

Расчет колебательного спектра молекул метилфуразана и диметилфуразана в координатах X_8^0

© Белик*⁺ Александр Васильевич и Соболев Екатерина Валерьевна

Кафедра химической технологии и вычислительной химии. Челябинский государственный университет. ул. Бр. Кашириных, 129. г. Челябинск, 454001. Россия.

Тел.: (351) 799-70-66. E-mail: belik@csu.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: метилфуразан, диметилфуразан, обобщенные силовые коэффициенты, координаты X_8^0 , расчеты DFT, колебательный спектр.

Аннотация

В рамках метода функционала плотности (DFT) в валентно-расщепленном базисе с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра, представленного известным акронимом B3LYP 6-311++G(3df,3pd) проведены расчеты молекул метилфуразана и диметилфуразана. Определено силовое поле соединений в равновесной геометрии. Затем полученные силовые коэффициенты из декартовой системы координат были переведены в координаты X_8^0 . В этих координатах каждый из векторов связей молекулы представлен в своей собственной прямоугольной системе координат. Сумма диагональных элементов образует, так называемый, обобщенный силовой коэффициент каждой связи. Это дает возможность сравнивать силовые коэффициенты разных молекул и оценивать влияние молекулярной структуры на «жесткости связей». Такой подход был предложен Л.С. Маянцем и Г.Б. Шалтупером с целью корректного решения спектральной задачи для объектов с любой комбинацией атомов (это молекулы с ковалентными связями, различные комплексы, сложные надмолекулярные образования и так далее), сохранив при этом «химическую наглядность» результатов.

Так для молекулы метилфуразана определено, что обобщенные силовые коэффициенты связей C=N, N-O и C-H в молекуле равны, соответственно, 18.5366 mdyn/Å, 15.5121 mdyn/Å и 6.8250 mdyn/Å (средние значения), полученные с использованием подхода B3LYP/6-311++G(3df,3pd) в координатах X_8^0 . Для молекулы диметилфуразана получено, что обобщенные силовые коэффициенты связей C=N, N-O и C-H (средние значения для C-H) равны, соответственно, 18.4430 mdyn/Å, 15.3478 mdyn/Å и 6.7566 mdyn/Å.

Полученное силовое поле молекул позволило решить, так называемую, спектральную задачу и найти частоты и формы нормальных колебаний в гармоническом приближении (для рассмотренных молекул).

Для молекулы метилфуразана найдена самая интенсивная полоса со значением в 919 см⁻¹. Её можно отнести к симметричному колебанию двух связей C=N и C-C фуразанового кольца. Следующее по интенсивности колебание имеет волновое число 1079 см⁻¹ и соответствует движению атомов N и O в противоположные стороны. При этом еще наблюдается валентное колебание для связи C-C кольца. Атомы водородов метильной группы движутся согласованно. В целом, такое колебание отнесено к асимметричному для C=N и N-O кольца (со стороны метильной группы) и маятниковому колебанию для -CH₃. Далее по убыванию интенсивности находится колебание 1025 см⁻¹. Его можно отнести к симметричному колебанию двух связей N-O и C-C кольца.

Для молекулы диметилфуразана найдена самая интенсивная полоса со значением в 1073 см⁻¹. Эту полосу можно отнести к симметричным валентным колебаниям связей N-O фуразанового кольца. Следующая по интенсивности полоса имеет значение 1494 см⁻¹. Её можно интерпретировать, как валентное колебание связи C-C фуразанового кольца вместе с деформационными колебаниями в метильной группе.