text{O-N=O})$ при $340(\nu_2)$ и $368\text{cm}^{-1}(\nu_3)$ для *цис*- и *транс*-форм, соответственно. В спектрах *цис*-формы частоты торсионных колебаний выше, частоты деформационных колебаний ниже. В экспериментальных спектрах газов метилнитрита [3] частоты и торсионных, и деформационных колебаний *цис*-формы выше в сравнении *транс* (табл. 4, 5). В то же время, картина спектров молекулы метилнитрита в аргоновой матрице [5] находится в согласии с расчетами. А именно, что в спектрах *цис*-формы, частоты торсионных колебаний выше, деформационных – ниже. Таким образом, структурные особенности *цис*- и *транс*-форм, эффекты образования ВВС достаточно сильно отражены и в низкочастотной области спектра.

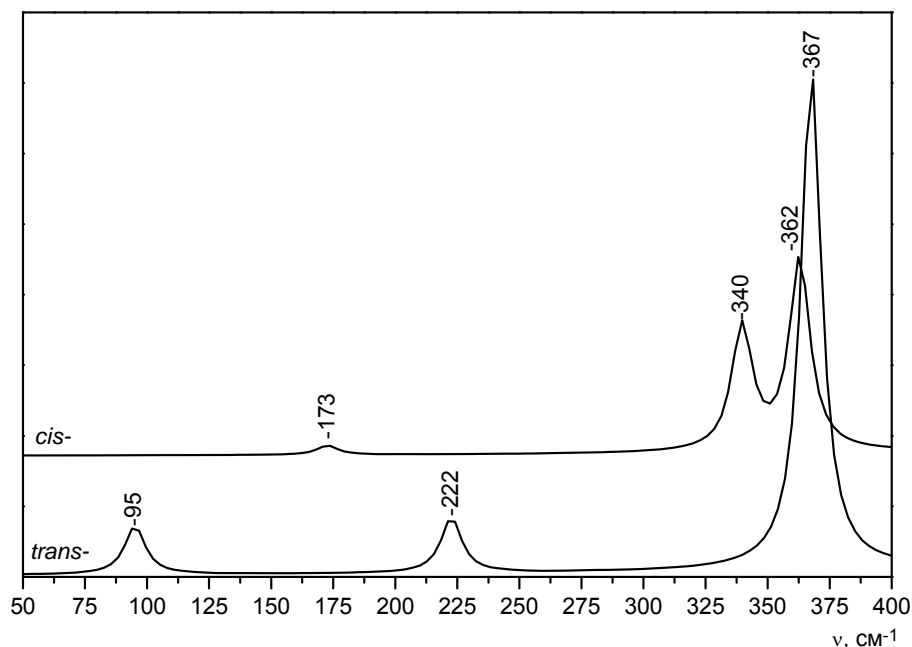


Рис. 9. Теоретические спектры *цис*- и *транс*-форм метилнитрита в диапазоне частот 50-400 cm^{-1}

Тенденция изменения частот, распределение потенциальной энергии *цис*- и *транс*-формы сохраняются и при масштабировании силовых постоянных (табл. 5).

Выводы

1. Особенности конформационного состояния молекулы метилнитрита достаточно сильно влияют на частоты и интенсивности колебаний атомов практически во всем спектральном диапазоне. В спектре *цис*-формы при частотах ниже 900cm^{-1} отмечено более высокое значение частоты торсионных колебаний $\tau(\text{C-O})$ и $\tau(\text{N-O})$, а также деформационных колебаний с участием групп O-N=O и C-O-N . При частотах выше 900cm^{-1} в спектре *транс*-формы отмечено более высокое значение частоты валентных колебаний с участием групп C-O , N=O и деформационных колебаний с участием групп O-C-N .
2. Можно отметить для молекулы метилнитрита высокую характеристичность торсионных колебаний $\tau(\text{C-O})$ и $\tau(\text{N-O})$ в области низких частот $100\text{-}400\text{cm}^{-1}$ и валентных колебаний $\nu(\text{N=O})$ в области $1600\text{-}1700\text{cm}^{-1}$. Остальные колебания смешаны и нехарактеристичны.
3. Использование метода *B3LYP* с базисом *6-311++G(df,p)* достаточно эффективно для изучения спектральных особенностей различных конформаций метилнитрита. Это позволяет надеяться, что для других нитросоединений использование такого уровня расчетов будет также целесообразно.

Литература

- [1] Шляпчиков В.А. Колебательные спектры алифатических нитросоединений. М.: Наука. 1989. 134с.
- [2] Шляпчиков В.А., Храпковский Г.М., Шамов А.Г. Структура и колебательные спектры мононитроалканов. Изв. АН Сер.Хим. 2002. №6. С.863-870.

- [3] Stidham H.D., Guirgis G.A., B. J. van der Veken, Sheehan T.G., Durig J.R. *Journal of Raman Spectroscopy*. **1990**. Vol.21. P.615-628.
- [4] Benjamin J. van der Veken, Maas R., Guirgis G.A., Stidham H.D., Sheehan T.G., Durig J.R. Infrared Spectrum, ab Initio Calculations, Barriers to Internal rotation and Structural Parameters for Methyl Nitrite. *J. Phys.Chem.* **1990**. Vol.94. P.4029-4039.
- [5] Joao Bosco P. Da Silva, Nivan B. da Costa, Mozart N., Ramos, Rui Fausto. Vibrational spectra and structure of the cis and trans conformers of methyl nitrite: an ab initio MO study. *Journal of Molecular Structure*. **1996**. Vol.375. P.153-180.
- [6] Pradip N.Ghosh, Gunthard H.Hs. Infrared matrix spectra, normal coordinate analysis and valence force of six isotopomers of methyl nitrite. *Spectrochimica Acta*. **1981**. Vol.17A. №12. P.1055-1065.
- [7] Benjamin J. van der Veken, Wouter A. Herrebout. *J. Phys.Chem.* **2001**. Vol.105. P.7198-7204.
- [8] M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M. A.Robb, J.R. Cheeseman, J.A.Montgomery, T.Vreven-jr, K.N.Kudin, J.C.Burant, J.M.Millam, S.S.Iyengar, J.Tomasi, V.Barone, B.Mennucci, M.Cossi, G.Scalmani, N.Regga, G.A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, M.Klene, X.Li, J.E.Knox, H.P.Hratchian, J.B.Cross, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts, R.E.Stratmann, O.Yazyev, A.J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J.W.Ochterski, P.Y.Ayala, K.Morokuma, G.A.Voth, P.Salvador, J.J.Dannenberg, V.G.Zakrzewski, S.Dapprich, A.D.Daniels, M.C.Strain, O.Farkas, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.V.Ortiz, Q.Cui, A.G.Baboul, S.Clifford, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, G.Liu, , A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, C.Gonzalez, J.A.Pople. *GAUSSIAN 03, Revision B.05; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004*.
- [9] A.D. Beck, *Phys. Rev., A*. **1988**. Vol.38(6). P.3098.
- [10] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys.Rev., B*. **1988**. Vol.41(2). P.785.
- [11] Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.-Л.: АН СССР. **1955**. 638с.
- [12] V.A. Sipachev. *J. Mol. Structur.* **2001**. Vol.67. P.567.