





Innes K.K. & gp.

1963

y. Molec. Spectrosc.,
11, N4, 257

467

"Forbidden" Character in
 the 3200-Å Transitions
 of Pyrazine - h_ν and - d_ν
 Vapors.

$(\text{CH}_3\text{CN})_2$

1976

11 Д139. Исследование неэмпирическим методом МО диполь-дипольных взаимодействий в димерах ацетонитрила. Dagnino M. R., Manna G. la, Paoloni L. Ab initio MO study of dipole-dipole interactions in acetonitrile dimers. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 39, № 3, 552—556 (англ.)

Кв. мех.
расчет

Методом ССП МО ЛКАО в базисе ОСТ-3ГФ проведены расчеты межмолекулярного взаимодействия в димере ацетонитрила $(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (I). Предварительно проведены расчеты ~~изоэлектронной~~ молекулы CH_3CN в базисах ОСТ-3ГФ, ОСТ-6ГФ, 4-31-ГФ и 6-31-ГФ с использованием эксперим. геометрии, полученной комбинацией данных микроволн. спектров и электронной дифракции. Рассмотрены 2 структуры I: с антипарал. расположением молекул (1a) и с расположением молекул «голова к хвосту» (1б). В случае 1a изменением геометрии мономеров пренебрегалось, в случае 1б небольшое увеличение угла HCC ($0,5^\circ$) метильной группы, участвующей во взаимодействии, приводит к

ф. 1976 N 11

понижению энергии на 0,2 кдж/моль. Оптимальное межмолекулярное расстояние в 1а и 1б найдено одинаковым 3,50 Å; рассчитанная энергия образования димера —7,03 и —5,06 кдж/моль для 1а и 1б соответственно, что примерно в 2 раза ниже эксперим. величины. В случае 1а найденное межмолекулярное расстояние лишь незначительно превышает сумму межмолекулярных радиусов по Китайгородскому $R(\text{CN}) = 3,38$ Å, тогда как для 1б оптимальное расстояние N—N (3,28 Å) значительно больше соответствующей суммы межмолекулярных радиусов (2,75 Å), что объяснено балансом между связывающими N...N и разрыхляющими N...C взаимодействиями. Сделан вывод, что базис ОСТ-3ГФ, по-видимому, не достаточен для расчета межмолекулярных взаимодействий, т. к. плохо передает поведение волн. ф-ции на соответствующих расстояниях и, в частности, завышает электронную плотность в области неподеленных пар.

А. Багатурьянц

1977

 $(\text{CH}_3\text{CN})_2$

5 Д422. Длинноволновая ИК-спектроскопия изолированных в матрицах стабильных органических молекул. Knözinger E., Jasco M. E. Matrix isolation spectroscopy of stable organic molecules in the far infrared region. «Int. Conf. Matrix Isol. Spectroscopy. Diskussions tag. Dtsch. Bunsen-Ges. Phys. Chem. West—Berlin, 1977. Extended abstr.» Berlin, s. a., 112—115 (англ.)

Получены спектры ИК-поглощения CH_3CN и CD_3CN в матрицах азота и аргона в области $50\text{--}200\text{ см}^{-1}$ при 14°K . Вместо характерной для жидкой фазы широкой полосы в спектре наблюдаются 4 узкие линии, связанные с колебаниями димеров с антипараллельной и линейной конфигурациями. Энергия взаимодействия в антипараллельном димере больше, поэтому с ним связаны полосы 122 и 105 см^{-1} , а полосы 98 и 72 см^{-1} отнесены к линейному димеру. Опыты с отжигом образца подтверждают это отнесение. Инвариантность спектров по отношению к матрице исключает возможность наложения фоновых полос.

М. Тонков

✱

Ф. 1978, 115

(Di)

$(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ($K_p, \Delta H_f$) XIV-8605 1977

Renner T.A., Blander M.A.

J. Phys. Chem., 1977, 81, N9, 857-861 (corr.)

A study of dimerization in acetonitrile
vapor by measurement of thermal
conductivity.

RCH Xerox, 1977
1961206

● M(c/p)

$(CH_3CN)_2(2)$ (DM. 25350) 1986

Brakaspthy R., Singh S.,

u.n., Proc. Indian Acad. Sci
kb. mex. (Chem. Sci), 1986, 96,
pacrem. N 3/4, 285-290.

$(CH_3CN)_2$

2001

meo pem-
pa pem
cm py km-
Pi, cm ad.

135: 185741q Ab initio calculations of the structural, energetic, and vibrational properties of some hydrogen bonded and van der waals dimers. Part 4. The acetonitrile dimer. Ford, Thomas A.; Glasser, Leslie (Centre for Theoretical and Computational Chemistry, School of Pure and Applied Chemistry, University of Natal, Durban, 4041 S. Afr.). *Int. J. Quantum Chem.* 2001, 84(2), 226-240 (Eng), John Wiley & Sons, Inc. The structures, interaction energies, Mulliken at. charges, and vibrational spectra of five dimers of acetonitrile, CH_3CN , have been detd. by means of ab initio MO theory, at the second order level of Moller-Plesset perturbation theory, using the 6-31++G(d,p) split-valence polarized basis set, augmented with diffuse functions. The structural features of the dimers are discussed, as well as their resp. interaction energies, which have been cor. for basis set superposition

C.A. 2001, 135, N13

error by the full counterpoise technique of Boys and Bernardi. The at. charge reorganizations resulting from dimerization have also been discussed. The vibrational wavenumbers and IR intensities of each dimer have been computed and, in the case of the most probable dimer, they have been used to det. the wavenumber shifts relative to the corresponding modes of the monomer. The shifts have been compared with those in the IR and Raman spectra of acetonitrile mols. trapped in cryogenic matrixes, previously reported in the literature. The favored dimer structure is a centrosym. cyclic species of C_{2h} symmetry, stabilized by two weak CH-N hydrogen bonds.

