

УДК 543.42;530.145

*Шайхуллина Р. М., кандидат физико-математических наук, доцент,
Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет, E-mail: raviya1@yandex.ru*

*Сарваров Ф. С., кандидат физико-математических наук, зав.кафедрой,
Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет*

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ

СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПРОПИЛНИТРАТА

Аннотация. Представлены данные теоретического анализа колебательных спектров различных конформаций пропилнитрата, полученные с использованием методов теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)). Установлены энергетически наиболее выгодные структуры пропилнитрата, рассчитаны соответствующие этим структурам частоты и формы нормальных колебаний. Выявлены спектральные особенности конформационного состояния пропилнитрата.

Ключевые слова: пропилнитрат; квантовая химия; молекулярная структура; конформации; колебательные спектры.

Введение

Методы колебательной спектроскопии широко используют при изучении молекулярной структуры нитросоединений, в частности, алифатических нитратов. Однако, экспериментальные спектры требуют серьезной и обоснованной интерпретации. В последние годы для решения этой проблемы с успехом применяют квантово-химические расчеты [1-2]. Именно комплексный подход с использованием теоретического анализа молекулярного строения и колебательных спектров позволяет установить наиболее надежные спектро–структурные корреляции в ряду алифатических нитратов.

В ряде работ [3-9] были изучены энергетические, геометрические, а также спектральные параметры простейших представителей класса алифатических нитросоединений – метилнитрита, метилнитрата и этилнитрата при помощи квантово-химических расчетов. В результате установлены энергетически наиболее выгодные конформации молекул и

соответствующие им спектральные особенности. Было показано преимущество использования функционала B3LYP в сочетании с базисами 6-31G(d) и 6-311++G(df,p) для расчета колебательных спектров, как наиболее близко воспроизводящих экспериментальные частоты.

Данных по изучению спектров и структуры пропилнитрата (C₂H₅-CH₂-ONO₂) немного. Детальный анализ колебательного спектра пропилнитрата (ПНА) в разных агрегатных состояниях в области частот 50-4000см⁻¹ был проведен в работе [11]. Авторы предположили, что вследствие заторможенного внутреннего вращения вокруг связей С-О и С-С молекула может существовать в виде разных форм: *транс-транс* (ТТ), *транс-гош* (ТG), *гош-транс* (GT), *гош-гош* (GG), *гош-гош`* (GG`). Было показано, что в газе и жидкости ПНА представляет собой смесь конформеров с *транс*- и *гош*-ориентацией С₃H₇-, ONO₂- групп относительно С-С и С-О связей, соответственно, в кристалле остаются формы с *транс*-ориентацией этих групп, т.е. ТТ и ТG-формы. Авторами была проведена условная интерпретация колебательного спектра на основании сравнения ИК- и КР-спектров разных агрегатных состояний и спектров молекул, содержащих С₃H₇O-, ONO₂-группы.

Цель наших исследований - определение конформаций пропилнитрата при вариации двугранных углов вокруг связей С-О и N-О на основе использования квантово-химических расчетов, детальная интерпретация соответствующих колебательных спектров.

Экспериментальная часть

Все расчеты в рамках метода теории функционала плотности (ТФП), выполняли с помощью пакета программ Gaussian03 [11]. В рамках ТФП использовался трехпараметровый обменный функционал Беке [12] в сочетании с корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра [13] (B3LYP). Применялся стандартный базис 6-31G(d). 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 [14], и неполным учетом электронной корреляции, силовые постоянные умножались на поправочные масштабирующие множители s : $F_{\text{масшт}ij} = (s_i s_j)^{1/2} F_{ij}$. Здесь F_{ij} – силовые постоянные в зависимых естественных координатах [14]. Преобразование к естественным координатам силовых полей, вычисленных в декартовых координатах, и масштабирование производились с помощью программы [15].

Значения масштабирующих множителей силовых постоянных, полученные в результате сравнительного анализа теоретических и экспериментальных частот, приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Масштабирующие множители силовых постоянных пропилнитрата

Валентные колебания	Множители	Деформационные колебания	Множители	Торсионные колебания	Множители
C-H	0.90	O-C-H	1.00	C-C	1.00
C-C	1.00	C-C-H	1.00	C-O	1.00
C-O	1.00	H-C-H	0.90	N-O	1.10
N-O	1.00	C-C-O	1.00		
N=O	0.90	C-O-N	1.00		
		O-N=O	1.00		
		O=N=O	1.00		

а) значение множителя для неплоских деформационных колебаний равно 1.00.

Результаты и их обсуждение

1. Исследование конформационного состояния пропилнитрата с использованием расчетного метода B3LYP/6-31G(d)

Хорошо известно, что каждому положению ядер атома отвечает свое распределение электронной плотности и единственное значение потенциальной энергии системы. Совокупность таких значений образует многомерную поверхность потенциальной энергии (ППЭ), которая содержит

в себе почти всю информацию о поведении системы атомов в заданном электронном состоянии. В ходе расчетов ППЭ мы сканировали наиболее важные для конформационного состояния рассматриваемой молекулы параметры - двугранные углы связей С-О (ϕ_1) и С-С (ϕ_2) (Рис.1.). Шаг сканирования составил 30° . Полученная ППЭ, отражающая зависимость потенциальной энергии E от двух торсионных углов ϕ_1 (С-О связи) и ϕ_2 (С-С связи) представлена на рис.2.

В таблице 2 приведены геометрические параметры, значения энергии пяти наиболее устойчивых состояний молекулы ПНА, полученных в результате сканирования двугранных углов. Они соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии.

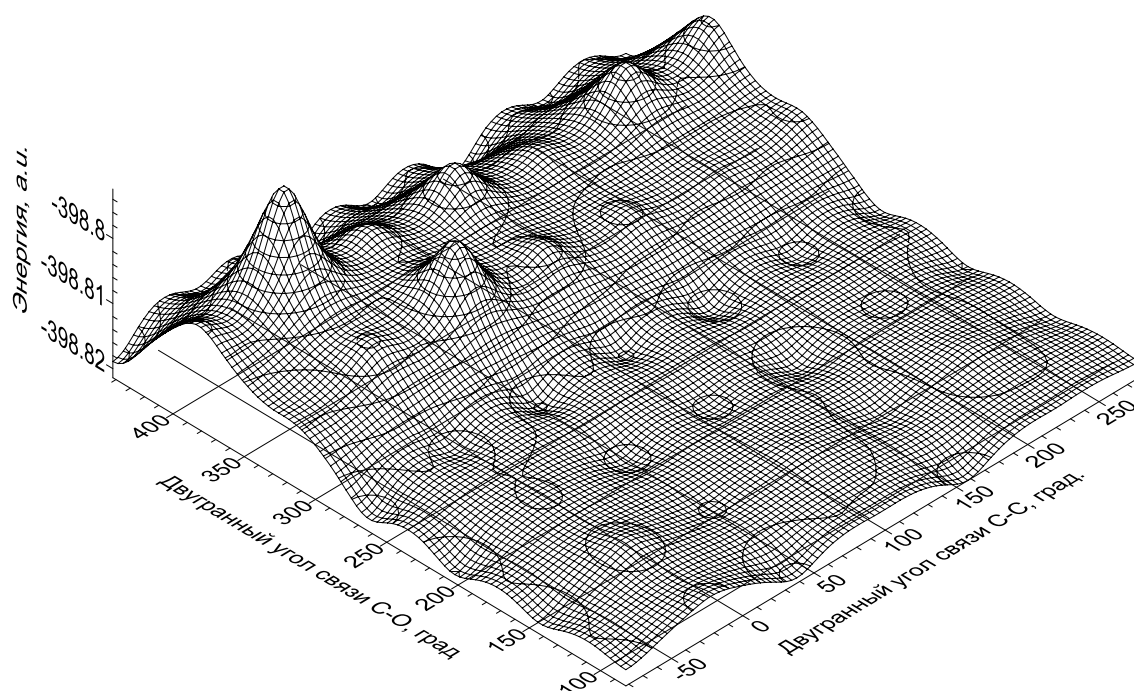


Рис.1. Зависимость потенциальной энергии от двугранных углов С-О и С-С связей (ППЭ).

Оптимизированные структуры ПНА

Структура (конформер)	I - TG	II - GT	III - TT	IV - GG	V - GG'
Энергия, A.U.	-398.8224587	-398.822433	-398.822398	-398.8221602	-398.8205783
Энергия, ккал/моль (относительно минимальной)	0	0.0161	0.0381	0.187	1.179
Двугранный угол φ_1 C-C-O-N, град	178.56	-82.15	-180.0	-82.21	102.33
Двугранный угол φ_2 C-C-C-O, град	-64.47	-175.05	179.99	-58.85	-65.94

Геометрические структуры данных молекул ПНА представлены на рис.2.

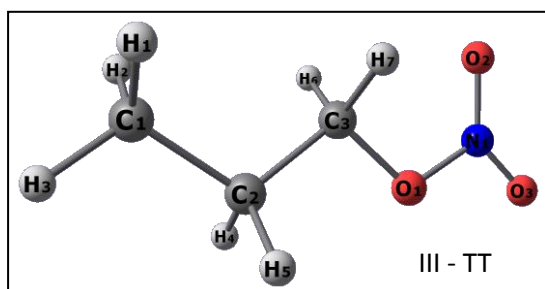
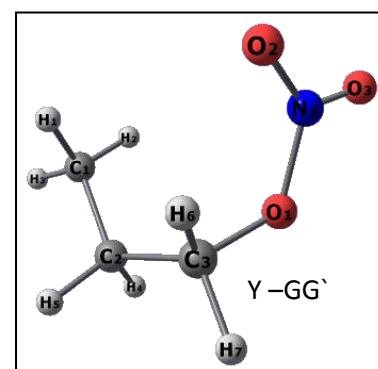
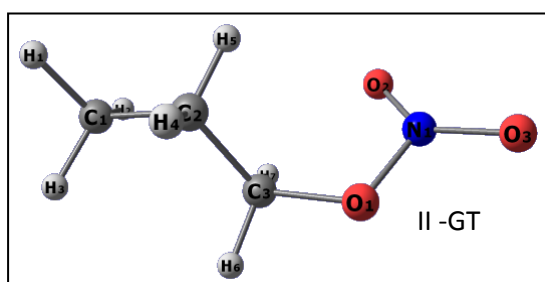
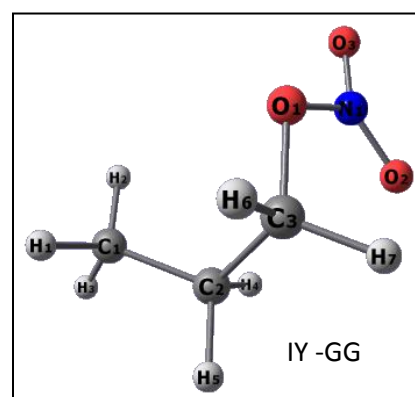
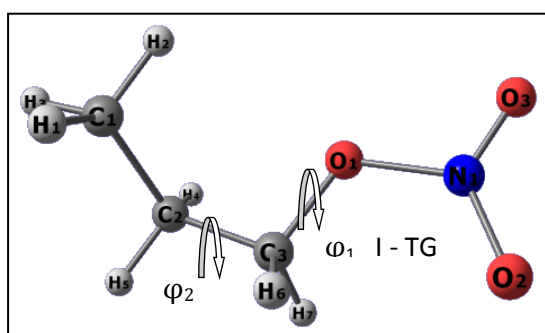


Рис.2. Оптимизированные структуры молекул ПНА.

2. Определение спектральных эффектов конформационного состояния пропилнитрата

Каждая оптимизированная структура молекулы ПНА имеет свой колебательный спектр. Теоретические колебательные спектры TG и GG-форм пропилнитрата, вычисленные в *B3LYP/6-31-G(d)*, показаны на рис.3.

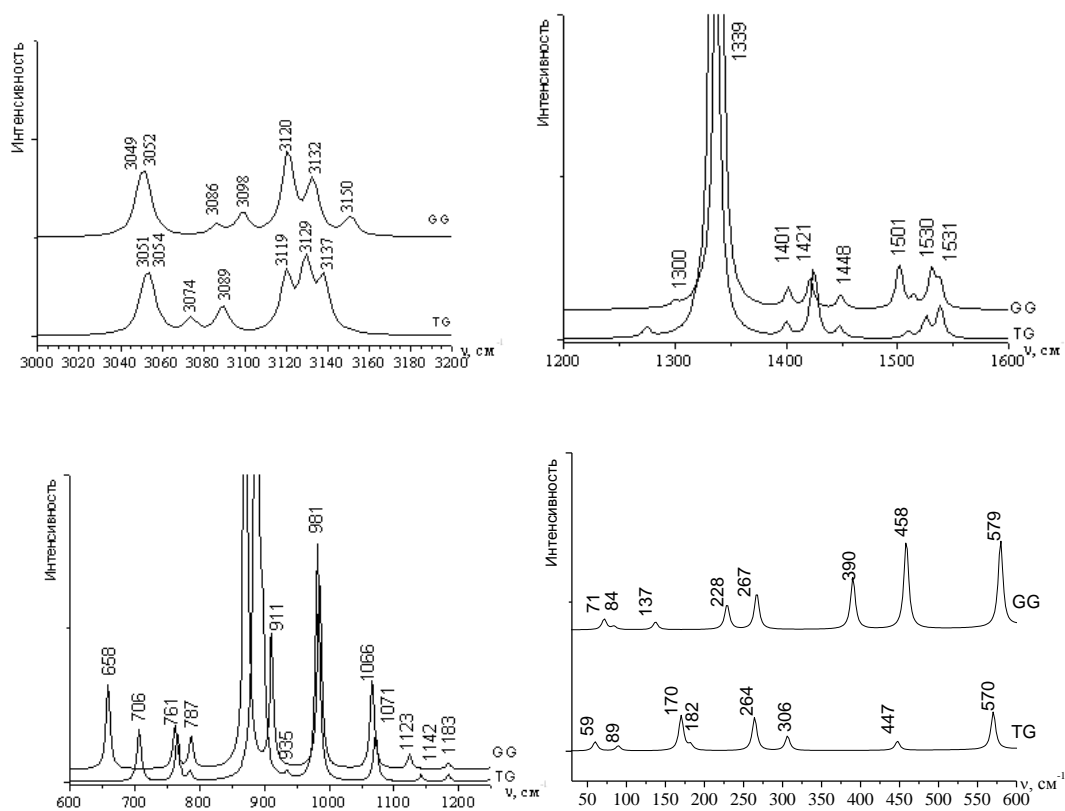


Рис. 3. Теоретические спектры *транс-гош* (TG) и *гош-гош* (GG) -форм пропилнитрата по диапазонам частот (метод B3LYP/6-31G(d)).

Рассчитанные и экспериментальные частоты, формы нормальных колебаний приведены в табл. 4. Проведем анализ спектральных характеристик (рис.3 и табл.4).

Область частот $3000-3200\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{30} - \nu_{36}$). Частоты в этом диапазоне характерны для симметричных и антисимметричных валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ групп CH_3 , CH_2 . Как видно из рис. 4, в спектре TG -формы молекулы

значение частоты ν_s CH₂ и ν_{as} CH₂ у атома C3 ниже в сравнении с GG-формой: 3074(2916) и 3129(2969), 3086(2928) и 3150(2989) см⁻¹. Одной из

Таблица 4.

Экспериментальные и рассчитанные *B3LYP/6-31-G(d)* частоты и интенсивности пропилнитрата

Расчет	ν , см ^{-1(б)}		Эксперимент			
	Отнесения ^(а)	TG-форма	GG-форма	газ	жидк.	тв.сост.
ν 36 ν_{as} CH ₃		3137(2976)	3132(2971)			
ν 35 ν_{as} C3H ₂		3129(2969)	3150(2989)	2984	2963	2970
ν 34 ν_{as} CH ₃		3119(2960)	3120(2960)	2979	2943	2943
ν 33 ν_{as} C2H ₂		3089(2930)	3098(2939)	2900	2913	2913
ν 32 ν_s C3H ₂		3074(2916)	3086(2928)			
ν 31 ν_s CH ₃		3054(2897)	3052(2896)	2900	2913	2913
ν 30 ν_s C2H ₂		3051(2894)	3049(2892)		2883	2883
ν 29 ν_{as} NO ₂		1751 (1668)	1752(1670)	1659	1636	1620
ν 28 δ_s C3H ₂ – δ (HCH)		1539(1478)	1501(1437)		1473	1473
ν 27 δ_{as} CH ₃ – δ (HCH)		1538 (1469)	1537(1468)	1465	1465	1465
ν 26 δ_{as} CH ₃ , δ_s C3H ₂		1526 (1457)	1530(1460)			
ν 25 δ_s C2H ₂		1509 (1444)	1514(1449)		1448	1448
ν 24 δ_s CH ₃		1447 (1419)	1448(1425)			
ν 23 δ_s CH ₃ , ω C3H ₂ – δ (CCH), δ (HCH)		1424 (1409)	1421(1407)			
ν 22 δ_s CH ₃ , ω C2H ₂ – δ (CCH), δ (HCH)		1399 (1386)	1401(1389)	1388	1378	1378
ν 21 δ (C2H ₂)		1335 (1318)	1339(1320)		1312	1314
ν 20 ν_s NO ₂		1320 (1281)	1300(1282)	1286	1283	1288
ν 19 τ_w (CH ₂) – δ (OCH), δ (CCH)		1275 (1273)	1322(1297)		1243	1243
ν 18 r (C3H ₂), δ (OCH), δ (CCH)		1183 (1181)	1183(1180)	1118		1111
ν 17 ν (C1-C), δ_s (CH ₃)		1142 (1139)	1124(1121)	1054*	1051	1052
ν 16 ν (C2-C), ν (C1-C2), ν (C-O)		1071 (1071)	1067(1065)	998*	981	983
ν 15 ν (C-O)		982 (980)	984(983)	967	953	952
ν 14 r (CH ₂)		935 (934)	911(910)	892	919	920
ν 13 ν (C1-C2), ν (C2-C3)		897 (896)	876(876)			
ν 12 ν (N-O), δ (O=N=O)		887 (884)	870(867)	859*	872	895
ν 11 r (CH ₂), δ_{as} (CH ₃)		785 (785)	787(786)		775	776
ν 10 γ (NO ₂)		765 (765)	761(761)	759	752	762
ν 9 ν (N-O), δ (C-O-N), δ (O-N=O), δ (O=N=O)		706 (705)	658(657)	695*	699	708
ν 8 δ (O-N=O), ν (N-O)		570 (569)	579(579)	574*	567	569
ν 7 δ (C-C-C), ν (N-O)		447 (447)	458(459)	451*	450	450
ν 6 δ (C-C-C), τ (C-C), δ (C-C-O), δ (C-O-N)		306 (306)	390(390)	341	348	353
				307	310	320
ν 5 τ (C1-C2), δ (C-O-N)		264 (264)	267(267)	266	270, 284	270
ν 4 τ (C1-C2)		182 (182)	229(229)			
ν 3 τ (N-O), τ (C2-C3), τ (C-O)		170 (173)	137(137)	155	170	170
ν 2 τ (N-O)		89 (91)	84(87)		93	-
ν 1 τ (C-O)		59 (60)	71(71)			

^а ν – валентные (bond stretching); δ – деформационные (bending); δ_s – ножничные (scissoring); r – маятниковые (rocking); τ_w – крутильные (twisting); ω – веерные (wagging); τ – торсионные (torsion); as – асимметричные, s – симметричные

^бвычисленные частоты (масштабированные частоты приведены в скобках)

*- отмечены конформационно-чувствительные частоты эксперимента.
Нумерация атомов согласно рис. 2.

причин этому может служить особенность электронного состояния метиленовой группы, близкого к нитратной группе. У TG-формы электроотрицательность заряда атома С3 ниже (-0.033) в сравнении с зарядом у GG –формы (-0.055), в результате, ниже электронная плотность и частота колебаний ν CH₂.

Частоты валентных колебаний ν (CH) у CH₃ и CH₂-групп атомов С1 и С2 отличаются незначительно.

Область частот 1650-1800 см⁻¹ (ν_{29}). В этом диапазоне частот наблюдается интенсивное поглощение колебания ν_{as} (N=O) с частотой 1751 (1668) см⁻¹ для TG-формы и 1753 (1671) см⁻¹ для GG-формы (табл.5). Конформационное состояние пропилнитрата слабо влияет на колебания ν_{as} (N=O). Однако, эти колебания чувствительны к фазовому состоянию образца, в частности, в спектрах кристаллов отмечено более низкое значение частоты (на 39 см⁻¹) по сравнению со спектрами газов ПНА (табл. 4).

Область частот 1400-1580 см⁻¹ (ν_{22} - ν_{28}). В данной области частот в спектрах ПНА наблюдаются полосы поглощения деформационных колебаний метильной группы – δ_s CH₃ и δ_{as} CH₃ с участием веерных ω (CH₂), ножничных δ_s (CH₂) колебаний метиленовой группы. Значения частот колебаний δ_{as} (CH₃) и δ_s (CH₃) в спектрах TG- и GG-форм отличаются незначительно (табл.4). По расчетам можно отметить высокую характеристичность ножничных колебаний δ_s (CH₂) метиленовой группы атома С2. Конформационные особенности отражены на ножничных колебаниях δ_s (CH₂) атома С3 с частотой 1539(1478) см⁻¹. При переходе от TG- к GG-форме частота этих колебаний понижается на 40см⁻¹.

Одной из возможных причин изменения частоты можно быть образование внутримолекулярной водородной связи (ВВС), так как в GG-форме молекулы расчетное расстояние между кислородом нитрогруппы и протоном метиленовой группы составляет 2.33 Å, что меньше суммы Ван-

дер-Ваальсовых радиусов этих атомов. В результате, образуется короткий контакт между этими группами, что и приводит к понижению частоты δ_s CH_2 в спектре GG-формы.

Область частот 900-1400 см^{-1} (ν_{14} - ν_{21}).

Частоты в этом диапазоне характерны для ножничных колебаний $\delta_s(\text{CH}_3)$, веерных колебаний $w(\text{CH}_2)$ и крутильных колебаний $tw(\text{CH}_2)$. Отмечаются также средней интенсивности полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-C})$. При переходе от TG- к GG-форме частота $tw(\text{CH}_2)$ повышается 1275(1272) до 1322(1297) см^{-1} , а частота колебания $\delta_s(\text{CH}_3)$ понижается с 935(934) см^{-1} до 911(910) см^{-1} .

Область частот 600-900 см^{-1} (ν_9 - ν_{13}).

В этой области спектра ПНА отмечаются поглощения при 884, 705 см^{-1} (TG-) и 867, 657 см^{-1} (GG-форма), обусловленные колебаниями ν (N-O), δ (CON), δ (ON=O). Понижение частоты этих колебаний на 20-48 см^{-1} в спектре GG-формы связано с удлинением связи N-O (с 1.41 Å у TG-формы до 1.42 Å у GG-формы) вследствие образования ВВС.

Полоса поглощения при 765 см^{-1} , обусловленная внеплоскостными колебаниями γ (NO_2), характеристичная и не зависит от формы молекулы ПНА.

Область частот 50-600 см^{-1} (ν_1 - ν_8). В низкочастотной области спектра (рис. 3) наблюдаются слабые по интенсивности полосы поглощения торсионных колебаний $\tau(\text{C-O})$ – при 59 (ν_1) и 71 см^{-1} (ν_1), торсионных колебаний $\tau(\text{NO}_2)$ – при 89 (ν_2) и 84 см^{-1} (ν_2), а также торсионных колебаний $\tau(\text{C1-C2})$ – при 182 (ν_4) и 229 см^{-1} (ν_4), для TG- и GG-форм, соответственно. Наряду с этим, присутствуют полосы поглощения деформационных колебаний $\delta(\text{CON})$, $\delta(\text{CCC})$, $\delta(\text{ON=O})$ при 264, 306, 447 см^{-1} и 267, 390, 458 см^{-1} для TG- и GG-форм, соответственно. В спектрах TG-формы частоты торсионных колебаний $\tau(\text{NO}_2)$ выше на 33 см^{-1} , частоты колебаний $\tau(\text{C-C})$ ниже на 47 см^{-1} . В экспериментальных спектрах [10] установлено влияние фазового состояния образца на торсионные колебания, однако

конформационная чувствительность не показана (табл. 4).

Таким образом, в ходе квантовохимических расчетов методом *B3LYP/6-31-G(d)* и сканирования двугранных углов вокруг связей С-О и С-С установлены конформации молекулы пропилнитрата - TG, GT, TT, GG и GG'. Рассчитаны их энергии и положение на поверхности потенциальной энергии ППЭ. Рассчитаны спектры полученных конформаций. Анализ спектров отдельно выбранных конформаций (TG и GG) позволил выявить конформационную чувствительность частот колебаний $\nu(\text{CH}_2)$, $\delta_s(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{N-O})$, $\delta(\text{CON})$, $\delta(\text{ON=O})$, а также торсионных колебаний $\tau(\text{NO}_2)$, $\tau(\text{C-C})$ в низкочастотном диапазоне.

Литература

1. Шляпочников В.А. Колебательные спектры алифатических нитросоединений. - М.: Наука, 1989.
2. Шляпочников В.А., Храпковский Г.М., Шамов А.Г. Структура и колебательные спектры мононитроалканов // Известия Академии наук. Серия «Химия». - 2002. - №6.
3. Brand J.C.D., Cawthon T.M. The Vibrational Spectrum of Methyl Nitrate // J. Am. Chem. Soc. - 1955. - Vol.77.
4. Bock Ch.W., Krasnoshchiokov S.V., Khristenko L.V., Panchenko Yu.N., Pentin Yu.A. Ab Initio Analysis of Structure and Vibrational spectrum of methyl nitrate // Chem. Phys. - 1985. - Vol.106.- P.69-73.
5. Gong X.D., Xiao H.M. Studies on the molecular structures, vibrational spectra and thermodynamic properties of organic nitrates using density functional theory and ab initio methods // Journal of Molecular Structure (Theochem). -2001. - Vol.572. - P.213-221.
6. Береснева Г.А., Христенко Л.В., Пентин Ю.А. Колебательный спектр и поворотная изомерия этилнитрата // Вестник Московского Университета. Серия 2. «Химия». - 1985. -Т.26. - №1. - С.34-40.

7. Durig J.R., Sheehan T.G. Raman spectra, vibrational assignment, structural parameters and ab initio calculations for ethyl nitrate // Journal of Raman Spectroscopy. - 1990. - Vol.21. - P.635-644.

8. Шайхуллина Р.М., Храпковский Г.М., Зверева Е.Е., Мазилев Е.А. Квантово-химическое изучение молекулярной структуры и колебательных спектров метилнитрита // Бутлеровские сообщения. - 2010. - Т.19. - №3. - С.10-20.

9. Шайхуллина Р.М., Храпковский Г.М., Зверева Е.Е. Квантово-химическое изучение молекулярной структуры и колебательных спектров метилнитрата и этилнитрата // Бутлеровские сообщения. - 2015. - Т.42. - №5. - С.152-161.

10. Береснева Г.А., Христенко Л.В., Пентин Ю.А. Колебательный спектр и поворотная изомерия пропилнитрата // Вестник Московского Университета. Сер.2. «Химия». - 1985. - Т.26. - №5. - С.443-447.

11. 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. Rega, 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.

12. Beck A.D. // Phys. Rev., A. - 1988. - Vol.38(6). - P.3098.

13. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys.Rev., B. 1988. -Vol.41(2). - P.785.

14. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул.- М.-Л.: АН СССР, 1955.

15. Sipachev V.A. // J. Mol. Structur. - 2001. - Vol.67. - P.567.

Shaikhullina R. M., candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Naberezhnye Chelny Institute (branch) of Kazan Volga Federal University

Sarvarov F.S, candidate of Physical and Mathematical Sciences, Head of Department of Physics, Naberezhnye Chelny Institute (branch) of Kazan Volga Federal University

THEORETICAL STUDY OF THE MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF PROPYL NITRATE

Abstract. The structure and vibrational spectra of different conformations propyl nitrate were analyzed based on density functional theory (DFT) calculations by employing the Gaussian 03 package. The molecular geometries were fully optimized by using the Becke's three-parameter hybrid exchange functional combined with the Lee–Yang–Parr correlation functional (B3LYP) and using the 6-31G(d) basis set. Vibrational frequencies of the most energetically favorable conformers of propyl nitrate were calculated. The spectral features of the conformational state of these molecules were determined.

Keywords: propyl nitrate; quantum chemistry; molecular structure; conformation; vibrational spectra.