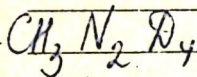
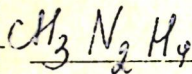


1972



V.

 ΔH

11 Б275. N—N-крутильная потенциальная функция в метилгидразине. Lattimer Robert P., Harmon Marvin D. The N—N torsional potential function in methylhydrazine. «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, 94, № 2, 315—356 (англ.)

Определялась потенциальная функция заторможенного внутреннего вращения вокруг N—N связи в метилгидразине (I). При этом использована одномерная модель, в которой учитывалось только вращение относительно связи, соединяющей остов ($-\text{NH}-\text{CH}_3$) и внутренний симм. волчок ($-\text{NH}_2$). Определены коэф. Фурье в фурье-разложении потенциальной функции I ($V(\theta) = V_0 + \sum_{K=1} a_K \sin K\theta + \sum_{K=1} b_K \cos K\theta$) $a_1 = 73$, $a_2 = 21$, $a_3 = -87$, $b_1 = 569$, $b_2 = 967$ и $b_3 = 339$ см⁻¹. На основе значений этих коэф. определены высоты потенциально-

X. 1972.

11

го барьера транс-ротамера I ($1253 \pm 25 \text{ см}^{-1}$) с максимумом при значении крутильного угла $\theta = 197^\circ$ и высоты потенциального барьера цис-ротамера I ($3028 \pm \pm 300 \text{ см}^{-1}$) с максимумом при $\theta = 359^\circ$. С использованием этой уточненной потенциальной функции дана новая интерпретация ИК-спектров поглощения I и его дейтерированного замещенного $\text{CH}_3\text{—ND—ND}_2$ (II). Наблюдалось хорошее согласие вычисленных значений частот метильных крутильных переходов I и частот крутильных переходов аминогруппы II с данными ИК-спектров. Вычисленное из спектроскопич. данных значение энтропии I удовлетворительно согласуется с доступными значениями энтропии I из измерений теплоемкости.

А. П. Александров

$H_3 N + CH_2 NH_2$

1982

Kost D., Raban M.

расчёт
полейриш,
структур

J. Amer. Chem. Soc.,
1982, 104, N 11, 2960-
- 2967.

(ср. $CH_3 NH_2$; III)

$H_2CN(H)H \cdots NH_3^+$

1985

12 Б1121. Анализ условий протекания реакции переноса протона. Сопоставление имино- и аминогрупп. Analysis of the principles governing proton-transfer reactions. Comparison of the imine and amine groups. Hillenbrand Eric A., Scheiner Steve. «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, 107, № 25, 7690—7696 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП в базисе 4-31 ГФ* проведены расчеты H-комплекса $H_2CN(H)H \cdots NH_3^+$ (I). Сечение Пв потенциальной энергии вдоль координаты центрального протона содержит 2 минимума, соотв. локализации протона у азотов амино- и имино- групп (энергии связи 21,7 и 24,5 ккал/моль по отношению к распаду на CH_2NH_2 и NH_3) и разделенные барьером в 5,9 ккал/моль по отношению к более глубокому минимуму. Увеличение расстояния $R(N \cdots N)$ приводит к увеличению барьера, но разность энергий в минимумах слабо зависит от R . Перенос протона между атомами N происходит без существенной переориентации компонент H_2CNH и NH_3 комплекса в отличие от переноса H^+ между карбонильным и гидроксильным атомами O, у к-рых векторы дипольных моментов не совпадают с направлением неподеленных пар.

Х. 1986, 19, № 12

Э. Д. Герман