

Расчеты агрегации молекул в жидком нитрометане

Ф.Х.Тухватуллин, Х.Хушвактов, А.Абсанов, Г.Шарифов,
Б.Худойбердиев, А.Норкулов, Л.Джуманов, К.Тошпулатов

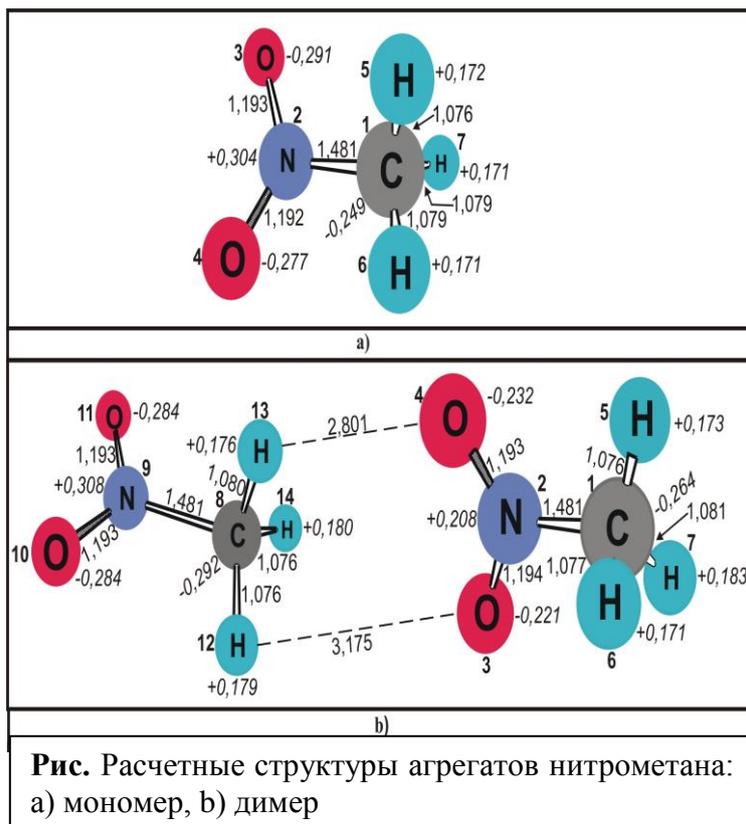
Самаркандский госуниверситет, Университетский бульвар, 15, 140104
Самарканд, Узбекистан. e-mail: ngayrat@rambler.ru

В данной статье приводятся расчеты агрегации молекул в жидком нитрометане.

Нитрометан относится к числу молекул, имеющих большой дипольный момент 3.54 D. Следовательно, имеется возможность дипольной агрегации, также как это имеет место для ацетонитрила и ацетона [1]. При этом возможны антипараллельная ориентация молекул, как это имеет место в чистом жидком ацетонитриле и ацетоне, или же молекулы ориентируется в «хвост» друг друга. Один конец молекулы нитрометана заряжен в основном атомами с отрицательными зарядами, другой конец положительными атомами водорода. Поэтому такая ориентация выгодна для димера. К тому же атома водорода одной молекулы оказываются в соседстве с электроотрицательными атомами кислорода и имеется возможность образования слабой водородной связи между молекулами. С целью прояснение вопроса об агрегации молекул нитрометана между собой мы предприняли квантово-химические расчеты мономера и димера нитрометана.

Расчеты проведены по программе Гауссиан-98 в приближении Хартри-Фока с набором гауссовских функций 6-31G⁺⁺(d,p) [2]. На рис. приведены расчетные структуры с указанием рассчитанных длин связей и распределением зарядов между атомами. Как видим из рисунка, действительно в димерном агрегате нитрометана молекулы устанавливаются в «хвост» друг друга. При этом межатомные расстояния в каждой молекуле

почти не изменяется. Исключение составляет связь C^8-H^{13} молекулы длина несколько больше чем длина других связей C-H. Для другой молекулы связи C-H по длине также несколько различаются (связь C^1H^7 несколько длиннее). Связано это, по-видимому, с взаимодействием этого атома H^7 с электроотрицательной группой NO_2 . Можно отметить, что увеличение длины связи C^8-H^{13} связано с образованием слабой водородной связи $H^{13}\cdots O^4$, длина её 2,801 Å. Отметим также, что отрицательный заряд O^4 возрастает до -0,232,



в то время как заряд атом O^3 -0,221, но расстояние $H^{12}\cdots O^3$ – 3,175 Å, что несколько больше, чем длина обычной водородной связи. Отметим ещё следующий момент. Атом азота может дать четыре валентные связи, поэтому следует предположить, что связи NO – особые, заряды атом O в мономере разные (O^4 -0,277, а заряд O^3 -0,291). Поэтому

следует предположить, что связь N^9-O^{10} ближе к двойной связи, но это различие зарядов O^{11} и O^{10} сводятся на нет при образовании димера, с увеличением отрицательная заряда каждого атома кислорода (в мономере O^3 -0,291, O^4 -0,277, в димере O^{11} -0,284, O^{10} -0,284). Заряды атомов O^3 и O^4 другой молекулы при образовании димера уменьшаются (в мономере O^3 -0,291, O^4 -0,277, в димере O^3 -0,221, O^4 -0,232), таким образом различие зарядов O^3 и O^4 , также как в мономере, имеет место. Из изложенного выше, следует, что взаимодействия молекулы в димере сложное: основной момент взаимодействия – это диполь-дипольные взаимодействия.

Небольшой вклад в энергию этого взаимодействия вносит межмолекулярная водородная связь. В спектрах КР появляются ряд малые частот взаимных и совместных колебаний. Для димера $11,5 \text{ см}^{-1}$, $15,5 \text{ см}^{-1}$, $25,3 \text{ см}^{-1}$, $30,4 \text{ см}^{-1}$, $11,5 \text{ см}^{-1}$, $38,2 \text{ см}^{-1}$, $43,8 \text{ см}^{-1}$, $52,9 \text{ см}^{-1}$, $77,0 \text{ см}^{-1}$. Внутримолекулярный колебания: как и положено, полосы для димера раздваиваются на дублеты со смещением в сторону как и больших так и меньших частот. Так, например, полосы $3384,7 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta=0,74$) в спектрах КР мономера в димере соответствует две полосы $3385,3$ и $3392,7$ (обе с $\Delta=0,75$). Полосы соответствуют колебаниям С-Н одной молекулы и колебаниям С-Н другой молекулы. Или полосе мономера с частотой $1042,5 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta=0,0739$) в димере соответствует полоса $1041,0 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta=0,12$) и $1042,8$ ($\Delta=0,06$) и т.д. Согласно подсчетам для димера энергия образования димере $2,9$ ккал/моль, дипольный момент $8,89$ D. Смещение испытывает полосы соответствующие С-Н колебаниям.

1. F.H.Tukhvatullin, U.N.Tashkenbaev, A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov, G.Sharifov // Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials, Vol. 22, № 2, 1350022 (9 Pages) (2013).
2. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, Gaussian 98. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).