

УДК 539.27

**ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И РАВНОВЕСНАЯ СТРУКТУРА
МОЛЕКУЛЫ 2-МЕТИЛ-2-НИТРОПРОПАНА НА ОСНОВЕ
СОВМЕСТНОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ,
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ И МИКРОВОЛНОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ,
А ТАКЖЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

Ю.И. Тарасов^{1,2}, И.В. Кочиков³, Д.М. Ковтун^{1,3}, Е.А. Поленов², А.А. Иванов³

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: tarasov@phys.chem.msu.ru

²Московский технологический университет, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

Статья поступила 21 апреля 2016 г.

С доработки — 10 августа 2016 г.

Выполнено совместное электронографическое и квантово-химическое исследование строения и внутреннего вращения молекулы 2-метил-2-нитропропана с привлечением данных микроволновой и колебательной спектроскопии. Анализ электронографических данных выполнялся на основе модели общего внутримолекулярного ангармонического силового поля, квантово-химических псевдоконформеров и с учетом адиабатического отделения степени свободы большой амплитуды — внутреннего вращения группы NO₂. Для равновесной затененной конфигурации молекулы симметрии C_s получены следующие экспериментальные значения величин длин связей и валентных углов: r_c(N=O) = 1,226/1,226(8) Å, r_c(C—N)/r_c(C—C) = 1,520//1,515/1,521(4) Å, ∠_cC—C—N = 109,1/106,1(8)°, ∠_cO=N=O = 124,2(6)°, ∠_cC—C—H_{avg} = 110(3)°. Параметры равновесной геометрии хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов на уровне MP2/cc-pVTZ и данными микроволновой спектроскопии. Термически средние параметры, полученные ранее в рамках модели малых амплитуд колебаний, находятся в удовлетворительном соответствии с новыми результатами. Исползованные в работе электронографические данные не позволяют надежно определить величину барьера внутреннего вращения. Однако при установленной в микроволновом исследовании величине барьера 203(2) кал/моль из электронографических данных следует, что равновесная конфигурация однозначно должна соответствовать затененному расположению связей C—C и N=O, что согласуется также с результатами квантово-химических расчетов различного уровня.

DOI: 10.15372/JSC20170310

Ключевые слова: 2-метил-2-нитропропан, нежесткие молекулы, внутреннее вращение, газовая электронография, квантово-химические расчеты, равновесная структура, ангармоничность, микроволновая и колебательная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Термически средние структурные параметры молекулы 2-метил-2-нитропропана впервые были получены методом газовой электронографии в рамках приближения малых амплитуд колебаний [1], которое не позволяет адекватно описывать динамические эффекты в нежестких молекулах и, следовательно, делать однозначные выводы относительно их равновесной конфи-

гурации. Авторы работы [1] отмечали, что "с достоверностью 99,5 % экспериментальные данные не противоречат ... модели свободного вращения". Немного ранее на основании анализа микроволновых спектров в работе [2] было установлено, что внутреннее вращение в данной молекуле является слабо заторможенным и что высота барьера внутреннего вращения в этой молекуле составляет 203(2) кал/моль, однако вопрос выбора равновесной конфигурации оставался открытым.

За время, прошедшее с момента опубликования работ [1, 2], были существенно усовершенствованы экспериментальные возможности и методики первичной обработки экспериментального электронографического материала (см., например, [3]). Были разработаны алгоритмы и программное обеспечение, в том числе авторами настоящей работы [4—14], позволяющие объединить в рамках единой процедуры данные различных экспериментальных методов с результатами квантово-химических расчетов. Стало возможным учесть ангармоничность жестких колебательных координат [4, 5], различные типы движений большой амплитуды [6—14], в том числе многомерные [12—14], а также взаимодействие между жесткими и нежесткими внутримолекулярными степенями свободы [6].

Цель настоящего исследования заключалась в экспериментальном определении равновесной конфигурации молекулы 2-метил-2-нитропропана, ее равновесных геометрических параметров, а также в оценке возможностей определения параметров высокосимметричных функций потенциальной энергии (ФПЭ) внутреннего вращения методом газовой электронографии на примере молекулы с потенциалом $V = (V_6/2)(1 - \cos 6\phi)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные по рассеянию электронов были получены на электронографе ЭГ-100 при ускоряющем напряжении 57,3 кВ, токе луча 0,5 мкА и температуре сопла испарителя 18 °С. При съемках использовали коммерческий образец 2-метил-2-нитропропана чистотой 99 %, производства компании Sigma Aldrich.

Две серии съемок были выполнены при значениях расстояния между соплом испарителя и фотопластинкой, равных 365,3 и 196,5 мм. Регистрацию осуществляли на пленки Масо EM-film EMS, эмульсия ES 209. Время экспозиции составляло 60 и 90 с соответственно.

Полученные дифрактограммы были отсканированы в 16-битном режиме коммерческого сканера CanoScan 9950F. Первичную обработку экспериментального материала осуществляли по программе PLATE [3]. Длина волны электронов, уточненная по газовому стандарту (CCl₄), составила 0,04925 и 0,04941 Å для различных расстояний сопло—фотопластинка. Нелинейность характеристической кривой фотоэмульсии была учтена согласно [15].

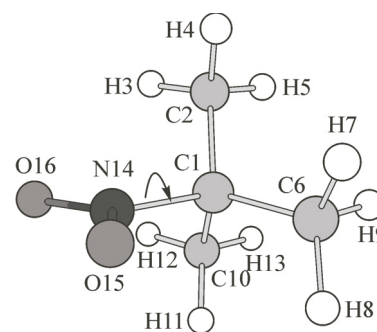
При усреднении четырех изображений из серии, полученной при большем расстоянии сопло—фотопластинка, была получена интенсивность рассеяния электронов на интервале 3,8—17,6 Å⁻¹, при усреднении трех изображений из другой серии — интенсивность на интервале 7,2—28,0 Å⁻¹. Факторы атомного рассеяния рассчитывали на основе работы [16].

В качестве дополнительного источника экспериментальных данных были использованы вращательные постоянные из [2] и частоты нормальных колебаний из работы [17].

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Оптимизацию геометрических параметров, расчет частот колебаний, квадратичных и кубических констант силового поля выполняли с помощью программы Гауссиан-03 [18] методом MP2/6-311G(d). Сканирование ФПЭ внутреннего вращения группы NO₂ с оптимизацией остальных геометрических параметров и расчетом релаксационных зависимостей выполняли также методами MP2/cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVTZ, B3LYP/6-311G(d), B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(3df,2p), B3LYP/cc-pVTZ. Все выполненные нами расчеты предсказывают минимум ФПЭ при затененной конфигурации молекулы 2-метил-2-нитропропана, показанной на рис. 1, а максимумы — при ортогональной. Форма всех рассчитанных ФПЭ близка к косинусоидальной, а высота барьера варьируется в пределах от 65 до 85 см⁻¹. Внутреннее вращение СН₃-групп является существенно более заторможенным, барьер составляет ~1200 см⁻¹.

Рис. 1. Конфигурация молекулы 2-метил-2-нитропропана с минимальной энергией, предсказанная квантово-химическими расчетами (затененная конфигурация)



В табл. 1 приведены равновесные геометрические параметры, полученные в результате расчетов MP2 и B3LYP с базисами 6-311G(d) и cc-pVTZ. В крайнем правом столбце приведены уточненные параметры равновесной геометрии, обсуждаемые ниже. Как видно, полученные значения очень близки к результатам расчетов MP2. Результаты же расчетов B3LYP, напротив, дают существенно завышенные значения для длин C—C и особенно C—N связей. Подобную ситуацию наблюдали и в молекуле 2-нитропропана [10], поэтому в дальнейшем за основу при исследованиях были взяты расчеты методом MP2.

Третий столбец табл. 1 ($\Delta\rho$) характеризует амплитуды релаксационных изменений параметров геометрии при внутреннем вращении группы NO₂. Согласно MP2/6-311G(d) расчету, наиболее сильные искажения при поворотах NO₂-группы испытывают углы C—C—N — от 105,1 до 109,2° и C—N=O — от 116,3 до 118,8°. Значительно, почти на 0,008 Å, изменяются C—C расстояния. Релаксационные зависимости жестких геометрических параметров можно представить в виде

$$p(\varphi) = p_0 + \Delta\rho \cdot f(\varphi + \varphi_0),$$

где φ — значение торсионного угла группы NO₂; p_0 — среднее значение параметра; $f(\varphi)$ — периодическая функция, в данном случае почти точно равная $\cos 6\varphi$; параметр φ_0 — фазовый

Т а б л и ц а 1

Структурные параметры (равновесная геометрия) 2-метил-2-нитропропана
(расстояния в Å, углы в град.)

Параметр	MP2/6-311G(d)		MP2/cc-pVTZ	B3LYP/6-311G(d)	B3LYP/cc-pVTZ	Эксп.+ MP2/6-311G(d)
	Значение	$\Delta\rho$				
$r_c(\text{C—H})^1$	1,092	0,0021	1,088	1,094	1,089	1,092 ²
$r_c(\text{N—O15})$	1,230	0,0001	1,229	1,227	1,218	1,226(8) ³ p_1^4
$r_c(\text{N—O16})$	1,231		1,229	1,229	1,220	1,226(8) (p_1)
$r_c(\text{C—N})$	1,524	<0,0001	1,520	1,550	1,556	1,520(4) p_2
$r_c(\text{C—C6})$	1,519	0,0039	1,515	1,527	1,522	1,515(4) (p_2)
$r_c(\text{C—C2, C—C10})$	1,526		1,522	1,535	1,529	1,521(4) (p_2)
$\angle_c\text{N—C—C6}$	109,2		109,3	108,9	109,0	109,1(8) p_3
$\angle_c\text{N—C—C2, N—C—C10}$	106,3	2,05	106,4	106,1	106,1	106,1(8) (p_3)
$\angle_c\text{C2—C—C10}$	111,5	0,18	111,3	111,5	111,6	111,6(6) (p_3)
$\angle_c\text{C6—C—C10, C2—C—C6}$	111,7		111,6	112,0	111,9	111,8(6) (p_3)
$\angle_c\text{O—N—O}$	124,8	0,03	124,8	124,7	124,8	124,2(6) p_4
$\angle_c\text{C—N—O16}$	116,3	1,25	116,5	116,6	116,6	116,6(6) (p_4)
$\angle_c\text{C—N—O15}$	118,8		118,7	118,6	118,6	119,1(6) (p_4)
$\angle_c\text{C—C—H}^1$	110,3	0,50	110,2	110,4	110,4	110 (3) p_5

¹ Среднее значение для девяти равновесных расстояний C—H или углов CCH.

² Фиксированы в соответствии с результатами MP2/6-311G(d) расчета.

³ Погрешности в межъядерных расстояниях рассчитаны по формуле $[(2,5\sigma_{\text{LS}})^2 + (0,002r)^2]^{0,5}$, погрешности в валентных углах приняты равными $3\sigma_{\text{MNC}}$.

⁴ p_i — независимый параметр, (p_i) — зависимый параметр, уточнявшийся в i -й группе.

сдвиг, особый для каждого параметра. Эти зависимости учтены в структурном анализе. Стоит отметить также, что вращение NO_2 -группы не приводит к заметному повороту волчков CH_3 . Таким образом, в структурном анализе можно ограничиться одной координатой большой амплитуды, описывающей поворот нитрогруппы относительно остальной части молекулы.

ДЕТАЛИ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И УЧЕТ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ

Расчет теоретических аналогов интенсивностей рассеяния электронов нежесткой молекулой производили на основе модели квантово-химических псевдоконформеров, предложенной в работе [19]. Дальнейшее существенное развитие указанная модель получила в работе [6], а принципиальные отличия от простой модели [19] обсуждаются в [12].

Колебательные параметры (средние межъядерные расстояния, амплитуды колебаний и параметры асимметрии пиков межъядерных расстояний) жестких псевдоконформеров вычисляются на основе квадратичной и кубической силовых матриц, полученных из квантово-химических расчетов и при необходимости отмасштабированных по экспериментальным данным. Движение вдоль координаты большой амплитуды описывается как последовательность псевдоконформеров, вероятность которых определяется на основе ФПЭ внутреннего вращения, также полученной из квантово-химических расчетов и подлежащей экспериментальному уточнению. Взаимодействие между группами координат большой и малой амплитуды осуществляется посредством релаксационных зависимостей геометрических параметров псевдоконформеров, влиянием быстрых колебаний на ФПЭ движения большой амплитуды, центробежными искажениями [20] и т.п. Подробное теоретическое рассмотрение задачи адиабатического разделения координат большой и малой амплитуды изложено в работе [6]. Разработанные на основе указанного теоретического подхода алгоритмы и программное обеспечение были использованы для исследования молекул со складчатостью цикла [7], внутренним вращением [8—11], в том числе двумерным [12] и трехмерным [13], а также псевдовращением в пентакоординационных соединениях [14].

В молекуле 2-метил-2-нитропропана анализ нормальных координат показывает, что частота внутреннего вращения группы NO_2 вокруг связи C—N (39 см^{-1}) значительно меньше всех остальных колебательных частот, что предполагает значительную амплитуду смещений атомов (оценка среднеквадратичного значения угла поворота τ_{CN} при температуре эксперимента составляет 22°). Это дает основание рассматривать внутреннее вращение вокруг данной связи в качестве координаты большой амплитуды. Для каждого фиксированного значения угла внутреннего вращения с интервалом 5° были рассчитаны молекулярные конфигурации с оптимизированной по всем остальным параметрам геометрией; эти конфигурации использовались далее в качестве псевдоконформеров. В силу высокой симметрии молекулы относительно угла внутреннего вращения достаточно рассмотреть конформации, соответствующие изменению угла τ_{CN} на интервале величиной 30° . В ходе анализа интенсивность молекулярного рассеяния рассчитывалась как сумма вкладов от каждого псевдоконформера с весами, определяемыми квантово-механическим или классическим распределениями плотности.

В качестве базовой конфигурации, от которой отсчитываются релаксационные зависимости геометрических параметров псевдоконформеров, полученные в квантово-химическом расчете, была выбрана затененная конфигурация симметрии C_s . В ходе обработки экспериментальных данных уточнению подлежали только параметры базовой конфигурации, а разности между параметрами геометрии каждого из остальных псевдоконформеров и равновесной конфигурации были зафиксированы.

Исходный набор значений геометрических и силовых параметров молекулы 2-метил-2-нитропропана, подлежащих экспериментальному уточнению, был получен из серии MP2/6-311G(d) расчетов. Расчеты были выполнены с интервалом 5° по углу поворота группы NO_2 ; в дальнейшем полученные зависимости интерполировались для получения зависимостей на более подробных сетках.

Для описания высокочастотных колебаний каждого псевдоконформера использовался набор естественных координат, состоящий из 15 длин связей, 27 валентных углов, 3 координат

внутреннего вращения относительно осей С—С и угла выхода связи С—N из плоскости NO₂ группы. Квадратичную силовую матрицу масштабировали в зависимой системе естественных координат согласно схеме, предложенной в работе [21]; использованы экспериментальные частоты колебаний из работы [17]. Заметим, что в работе [17] классификация частот по типам симметрии была проведена по отношению к ортогональной конфигурации молекулы, а не к более устойчивой затененной конфигурации, что установлено в настоящем исследовании.

Уточняемая затененная конфигурация симметрии C_s (см. рис. 1) для полного геометрического описания требует 24 параметра, для определения которых экспериментальной информации недостаточно. Вследствие этого близкие С—N и три С—С расстояния оптимизировались в группе с сохранением релаксационных зависимостей каждого из них и разностей между ними, полученных в квантово-химическом расчете; тем самым они определялись одним независимым параметром — равновесной длиной связи С—N. Шесть углов CCN и CCC также оптимизировались с сохранением разностей и определялись в силу наличия связи между ними одним структурным параметром — $\angle_e N-C-C6$. В одной группе рассматривались также все CCH углы, определяемые еще одним параметром — средним значением девяти углов; в силу геометрических зависимостей этот же параметр определяет все углы HCH. Помимо этого, оптимизировались среднее расстояние N=O (с сохранением разности между двумя расстояниями) и валентный угол ONO. Приращения углов CNO считались равными, в результате чего эти углы определялись значением угла ONO.

В процессе уточнения параметров была обнаружена сильная корреляция между значениями длин связей С—N и углов CCH/HCH. По этой причине расстояния С—N были зафиксированы в соответствии с величинами, полученными в MP2/6-311G(d) расчете. Выяснилось также, что включение углов поворота CH₃-групп относительно С—С связей не влияет на другие определяемые параметры и не приводит к заметному понижению *R*-фактора, поэтому они также были зафиксированы. В итоге, благодаря указанным ограничениям равновесная геометрия затененной конфигурации определялась пятью группами независимых параметров, указанных в табл. 1. Величины *R*-фактора рассчитывались с учетом весовой функции, основанной на погрешности исходных экспериментальных данных.

При оцифровке фотопластинок и построении кривой полной интенсивности рассеяния $I(s)$ для каждого значения параметра рассеяния s проводили также статистическую оценку погрешности $\sigma_I(s)$, основанную на случайном разбросе значений оптической плотности в каждой области усреднения. При вычислении *R*-фактора значения погрешностей полной интенсивности $I(s)$ пересчитывались в значения погрешностей для кривой приведенного молекулярного рассеяния $M(s)$ как

$$\sigma_M(s) = \sigma_I(s) / B(s),$$

где $B(s)$ — линия фона.

Окончательный расчет *R*-фактора с данными весами проводился как

$$R = \left[\frac{\sum_k (M_{\text{теор}}(s_k) - M_{\text{эксп}}(s_k))^2 / \sigma_M^2(s_k)}{\sum_k M_{\text{эксп}}^2(s_k) / \sigma_M^2(s_k)} \right]^{1/2},$$

где суммирование ведется по всем точкам массива интенсивностей.

Структурный анализ производился как по электронографическим данным, так и с учетом определенных в работе [2] вращательных постоянных. Соответственно, были получены два набора параметров. Поскольку различия значений параметров в разных наборах не превосходят погрешностей их определения, а согласование молекулярных параметров с микроволновыми данными представляется не менее важным, чем с электронографическими, мы приводим в табл. 1 лишь один набор параметров. Однако для сопоставления качества подгоночной процедуры в табл. 2 приведены факторы рассогласования интенсивностей рассеяния электронов и вращательных постоянных при отдельной и совместной обработке экспериментальных данных.

Рассогласование интенсивностей рассеяния электронов и вращательных постоянных при отдельной и совместной обработке экспериментальных данных

Параметр	ЭГ	ЭГ+МВ	Параметр	ЭГ	ЭГ+МВ
R -фактор ($L = 365,3$ мм)*, %	3,0	3,7	$B_{\text{теор}} - B_{\text{эксп}}$, МГц	25,8	1,4
R -фактор ($L = 196,5$ мм), %	2,6	4,1	$C_{\text{теор}} - C_{\text{эксп}}$, МГц	17,0	1,6

* L — расстояние сопло—фотопластинка.

Важным моментом в совместном анализе микроволновых и электронографических данных является выбор весов; при этом мы исходили из следующих соображений. Колебательные поправки в значения вращательных постоянных для данной молекулы составляют около 30 МГц (1 %); точность вычисления поправок (зависящих от квадратичных и кубических коэффициентов силового поля) в используемой модели мы оцениваем в 5 %, что приводит к точности вычисления вращательных постоянных около 1,5 МГц. Весовые коэффициенты выбирались так, чтобы погрешность воспроизведения составляла указанную величину для постоянных B , C (постоянная A в работе [2] не была получена, можно сделать лишь ее оценку).

При совместном использовании интенсивностей рассеяния электронов и вращательных постоянных (случай ЭГ+МВ) минимизируется полный функционал невязки, который содержит, помимо электронографической невязки (R -фактора), дополнительный всегда неотрицательный член, отвечающий микроволновым данным. Минимум общего функционала невязки не совпадает с минимумом электронографической невязки, поэтому R -фактор (ЭГ+МВ) больше, чем в случае использования только электронографических данных — R -фактор (ЭГ). Как видно из табл. 2, решение совместной структурной задачи привело к существенно более точному воспроизведению постоянных B и C .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ВЫСОТЫ БАРЬЕРА ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Как уже отмечалось выше, на основании анализа микроволновых спектров в работе [2] было установлено, что высота барьера внутреннего вращения в рассматриваемой молекуле составляет 203(2) кал/моль, при этом вопрос выбора равновесной конфигурации оставался открытым. В спектроскопической работе [17] предпочтение было отдано ортогональной конфигурации, хотя также было отмечено, что ИК и КР спектры не позволяют сделать определенного вывода относительно равновесной конфигурации. Квантово-химические расчеты предсказывают затененную равновесную конфигурацию и барьер высотой около 200 кал/моль (от 65 до 85 см⁻¹) в ортогональной конфигурации.

Существенным образом от угла поворота группы NO₂ в молекуле 2-метил-2-нитропропана зависят 6 межъядерных расстояний — между ядрами O и ядрами C, входящими в состав метильных групп, а также 18 расстояний O...N (заметим, что в рассматриваемой молекуле термы с участием атомов водорода отвечают примерно за 1/3 общего молекулярного рассеяния). Это должно было бы способствовать возможности определения параметров внутреннего вращения электронографическим методом.

Однако на той части функции радиального распределения (ФРП), которая явно зависит от внутреннего вращения нитрогруппы (рис. 2), при высотах барьера до 200 см⁻¹ можно выделить лишь два размытых пика — при 2,7 и 3,5 Å. Объясняется это высокой симметрией ФПЭ внутреннего вращения и наложением пиков, соответствующих расстояниям C...O и N...O. Это обстоятельство негативным образом сказывается на точности определения барьера внутреннего вращения в данной молекуле. Аналогичная ситуация возникла в исследовании [22] — барьер внутреннего вращения в трихлорнитрометане из электронографических данных был определен с погрешностью, превышающей саму искомую величину — $V_6 = 0,2(3)$ ккал/моль. Напротив,

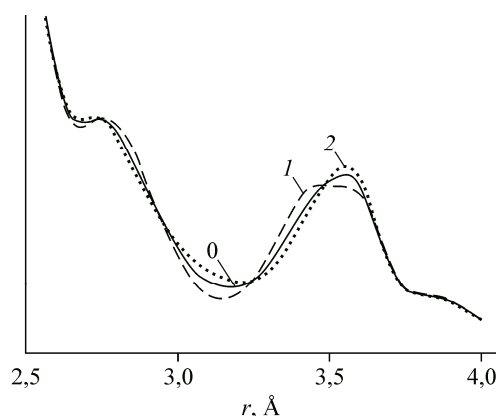


Рис. 2. Функции радиального распределения в молекуле 2-метил-2-нитропропана: свободное внутреннее вращение NO_2 -группы (0); заторможенное внутреннее вращение, минимум в затененной конфигурации, барьер 225 см^{-1} (1); заторможенное внутреннее вращение, минимум в ортогональной конфигурации, барьер 150 см^{-1} (2)

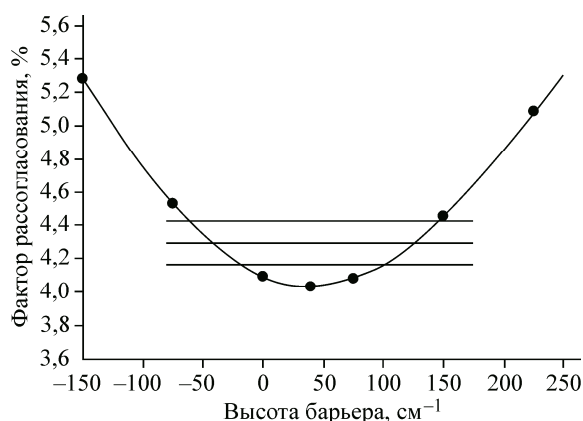


Рис. 3. Зависимость общего фактора рассогласования от высоты и положения барьера внутреннего вращения.

Отрицательные значения барьера соответствуют минимуму в ортогональной конфигурации. Горизонтальные линии соответствуют доверительным интервалам 1σ , 2σ и 3σ

при исследовании соединений с низкой симметрией ФПЭ (например, хлорнитрометана [23], нитроэтана [9], 2-нитропропана [10]) газовая электронография позволила получить более точную информацию о величине барьера.

На рис. 2 показаны ФРП при затененной равновесной конфигурации и высоте барьера 225 см^{-1} и при ортогональной равновесной конфигурации и высоте барьера 150 см^{-1} , а также свободного безбарьерного внутреннего вращения. В качестве базовой конфигурации, выбор которой носит чисто технический характер и от которой отсчитываются релаксационные зависимости геометрических параметров, во всех случаях выбиралась *син*-конфигурация. При расчете кривых рассеяния (и, соответственно, ФРП) как суммы интенсивностей рассеяния от отдельных псевдоконформеров каждая из кривых для отдельного псевдоконформера остается неизменной, но меняются их относительные вклады, связанные с плотностью распределения псевдоконформеров при температуре эксперимента. Так, при ортогональной и затененной равновесных конфигурациях наибольшие статистические веса имеют псевдоконформеры, соответствующие самим указанным конфигурациям, а для безбарьерного вращения веса всех псевдоконформеров одинаковы.

Основное различие между кривыми, показанными на рис. 2, состоит в изменении формы пика в окрестности $3,5 \text{ \AA}$, причем заметным это различие становится лишь при высотах барьера выше 150 см^{-1} . Интегральная разность между соседними кривыми на рис. 2 составляет $0,95 \%$, что характеризует точность эксперимента, необходимую для надежного их разделения, не ниже $0,3\text{--}0,5 \%$.

Вращательные постоянные сами по себе также не приносят информации, существенной для определения высоты барьера, так как для разных псевдоконформеров их вариации лежат в пределах от $1 (B)$ до $3 \text{ МГц} (C)$.

Согласно нашему структурному анализу, минимум ФПЭ, действительно, приходится на затененную конфигурацию молекулы, причем оптимизированное по экспериментальным данным значение барьера составляет 40 см^{-1} (рис. 3). Это значение, однако, нельзя считать надежным, поскольку доверительный интервал для *R*-фактора на уровне 3σ простирается от ортогональной конфигурации с высотой барьера 65 см^{-1} до затененной конфигурации с высотой барьера 145 см^{-1} .

Согласно сказанному, надежное определение положения барьера по электронографическим данным было бы возможно при его величине около 200 см^{-1} и выше. Если же, следуя

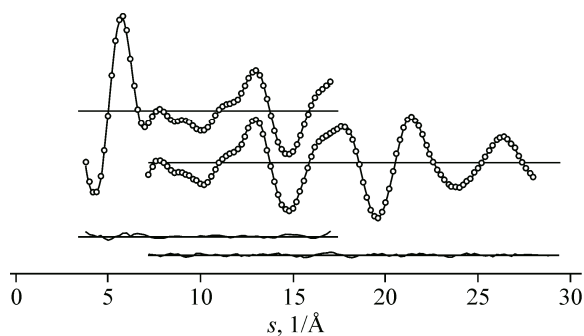


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) значения $sM(s)$. Тонкие линии в нижней части рисунка — кривые разности

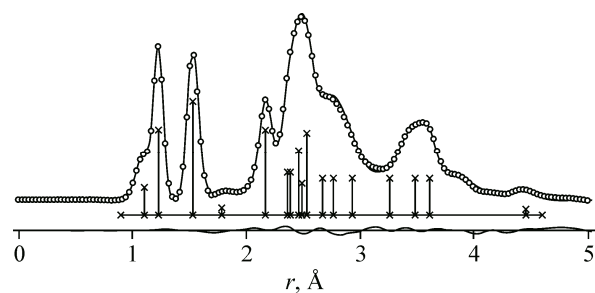


Рис. 5. Функция радиального распределения для 2-метил-2-нитропропана (эксперимент, теория и кривая разности)

работе [2], принять, что высота барьера составляет $70\text{--}75\text{ см}^{-1}$ и сравнивать лишь две гипотезы относительно его положения, то с вероятностью выше 99 % минимум ФПЭ соответствует затененной конфигурации.

РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

На рис. 4 приведены рассчитанные и экспериментальные значения $sM(s)$ для двух расстояний сопло—фотопластинка, а также кривые разности. Оптимизированное значение полного функционала невязки по двум дифракционным интенсивностям и двум вращательным постоянным составляет 4,0 %.

Рис. 5 показывает соответствие экспериментальной и вычисленной функций радиального распределения.

В табл. 3 приведены параметры основных термов. Указаны равновесные (r_e) и термически средние (r_a , r_g) расстояния для связанных и несвязанных атомов, а также средние амплитуды колебаний, рассчитанные с учетом внутреннего вращения.

Указанные в табл. 3 термически средние величины r_g , r_a и l в настоящей работе не варьировались независимо, а были вычислены на базе равновесной геометрии и параметров ФПЭ.

В ходе внутреннего вращения термы, включающие атомы кислорода, при каждом повороте на 60° меняются местами в отношении удаления от атомов углерода метильных групп, и, следовательно, средние значения при полном обороте для таких термов должны быть одинаковыми. Тем не менее для сравнения с результатами предшествующего анализа [1] мы приводим пары значений (например, для термов C1...O15 и C1...O16), для каждого из которых усреднение проводилось только на 60 -градусном интервале вокруг положения равновесной конфигурации.

Как следует из величин параметров, приведенных в табл. 3, основные усредненные структурные параметры и раньше были определены с достаточно высокой точностью. Заметим, что в работе [1], использовавшей модель малых колебаний, для согласования с экспериментальными данными оказалось необходимым ввести эффективный угол поворота группы NO_2 $\langle\varphi\rangle = 17\pm 3^\circ$. Применение динамической модели позволило определить равновесные структурные параметры, которые хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов и не требуют введения асимметричной равновесной конфигурации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определенные в работе параметры жестких фрагментов молекулы 2-метил-2-нитропропана очень хорошо согласуются с квантово-химическим расчетом на уровне MP2/cc-pVTZ, результаты которого преднамеренно не использовались в структурном анализе.

Разности между экспериментальными и рассчитанными значениями расстояний не превышают $0,003\text{ \AA}$, причем для большинства расстояний они составляют $0,001\text{ \AA}$, а для углов — до

Т а б л и ц а 3

Основные термы для 2-метил-2-нитропропана (все величины в Å).
Нумерация атомов приведена на рис. 1

Параметр	r_e	r_g	r_a	l	МВ, [2]	ЭГ, r_g [1]	ЭГ, l [1]
C—H (среднее)	1,092 ¹	1,111	1,107	0,071	1,09(1) ²	—	—
N—O15(—O16) ³	1,226	1,231	1,230	0,042	1,224 ²	1,240(2)	0,041 ⁵
C1—C6	1,515	1,526	1,524	0,045	1,52 ₅ (1) ²	1,533(15) ⁴	0,050 ⁵
C1—C2	1,521	1,536	1,534	0,054	1,52 ₅ (1) ²		
C1—C10	1,521	1,533	1,531	0,054	1,52 ₅ (1) ²		
C1—N	1,520	1,541	1,539	0,060	1,53(2)		
O15...O16	2,166	2,173	2,171	0,050	—	2,171(6)	0,066(6)
C1...O16	2,342	2,366	2,364	0,065	—	2,397(15)	0,076(6)
C1...O15	2,372	2,389	2,387	0,063	—		
C2...N14	2,430	2,443	2,441	0,073	—	2,484(12)	0,091(6)
C10...N14	2,430	2,469	2,467	0,072	—		
C6...N14	2,471	2,493	2,490	0,073	—		
C2...C6	2,514	2,533	2,532	0,071	—	2,525(12)	0,092(6)
C6...C10	2,514	2,527	2,525	0,071	—		
C2...C10	2,516	2,537	2,535	0,075	—		
C6...O15	2,636	2,675	2,671	0,099	—	2,644(22)	0,160(40)
C2...O16	2,813	2,935	2,930	0,115	—	3,095(33)	0,251(40)
C10...O16	2,813	2,770	2,766	0,099	—	2,799(30)	0,221(30)
C2...O15	3,364	3,263	3,259	0,117	—	3,289(31)	0,210(18)
C10...O15	3,364	3,484	3,482	0,092	—	3,536(21)	0,155(18)
C6...O16	3,600	3,611	3,610	0,071	—	3,620(13)	0,091(18)

¹ Равновесное расстояние фиксировано на значении расчета *ab initio*.

² Принятые в работе [2] фиксированные значения.

³ Расстояния не эквивалентны, но разность их меньше указанной в табл. 1 ошибки определения.

⁴ Значения $r_g(\text{C—N}) = 1,550(10)$ Å, $r_g(\text{C—C}) = 1,520—1,528$ Å оценены в работе [1].

⁵ Вычислено на основе гармонической ФПЭ [1].

0,6°, что, как правило, меньше погрешностей экспериментального определения параметров. Подобный результат не удивителен и согласуется с выводами исследований, основанных на множественных *ab initio* квантово-химических расчетах различных молекул из атомов первых трех периодов и статистическом анализе получающихся равновесных геометрических параметров [24—26]. Динамическая модель с отделением одной степени свободы (внутреннее вращение группы NO₂) согласуется с экспериментальными данными газовой электронографии и вращательными постоянными при высоте барьера внутреннего вращения от 0 до 150 см⁻¹. Термически средние геометрические параметры, полученные ранее в рамках модели малых амплитуд колебаний [1], находятся в удовлетворительном соответствии с новыми результатами.

Использованные экспериментальные данные (интенсивности рассеяния электронов и вращательные постоянные) сами по себе не дают возможности точного определения высоты барьера внутреннего вращения (помимо утверждения, что барьер не может быть выше 150 см⁻¹). Тем не менее можно сделать вывод о том, что если барьер, как следует из анализа микроволновых спектров [2], составляет 203(2) кал/моль (72 см⁻¹), он однозначно находится в ортогональной конфигурации, а минимум ФПЭ соответствует затененному положению C—C и N=O связей. Это согласуется с результатами квантово-химических расчетов разного уровня, которые однозначно предсказывают положение минимума ФПЭ в затененной конфигурации.

Работа выполнена при поддержке по программе фундаментальных исследований РАН № 1.33П (коорд. акад. В.Б. Бетелин, акад. В.А. Бабешко, акад. Б.Н. Четвертушкин).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шшиков И.Ф., Садова Н.И., Вилков Л.В., Панкрушев Ю.А. // Журн. структур. химии. – 1983. – **24**, № 2. – С. 25 – 30. (J. Struct. Chem. – 1983. – **24**, N 2. – P. 189 – 195.)
2. Langridge-Smith P.R.R., Stevens R., Cox A.P. // JCS Faraday II. – 1980. – **76**. – P. 330 – 338.
3. Kochikov I.V., Kovtun D.M., Tarasov Y.I. // Вычислительные методы и программирование. Раздел 2. Программирование. – 2008. – **9**, № 1. – С. 12 – 18.
4. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P., Kuramshina G.M., Saakjan A.S., Yagola A.G. // J. Mol. Struct. – 2000. – **550-551**. – P. 429 – 438.
5. Тарасов Ю.И., Кочиков И.В., Ковтун Д.М., Фогт Н., Новосадов Б.К., Саакян А.С. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 5. – С. 822 – 829. (J. Struct. Chem. – 2004. – **45**, N 5. – P. 778 – 785.)
6. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Vogt N., Spiridonov V.P. // J. Mol. Struct. – 2002. – **607**, N 2-3. – P. 163 – 174.
7. Dakkouri M., Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Vogt N., Vogt J., Bitschenauer R. // J. Mol. Struct. – 2002. – **607**, N 2-3. – P. 195 – 206.
8. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I. // Struct. Chem. – 2003. – **14**, N 2. – P. 227 – 238.
9. Tarasov Yu.I., Kochikov I.V., Vogt N., Stepanova A.V., Kovtun D.M., Ivanov A.A., Rykov A.N., Deyanov R.Z., Novosadov B.K., Vogt J. // J. Mol. Struct. – 2008. – **872**, N 2-3. – P. 150 – 165.
10. Tarasov Yu.I., Kochikov I.V., Kovtun D.M., Ivanov A.A. // J. Mol. Struct. – 2009. – **921**, N 1-3. – P. 255 – 263.
11. Kovtun D.M., Kochikov I.V., Tarasov Y.I. // J. Mol. Struct. – 2015. – **1100**. – P. 311 – 317.
12. Kovtun D.M., Kochikov I.V., Tarasov Y.I. // J. Phys. Chem. A. – 2015. – **119**, N 9. – P. 1657 – 1665.
13. Хайкин Л.С., Кочиков И.В., Тихонов Д.С., Грикуина О.Е. // Журн. физ. химии. – 2015. – **89**, № 6. – С. 994 – 1001. (Russ. J. Phys. Chem. A. – 2015. – **89**, N 6. – P. 1033 – 1040.)
14. Kochikov I.V., Kovtun D.M., Tarasov Y.I. // J. Mol. Struct. – 2017. – **1132**. – P. 139 – 148.
15. Кочиков И.В., Тарасов Ю.И., Иванов А.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 598 – 603. (J. Struct. Chem. – 2007. – **48**, N 3. – P. 558 – 563.)
16. Ross A.W., Fink M., Hildebrandt R. In: International Tables for X-ray Crystallography / Ed. A.J.C. Wilson. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. – **vol. C**. – P. 362 – 390.
17. Durig J.R., Fengyi Sun, Li Y.S. // J. Mol. Struct. – 1983. – **101**, N 1-2. – P. 79 – 92.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
19. Samdal S., Seip H.M., Torgrimsen T. // J. Mol. Struct. – 1979. – **57**. – P. 105 – 121.
20. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P., Kuramshina G.M., Yagola A.G., Saakjan A.S., Popik M.V., Samdal S. // J. Mol. Struct. – 1999. – **485-486**. – P. 421 – 443.
21. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Степанова А.В., Ягола А.Г. // Вестн. МГУ, серия 3, Физика, Астрономия. – 1997. – № 5. – С. 21 – 25.
22. Shen Q., Brown J.W., Richardson A.D., Hagen K. // J. Mol. Struct. – 2007. – **830**, N 1-3. – P. 204 – 207.
23. Shen Q., Brown J.W., Malona J.A., Cochran J.C., Richardson A.D. // J. Phys. Chem. A. – 2006. – **110**. – P. 7491 – 7495.
24. Helgaker T., Gauss J., Jørgensen P., Olsen J. // J. Chem. Phys. – 1997. – **106**, N 15. – P. 6430 – 6440.
25. Coriani S., Marchesan D., Gauss J., Hättig C., Helgaker T., Jørgensen P. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**, N 18. – P. 184107, 1 – 12.
26. Cremer D., Kraka E., He Y. // J. Mol. Struct. – 2001. – **567**. – P. 275 – 293.