

УДК 543.424.2

В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, Г. В. Баришніков,  
І. М. Озірна, М. Пігтельков

**ІЧ- ТА КР-СПЕКТРИ**  
***N, N'*-ДИПРОПІЛ-ТЕТРА-ТРЕТ-БУТИЛДІАЗАДІОКСА[8]ЦИРКУЛЕНУ.**  
**DFT-РОЗРАХУНОК ТА ЕКСПЕРИМЕНТ**

На основі отриманих експериментальних даних і розрахунків методом *B3LYP/6-31G(d)* проведено детальне віднесення ліній в ІЧ- і КР-спектрах нещодавно синтезованого *N, N'*-дипропіл-тетра-трет-бутилдіазадіокса[8]циркулену. Розглянуті особливості будови досліджуваного циркулену на основі даних рентгеноструктурного аналізу і DFT-розрахунків. Встановлено, що в силу ароматичності поліконденсованої системи бензенових та фуранових циклів проходить вирівнювання довжин зв'язків у зовнішньому периметрі макроциклу, в той час як у внутрішньому циклооктатетраєновому циклі прослідковується строга альтернація довжин C–C зв'язків, яка вказує на його антиароматичний характер. Передбачено спонтанне порушення симетрії в орієнтації трет-бутильних замісників, а також у довжинах зв'язків бензенових і фуранових кілець у верхній і нижній частині макроциклу, що проявилось у зміні частот та інтенсивностей відповідних коливальних мод. Знайдені закономірності зміни геометричних параметрів бензенових, фуранових і пірольних циклів при утворенні макроциклу в порівнянні з вільними молекулами. Показано, що ІЧ- і КР-спектри макроциклу містять характеристичний набір ліній, частоти яких відрізняються від аналогічних ліній у спектрах бензену, піролу і фурану. Результати квантово-хімічних розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними як за частотами ліній, так і за інтенсивностями.

**Ключові слова:** азаокса[8]циркулені, ІЧ- і КР-спектр, теорія функціоналу густини, наближення *B3LYP/6-31G(d)*, нормальне коливання.

**Вступ**

Азаокса[8]циркулені – новий клас поліароматичних сполук, які складаються з восьми конденсованих ароматичних циклів, одним чи двома з яких є пірольні цикли [1]. На сьогодні синтезовані та ідентифіковані два представники азатриокса[8]циркуленів (рис. 1): *N*-пропіл-тетра-трет-бутилазатриокса[8]циркулен, *N*-пропіл-ди-трет-бутилазатриокса[8]циркулен і один представник діазадіокса[8]циркуленів – *N, N'*-дипропіл-тетра-трет-бутилдіазадіокса[8]циркулен.

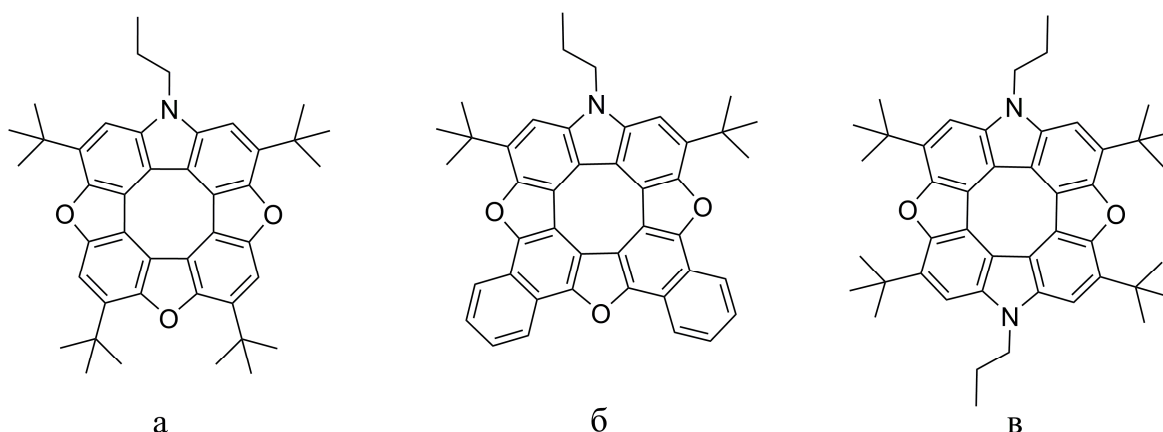


Рис. 1. Будова молекул *N*-пропіл-тетра-*трет*-бутилазатриокса[8]циркулену (а), *N*-пропіл-ди-*трет*-бутилазатриокса[8]циркулену (б) і *N,N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутиладіазиокса[8]циркулену (в)

Азаокса[8]циркулени, як і споріднені тетраокса[8]циркулени [2-10], становлять інтерес для застосування їх у якості електролюмінесцентного шару в технології органічних світловипромінюючих діодів [3]. Крім того, азаокса[8]циркулени можуть бути апробовані як матеріал для органічних польових транзисторів за аналогією з відомим спорідненим «сульфлавером» (октатіа[8]циркулен) [11].

**Метою даної роботи** було на основі результатів квантово-хімічних розрахунків і їх порівняння з експериментальними даними дати повне віднесення смуг в ІЧ- і КР-спектрах досліджуваного *N,N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутиладіазиокса[8]циркулену, який надалі називається як діазиокса[8]циркулен. Крім того, на основі наших розрахунків і даних рентгеноструктурного аналізу проаналізовано геометричну будову молекули. Застосування загальноприйнятих поправок на ангармонічність коливань і перерахунок активності нормальних коливань (НК) в інтенсивність ліній у спектрі КР дало можливість отримати добру збіжність розрахованих спектрів з експериментальними. Добре узгоджуються з експериментом і розраховані геометричні параметри сполуки. Все це дозволяє дати точну розшифровку будови і оптичних властивостей даної молекули.

## Матеріали і методи

Досліджувана сполука була синтезована за методикою, яка описується в роботі [16], і ретельно очищена на колонці з силікагелем до повного видалення небажаних домішок, після чого речовина була перекристалізована і виділена в твердому стані.

ІЧ-спектри були зняті за допомогою спектрометра Bruker Alpha-P (Bruker Optic GmbH, Ettlingen, Germany) для твердих (спресованих) зразків.

Сpektри КР реєстрували на спектрометрі BRUKER IFS66 NIR-FT, який обладнаний модулем FRA106. У якості джерела збудження був використаний Nd : YAG-лазер, який випромінює на довжині хвилі 1064 нм з вихідною потужністю 300 мВт, у якості детектора використовували германієвий діод, охолоджений до температури рідкого азоту.

Структура молекули діазиокса[8]циркулену оптимізована методом функціоналу густини B3LYP/6-31G(d) [12, 13] з використанням програмного пакету Gaussian 03 [14], застосовуючи контроль за максимально можливою симетрією. На основі цього методу розраховувались також частоти відповідних нормальних коливань. Розраховані частоти були скореговані за допомогою масштабуючого множника, щоб порівняти їх з експериментальними частотами. Для двох різних спектральних областей були використані різні масштабуючі множники: 0.950 – для високочастотної області і 0.969 – для іншої частини спектру. Масштабуючі множники були отримані як середнє значення

відношень експериментальних і розрахованих частот коливань всіх фрагментів у певній області спектру. Подібні значення масштабуючих множників є типовими для відповідних спектральних областей [15] і широко використовуються в сучасній квантовій теорії коливань молекул.

Розраховані методом функціоналу густини значення активностей нормальних коливань (НК) у спектрах КР ( $S_i$ ) не ідентичні інтенсивностям комбінаційного розсіяння, що спостерігаються експериментально. Активність коливання при комбінаційному розсіянні світла, як відомо, розраховується через похідну від поляризованості електронної оболонки. Нагадаємо, що у використаній нами теорії функціоналу густини всі параметри електронних оболонок молекул розраховуються з перших принципів разом із мінімізацією повної енергії в рамках даного B3LYP функціоналу. Для перетворення активності КР у відповідну інтенсивність для  $i$ -тої нормальної моди ( $I_i$ ) нами використана формула перерахунку, яка застосовується в роботі [16]:

$$I_i = \frac{f(v_0 - v_i)^4 S_i}{v_i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc_0 v_i}{kT}\right) \right]}, \quad (1)$$

де  $v_0$  – збуджуюча частота лазера ( $9398.5 \text{ см}^{-1}$ ),  $v_i$  – частота  $i$ -тої нормальної моди ( $\text{см}^{-1}$ ),  $c_0$  – швидкість світла у вакуумі ( $2.9979 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ ),  $h$  – стала Планка ( $6.6261 \cdot 10^{-27} \text{ эрг}\cdot\text{с}$ ),  $k$  – стала Больцмана ( $1.3806 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К}$ ),  $f$  – довільно вибраний фактор перерахунку інтенсивності всіх піків (прийнятий рівним 1).

Розраховані значення  $I_i$  були виражені нами в частках від одиниці для порівняння з відповідними експериментальними спектрами.

Розраховані спектри досліджуваної молекули побудовані за допомогою програми SWizard [17] (напівширина лінії рівна  $10 \text{ см}^{-1}$ , функція розподілу Лоренца). Детальне віднесення ліній в експериментальних спектрах проведено на основі анімації НК за допомогою програми GaussView 5.0. Нумерація всіх НК дана у відповідності зі зростанням частот коливань.

## Результати та їх обговорення

### Будова молекули $N, N'$ -дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену

Структура молекули і прийняті позначення кілець наведені на рис. 2а, нумерація атомів – на рис. 2б. Для нумерації бензенових кілець нами використані римські цифри I-IV; гетероцикли позначені великими латинськими літерами.

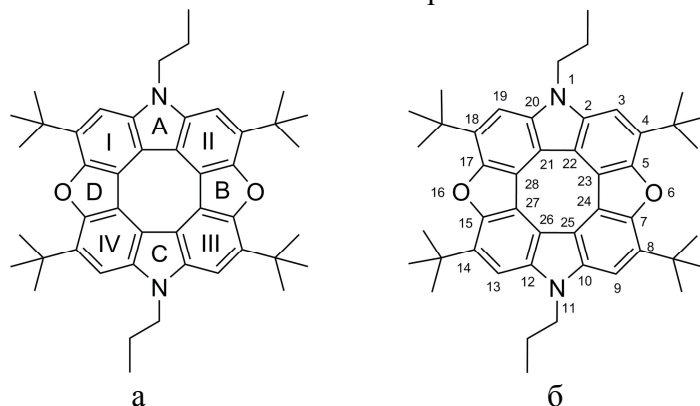


Рис. 2. Структура молекули  $N, N'$ -дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену, позначення кілець (1а) та нумерація атомів (1б)

Геометричні параметри молекули порівняні з даними рентгеноструктурного аналізу і з результатами розрахунку тим же методом для вільних молекул бензену, фурану, піролу (табл. 1).

Порівняння геометричних параметрів пірольних фрагментів у молекулі *N,N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену з геометричними параметрами молекули піролу показує, що довжина зв'язку C–N в молекулі діазадіокса[8]циркулену збільшується на 0.018 Å, а довжини конденсованих (бічних) зв'язків C=C в цій молекулі збільшуються на 0.037 Å. Це вказує на розширення пірольного циклу в молекулі діазадіокса[8]циркулену.

Довжини зв'язків C–O фуранових циклів у молекулі діазадіокса[8]циркулену збільшились на 0.023 Å, в порівнянні з молекулою фурану, а довжини конденсованих зв'язків C=C збільшилась на 0.047 Å, що свідчить про розширення фуранових циклів в досліджуваній молекулі.

Таким чином, в цілому спостерігається тенденція до розширення бензенових, фуранових і пірольних циклів у конденсованій циклічній системі в порівнянні з відповідними вільними молекулами, і до вирівнювання довжин зв'язків C=C, C–O і C–N у зовнішньому периметрі.

Вирівнювання довжин зв'язків у зовнішньому периметрі діазадіокса[8]циркулену є одним із доказів його ароматичного характеру, як і характерні сигнали «ароматичних» протонів у спектрах ПМР [1]. Однак, для центрального октатетраєнового циклу молекули прослідковується строга альтернація довжин зв'язків C=C, що свідчить про дуже слабе циклічне спряження. Як наслідок, октатетраєновий цикл, хоч і є пласким, але має антиароматичний характер. Про це свідчать також нещодавні розрахунки [1, 18, 19] незалежних від ядер хімічних зсувів у центрі октатетраєнового циклу в гетеро[8]циркуленах і на 1 Å вище центру, які мають позитивні значення і свідчать про наявність паратропних кільцевих струмів у циклі, тобто про антиароматичність октатетраєнового циклу.

Таблиця 1

Розраховані та експериментальні геометричні параметри макроциклу молекули *N,N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену в порівнянні з розрахованими геометричними параметрами молекул бензену, фурану, піролу

Зв'язок	Довжина зв'язку	Зв'язок	Довжина зв'язку	Зв'язок	Довжина зв'язку
N(1)–C(2)	1.394 1.376 <sup>c</sup> 1.387 <sup>d</sup>	C(14)–C(15)	1.415 1.397 <sup>a</sup> 1.404 <sup>d</sup>	C(7)–C(24)	1.400 1.397 <sup>a</sup> 1.361 <sup>b</sup> 1.389 <sup>d</sup>
C(2)–C(3)	1.402 1.397 <sup>a</sup> 1.399 <sup>d</sup>	O(16)–C(17)	1.387 1.364 <sup>b</sup> 1.394 <sup>d</sup>	C(10)–C(25)	1.413 1.397 <sup>a</sup> 1.378 <sup>c</sup> 1.406 <sup>d</sup>
C(3)–C(4)	1.405 1.397 <sup>a</sup> 1.391 <sup>d</sup>	C(17)–C(18)	1.394 1.376 <sup>c</sup> 1.384 <sup>d</sup>	C(12)–C(26)	1.413 1.397 <sup>a</sup> 1.378 <sup>c</sup> 1.404 <sup>d</sup>
C(4)–C(5)	1.412 1.397 <sup>a</sup> 1.404 <sup>d</sup>	C(18)–C(19)	1.412 1.397 <sup>a</sup> 1.411 <sup>d</sup>	C(15)–C(27)	1.400 1.397 <sup>a</sup> 1.361 <sup>b</sup> 1.391 <sup>d</sup>

C(5)–O(6)	1.387 1.364 <sup>b</sup> 1.399 <sup>d</sup>	C(19)–C(20)	1.405 1.397 <sup>a</sup> 1.396 <sup>d</sup>	C(27)–C(28)	1.438 1.436 <sup>b</sup> 1.435 <sup>d</sup>
O(6)–C(7)	1.384 1.364 <sup>b</sup> 1.393 <sup>d</sup>	C(20)–N(1)	1.402 1.397 <sup>a</sup> 1.402 <sup>d</sup>	C(28)–C(21)	1.402 1.397 <sup>a</sup> 1.402 <sup>d</sup>
C(7)–C(8)	1.415 1.397 <sup>a</sup> 1.411 <sup>d</sup>	C(21)–C(22)	1.436 1.426 <sup>c</sup> 1.423 <sup>d</sup>	C(10)–N(11)	1.394 1.376 <sup>c</sup> 1.384 <sup>d</sup>
C(8)–C(9)	1.400 1.397 <sup>a</sup> 1.396 <sup>d</sup>	C(22)–C(23)	1.402 1.397 <sup>a</sup> 1.404 <sup>d</sup>	C(12)–N(11)	1.394 1.376 <sup>c</sup> 1.387 <sup>d</sup>
C(9)–C(10)	1.407 1.397 <sup>a</sup> 1.402 <sup>d</sup>	C(23)–C(24)	1.438 1.436 <sup>b</sup> 1.435 <sup>d</sup>	C(2)–C(22)	1.415 1.397 <sup>a</sup> 1.378 <sup>c</sup> 1.404 <sup>d</sup>
C(12)–C(13)	1.407 1.397 <sup>a</sup> 1.399 <sup>d</sup>	C(24)–C(25)	1.404 1.397 <sup>a</sup> 1.402 <sup>d</sup>	C(5)–C(23)	1.408 1.397 <sup>a</sup> 1.361 <sup>b</sup> 1.391 <sup>d</sup>
C(13)–C(14)	1.400 1.397 <sup>a</sup> 1.391 <sup>d</sup>	C(25)–C(26)	1.433 1.426 <sup>c</sup> 1.423 <sup>d</sup>	C(17)–C(28)	1.408 1.397 <sup>a</sup> 1.361 <sup>b</sup> 1.389 <sup>d</sup>
C(15)–O(16)	1.384 1.364 <sup>b</sup> 1.399 <sup>d</sup>	C(26)–C(27)	1.404 1.397 <sup>a</sup> 1.404 <sup>d</sup>	C(20)–C(21)	1.415 1.397 <sup>a</sup> 1.378 <sup>c</sup> 1.406 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>B3LYP/6-31G(d) розрахунок для молекули бензену (точкова група симетрії  $D_{6h}$ , основний стан  $^1A_{1g}$ ).

<sup>b</sup>B3LYP/6-31G(d) розрахунок для молекули фурану (точкова група симетрії  $C_{2v}$ , основний стан  $^1A_{1g}$ ).

<sup>c</sup> B3LYP/6-31G(d) розрахунок для молекули піролу (точкова група симетрії  $C_{2v}$ , основний стан  $^1A_{1g}$ ).

<sup>d</sup> Експериментальні дані рентгеноструктурного аналізу.

Під час оптимізації геометрії молекули ми стартували із симетричної структури молекули, однак кінцевий розрахунок дав молекулу з невеликими відмінностями у валентних кутах (до  $5^\circ$ ) *трет*-бутильних груп у верхніх і нижніх бензенових кільцях, а також спостерігається несиметричність довжин зв'язків бензенових і фуранових кілець у верхній і нижній частині макроциклу (табл. 1). Спонтанне порушення симетрії у розміщенні цих фрагментів обумовлено своєрідним псевдо-ефектом Яна-Теллера. Вібронні збурення за наявності надспряження *трет*-бутильних груп і ароматичності зовнішнього циклу суттєво деформують силове поле молекули діазадіокса[8]циркулену, що приводить до зміни силових сталих зв'язків і, відповідно, частот коливань.

#### ІЧ- та КР-спектри алкілзаміщеного діазадіокса[8]циркулену

У коливальному спектрі молекули алкілзаміщеного діазадіокса[8]циркулену, яка складається із 104 атомів, міститься 306 нормальних коливань, які в точковій групі  $C_s$  мають симетрію  $A'$  і  $A''$ . Майже всі НК, які дають лінії в спектрі КР, які можна

спостерігати, відбуваються у фазі і є повносиметричними ( $A'$ ). У табл. 2 представлені форми коливань, розраховані частоти, інтенсивності ІЧ-поглинання і активності НК у спектрах КР, а також розраховані відносні інтенсивності ліній КР і дано віднесення ліній в експериментальних ІЧ- та КР-спектрах даної сполуки. Розраховані та експериментальні частоти ІЧ-ліній наведені на рис. 3, частоти ліній КР наведені на рис. 4.

Таблиця 2

Розраховані дані ІЧ- та КР-активних нормальних коливань молекули  
*N, N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену

Коливан- ня	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$I_{\text{ІЧ}}$	$S_i$	$I_{\text{КР}}$	$\nu_{\text{експ.}}$ , см <sup>-1</sup>	Тип коливання
$\nu_{306}$	3072	14.7	163.6	$2.1 \cdot 10^{-2}$	3089 КР 3070 ІЧ	$\nu_s(\text{CH})$ III, IV у фазі
$\nu_{305}$	3071	1.2	25.2	$3.2 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ III, IV
$\nu_{304}$	3048	28.6	161.0	$2.1 \cdot 10^{-2}$	3049 КР	$\nu_s(\text{CH})$ I, II у фазі
$\nu_{303}$	3048	5.6	23.6	$3.0 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ I, II
$\nu_{302}$	2998	51.1	176.5	$2.4 \cdot 10^{-2}$	2997 КР 2988 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV у фазі
$\nu_{301}$	2998	5.7	0.04	$1.0 \cdot 10^{-5}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV у протифазі
$\nu_{300}$	2996	1.1	0.7	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{299}$	2996	0.003	0.01	$1.0 \cdot 10^{-5}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{298}$	2993	45.5	80.4	$1.1 \cdot 10^{-2}$	2988 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у фазі
$\nu_{297}$	2993	0.05	0.7	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II, у протифазі
$\nu_{296}$	2969	105.2	250.7	$3.5 \cdot 10^{-2}$	2955 КР 2952 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у фазі
$\nu_{295}$	2969	42.5	37.6	$5.2 \cdot 10^{-2}$	2955 КР 2952 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у протифазі
$\nu_{294}$	2968	5.5	76.9	$1.1 \cdot 10^{-2}$	2955 КР	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у протифазі
$\nu_{293}$	2968	78.6	69.9	$9.7 \cdot 10^{-3}$	2955 КР 2952 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у протифазі
$\nu_{292}$	2965	33.5	111.8	$1.6 \cdot 10^{-2}$	2955 КР 2952 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $\nu_s(\text{CH}_2)$ при А
$\nu_{291}$	2965	31.4	122.7	$1.7 \cdot 10^{-2}$	2955 КР 2952 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $\nu_s(\text{CH}_2)$ при С
$\nu_{290}$	2964	19.2	37.0	$5.2 \cdot 10^{-3}$	2955 КР	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у фазі
$\nu_{289}$	2964	8.2	6.8	$1.0 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у протифазі
$\nu_{288}$	2960	2.3	557.6	$7.8 \cdot 10^{-2}$	2955 КР	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV у фазі
$\nu_{287}$	2959	179.3	107.1	$1.5 \cdot 10^{-2}$	2955 КР 2952 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV у протифазі
$\nu_{286}$	2957	19.3	19.3	$2.7 \cdot 10^{-3}$	2955 КР	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{285}$	2957	76.5	83.4	$1.2 \cdot 10^{-2}$	2955 КР 2952 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у фазі
$\nu_{284}$	2957	75.7	20.6	$2.9 \cdot 10^{-3}$	2955 КР 2952 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у протифазі
$\nu_{283}$	2957	33.7	17.6	$2.5 \cdot 10^{-3}$	2955 КР 2952 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $\nu_s(\text{CH}_2)$ при А
$\nu_{282}$	2956	3.5	194.1	$2.7 \cdot 10^{-2}$	2955 КР	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у фазі
$\nu_{281}$	2956	91.3	182.5	$2.6 \cdot 10^{-2}$	2955 КР 2952 ІЧ	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II у протифазі
$\nu_{280}$	2952	12.3	13.4	$1.9 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
$\nu_{279}$	2952	4.9	22.6	$3.2 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
$\nu_{278}$	2951	0.4	90.2	$1.3 \cdot 10^{-2}$	2955 КР	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{277}$	2951	11.1	0.6	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{276}$	2950	12.8	7.9	$1.1 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{275}$	2950	1.2	15.4	$2.2 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{274}$	2941	0.2	2.8	$4.0 \cdot 10^{-4}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ при С
$\nu_{273}$	2941	0.3	3.6	$5.0 \cdot 10^{-4}$		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ при А
$\nu_{272}$	2923	0.1	88.0	$1.3 \cdot 10^{-2}$	2929 КР	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ при С
$\nu_{271}$	2922	0.2	88.6	$1.3 \cdot 10^{-2}$	2929 КР	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ при А

V <sub>270</sub>	2906	61.4	145.4	$2.2 \cdot 10^{-2}$	2904 КР 2906 ІЧ	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ) при С
V <sub>269</sub>	2906	18.5	632.1	$9.4 \cdot 10^{-2}$	2904 КР	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV у фазі
V <sub>268</sub>	2906	111.1	51.2	$7.6 \cdot 10^{-3}$	2904 КР 2906 ІЧ	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV у протифазі
V <sub>267</sub>	2905	75.1	15.0	$2.2 \cdot 10^{-3}$	2904 КР 2906 ІЧ	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ) при А
V <sub>266</sub>	2899	29.4	762.8	$1.1 \cdot 10^{-2}$	2904 КР	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV у фазі
V <sub>265</sub>	2899	94.1	60.4	$9.0 \cdot 10^{-3}$	2904 КР	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV у протифазі
V <sub>264</sub>	2896	0.6	99.2	$1.5 \cdot 10^{-2}$		$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ) у фазі
V <sub>263</sub>	2895	2.2	104.0	$1.6 \cdot 10^{-2}$		$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ) у фазі
V <sub>262</sub>	2894	45.9	260.9	$3.9 \cdot 10^{-2}$	2878 КР	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II у фазі
V <sub>261</sub>	2894	15.5	35.4	$5.3 \cdot 10^{-3}$		$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II у протифазі
V <sub>260</sub>	2893	59.9	15.7	$2.3 \cdot 10^{-3}$		$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV у фазі
V <sub>259</sub>	2893	0.1	14.2	$2.1 \cdot 10^{-3}$		$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV у протифазі
V <sub>258</sub>	2891	23.0	116.0	$1.7 \cdot 10^{-2}$	2878 КР 2869 ІЧ	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл при С
V <sub>257</sub>	2891	29.9	74.3	$1.1 \cdot 10^{-2}$	2878 КР 2869 ІЧ	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл при А
V <sub>256</sub>	2890	45.5	13.3	$2.0 \cdot 10^{-3}$	2869 ІЧ	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II у фазі
V <sub>255</sub>	2890	0.1	14.6	$2.2 \cdot 10^{-3}$		$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II у протифазі
V <sub>254</sub>	2890	22.0	14.2	$2.1 \cdot 10^{-3}$	2869 ІЧ	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV у фазі
V <sub>253</sub>	2890	9.8	0.9	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV у фазі
V <sub>252</sub>	1625	1.7	1681.3	1.0	1645 КР	$\nu_s$ (C=C) бенз I-IV, у фазі, $\nu$ (C <sup><math>\beta</math></sup> -C <sup><math>\beta</math></sup> ) пір, фур
V <sub>251</sub>	1622	17.1	489.3	$2.9 \cdot 10^{-1}$	1632 ІЧ	$\nu_s$ (C=C) бенз I-IV, $\nu$ (C <sup><math>\beta</math></sup> -C <sup><math>\beta</math></sup> ) пір у протифазі
V <sub>250</sub>	1613	35.2	0.1	$1.0 \cdot 10^{-5}$	1632 ІЧ	$\nu_s$ (C=C) бенз I-IV, $\nu$ (C <sup><math>\beta</math></sup> -C <sup><math>\beta</math></sup> ) фур В, D у протифазі
V <sub>249</sub>	1600	0.5	3.3	$2.0 \cdot 10^{-3}$		$\nu_s$ (C=C) бенз I, II і III, IV у протифазі, $\nu_{as}$ (C <sup><math>\alpha</math></sup> =C <sup><math>\beta</math></sup> ) фур В, D, $\nu_{as}$ (C-N) пір
V <sub>248</sub>	1580	0.1	1281.0	$8.0 \cdot 10^{-1}$	1591 КР	$\nu_s$ (C=C) бенз I-IV, у фазі, $\delta$ (COC), $\delta$ (CNC), $\nu$ (C <sup><math>\beta</math></sup> -C <sup><math>\beta</math></sup> ) фур, у фазі, $\nu_{as}$ (C <sup><math>\alpha</math></sup> =C <sup><math>\beta</math></sup> ) пір.
V <sub>247</sub>	1576	5.7	2.8	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1588 ІЧ	$\nu_s$ (C=C) бенз I-IV, $\nu_{as}$ (C <sup><math>\alpha</math></sup> =C <sup><math>\beta</math></sup> ) пір, $\nu_s$ (C <sup><math>\alpha</math></sup> =C <sup><math>\beta</math></sup> ) фур, $\delta$ (COC) у протифазі
V <sub>246</sub>	1564	4.9	21.1	$1.3 \cdot 10^{-2}$	1576 ІЧ	$\nu_{as}$ (C=C) бенз I-IV, $\nu_s$ (C <sup><math>\alpha</math></sup> =C <sup><math>\beta</math></sup> ) пір, $\delta$ (CNC) у протифазі
V <sub>245</sub>	1560	0.4	5.7	$3.7 \cdot 10^{-4}$		$\nu_s$ (C=C) бенз I-IV, $\nu_{as}$ (C <sup><math>\alpha</math></sup> =C <sup><math>\beta</math></sup> ) пір
V <sub>244</sub>	1507	4.0	13.9	$9.5 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>243</sub>	1507	5.5	2.2	$1.5 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>242</sub>	1499	2.3	0.2	$2.0 \cdot 10^{-4}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>241</sub>	1498	24.5	8.0	$5.5 \cdot 10^{-3}$	1492 КР	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>240</sub>	1493	8.7	10.7	$7.4 \cdot 10^{-3}$	1492 КР	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $b$ (CH <sub>2</sub> ) при С
V <sub>239</sub>	1493	6.7	7.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $b$ (CH <sub>2</sub> ) при А
V <sub>238</sub>	1491	2.6	10.4	$7.3 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I-IV
V <sub>237</sub>	1491	0.04	0.6	$4.0 \cdot 10^{-4}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I-IV
V <sub>236</sub>	1490	30.2	33.5	$2.3 \cdot 10^{-2}$	1490 ІЧ	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I-IV
V <sub>235</sub>	1488	0.05	54.2	$3.9 \cdot 10^{-2}$	1492 КР	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I-IV
V <sub>234</sub>	1488	22.2	54.3	$3.8 \cdot 10^{-2}$	1492 КР	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>233</sub>	1487	0.07	13.2	$9.2 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>232</sub>	1486	37.7	52.9	$3.7 \cdot 10^{-2}$	1490 ІЧ	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>231</sub>	1485	0.4	44.9	$3.2 \cdot 10^{-2}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>230</sub>	1485	11.3	0.3	$2.0 \cdot 10^{-4}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл при А, С
V <sub>229</sub>	1485	0.15	42.6	$3.0 \cdot 10^{-2}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл при А, С
V <sub>228</sub>	1482	38.9	176.5	$1.2 \cdot 10^{-1}$	1492 КР 1480 ІЧ	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I-IV, $\nu_s$ (C <sup><math>\alpha</math></sup> =C <sup><math>\beta</math></sup> ) пір С, $\delta$ (CNC) С, $b$ (CH <sub>2</sub> ) С
V <sub>227</sub>	1479	6.9	6.0	$4.3 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $b$ (CH <sub>2</sub> ) при А, С
V <sub>226</sub>	1479	12.6	0.7	$5.0 \cdot 10^{-4}$	1479 ІЧ	$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $b$ (CH <sub>2</sub> ) при А, С
V <sub>225</sub>	1478	0.7	20.2	$1.4 \cdot 10^{-2}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>224</sub>	1477	0.7	39.2	$2.8 \cdot 10^{-2}$		$\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV

V <sub>223</sub>	1477	0.2	27.3	$1.9 \cdot 10^{-2}$		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>222</sub>	1475	0.05	111.6	$7.9 \cdot 10^{-2}$	1472 КР	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>221</sub>	1474	87.6	97.0	$6.9 \cdot 10^{-2}$	1472 КР 1459 ІЧ	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $b(\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CNC})$ А, $\nu_s(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ пір А
V <sub>220</sub>	1473	19.7	58.1	$4.1 \cdot 10^{-2}$	1472 КР	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $b(\text{CH}_2)$ при С
V <sub>219</sub>	1472	15.0	97.2	$6.9 \cdot 10^{-2}$	1472 КР	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $b(\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CNC})$ А, $\nu_s(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ пір
V <sub>218</sub>	1469	1.4	33.2	$2.4 \cdot 10^{-2}$	1472 КР	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>217</sub>	1469	0.3	3.6	$2.5 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>216</sub>	1467	2.4	16.1	$1.2 \cdot 10^{-2}$		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>215</sub>	1466	2.7	24.5	$1.8 \cdot 10^{-2}$		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>214</sub>	1466	0.2	13.6	$9.8 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>213</sub>	1465	0.3	5.7	$4.1 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>212</sub>	1465	0.03	6.5	$4.7 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>211</sub>	1463	0.2	3.5	$2.5 \cdot 10^{-3}$		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>210</sub>	1461	0.1	1.3	$1.0 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ бенз, $\nu_{as}(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ пір С, $\nu(\text{C}^\beta-\text{C}^\beta)$ фур
V <sub>209</sub>	1450	0.005	1.6	$1.2 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ бенз, $\nu_{as}(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ пір А, $\nu(\text{C}^\beta-\text{C}^\beta)$ фур
V <sub>208</sub>	1425	0.001	30.5	$2.3 \cdot 10^{-2}$	1427 КР	$\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ бенз, $\nu_{as}(\text{C}-\text{N})$ пір А, С, $\tau(\text{CH}_2)$ , $\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут
V <sub>207</sub>	1423	22.5	0.1	$1.0 \cdot 10^{-4}$	1428 ІЧ	$\nu_{as}(\text{CN})$ пір А, С, $\tau(\text{CH}_2)$ , $\nu_s(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ фур, $\delta(\text{COC})$ , $\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут
V <sub>206</sub>	1422	13.4	29.0	$2.2 \cdot 10^{-2}$	1427 КР	$\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ бенз, $\nu_s(\text{C}-\text{N})$ пір А, С, у фазі, $\omega(\text{CH}_2)$ , $\nu_{as}(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ фур, $\delta(\text{COC})$ у фазі, $\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут
V <sub>205</sub>	1417	68.8	4.5	$3.4 \cdot 10^{-3}$	1418 ІЧ	$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут
V <sub>204</sub>	1412	12.4	16.2	$1.2 \cdot 10^{-2}$	1418 ІЧ	$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут, $\nu_{as}(\text{C}-\text{N})$ пір А, $\tau(\text{CH}_2)$
V <sub>203</sub>	1407	12.5	5.5	$4.2 \cdot 10^{-3}$	1418 ІЧ	$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут, $\nu_{as}(\text{C}-\text{N})$ пір С, $\tau(\text{CH}_2)$
V <sub>202</sub>	1407	10.4	58.0	$7.5 \cdot 10^{-2}$	1427 КР 1418 ІЧ	$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут, $\nu_s(\text{C}-\text{N})$ пір А, С у фазі, $\omega(\text{CH}_2)$ , $\nu_s(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ пір у фазі, $\nu_s(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ фур, $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ бенз
V <sub>201</sub>	1400	57.7	0.8	$6.0 \cdot 10^{-4}$	1418 ІЧ	$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл у протифазі
V <sub>200</sub>	1400	0.5	15.3	$1.2 \cdot 10^{-2}$		$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл у фазі
V <sub>199</sub>	1399	60.9	0.2	$2.0 \cdot 10^{-4}$	1391 ІЧ	$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>n</i> -пропіл, $\nu_s(\text{C}-\text{N})$ пір у протифазі, $\nu_{as}(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ фур, $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ бенз
V <sub>198</sub>	1387	1.8	0.6	$5.0 \cdot 10^{-4}$		$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>197</sub>	1387	2.5	9.4	$5.0 \cdot 10^{-3}$		$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>196</sub>	1382	4.7	5.0	$4.0 \cdot 10^{-3}$		$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>195</sub>	1382	0.4	3.1	$2.5 \cdot 10^{-3}$		$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>194</sub>	1381	4.8	122.3	$9.7 \cdot 10^{-2}$	1394 КР	$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV, $\nu(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ фур у фазі, $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ , $\nu(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ пір у фазі, $\omega(\text{CH}_2)$ , коливання бенз кілець, as.
V <sub>193</sub>	1380	0.2	3.7	$2.9 \cdot 10^{-3}$		$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>192</sub>	1380	9.8	1.5	$1.2 \cdot 10^{-3}$		$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV
V <sub>191</sub>	1379	1.6	0.5	$4.0 \cdot 10^{-4}$		$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II
V <sub>190</sub>	1378	10.1	109.4	$8.7 \cdot 10^{-2}$	1394 КР	$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при I, II, $\nu(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ пір, фур у фазі, $\omega(\text{CH}_2)$ , $\nu(\text{N}-\text{CH}_2)$ , у фазі, коливання бенз кілець, as.
V <sub>189</sub>	1376	0.1	246.9	$2.0 \cdot 10^{-1}$	1394 КР	$\omega(\text{CH}_2)$ , $\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV, $\nu(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ фур у фазі, коливання бенз. кілець, as.
V <sub>188</sub>	1375	98.3	3.3	$2.7 \cdot 10^{-3}$	1368 ІЧ	$\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV, $\omega(\text{CH}_2)$ , $\nu(\text{N}-\text{CH}_2)$
V <sub>187</sub>	1360	293.9	0.6	$5.0 \cdot 10^{-4}$	1361 ІЧ	Коливання бенз кілець, as., $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ у протифазі, $\nu_s(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ фур, $\nu_{as}(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ пір, $\tau(\text{CH}_2)$ , $\nu(\text{C}^\beta-\text{C}^\beta)$ фур у протифазі
V <sub>186</sub>	1358	2.8	271.3	$2.2 \cdot 10^{-1}$	1367 КР	Коливання бенз кілець, as., $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ , $\nu(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ фур у фазі, $\nu_{as}(\text{C}^\alpha=\text{C}^\beta)$ пір А, $\nu(\text{N}-\text{CH}_2)$ у фазі
V <sub>185</sub>	1347	0.05	263.4	$2.2 \cdot 10^{-1}$	1348 КР	Коливання бенз. кілець, as., $\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$ , $\tau(\text{CH}_2)$ , $\nu_{as}(\text{C}-\text{N})$ , $\delta_s(\text{CH}_3)$ <i>m</i> -бут при III, IV



v <sub>184</sub>	1343	12.4	26.4	2.2·10 <sup>-1</sup>	1338 ІЧ	v <sub>as</sub> (C=C) Кекуле бенз, v (N-CH <sub>2</sub> ) у протифазі, v <sub>as</sub> (C <sup>α</sup> =C <sup>β</sup> ) фур
v <sub>183</sub>	1328	49.1	10.6	9.0·10 <sup>-3</sup>	1328 ІЧ	Коливання бенз кілець, as., «дихання» пір в протифазі, v <sub>as</sub> (C-O)
v <sub>182</sub>	1324	72.3	0.2	2.0·10 <sup>-4</sup>	1328 ІЧ	Коливання бенз. кілець, as., τ (CH <sub>2</sub> ), v <sub>s</sub> (C <sup>α</sup> =C <sup>β</sup> ) фур, δ (COC), v <sub>s</sub> (C <sup>α</sup> =C <sup>β</sup> ) пір
v <sub>181</sub>	1312	0.4	271.8	2.4·10 <sup>-1</sup>	1323 КР	«Дихання» пір в фазі, v (N-CH <sub>2</sub> ) у фазі, ω (CH <sub>2</sub> ), коливання бенз. кілець, s., v <sub>s</sub> (C-O)
v <sub>180</sub>	1309	0.5	217.1	1.9·10 <sup>-1</sup>	1323 КР	τ (CH <sub>2</sub> ), v <sub>as</sub> (C <sup>α</sup> =C <sup>β</sup> ) пір, коливання бенз кілець, as.
v <sub>179</sub>	1301	41.7	0.1	1.0·10 <sup>-4</sup>		τ (CH <sub>2</sub> )
v <sub>178</sub>	1300	9.0	10.3	9.1·10 <sup>-3</sup>	1298 КР	τ (CH <sub>2</sub> )
v <sub>177</sub>	1300	0.1	19.4	1.7·10 <sup>-2</sup>	1298 КР	ω (CH <sub>2</sub> )
v <sub>176</sub>	1276	1.0	8.8	8.0·10 <sup>-3</sup>		τ (CH <sub>2</sub> )
v <sub>175</sub>	1265	35.0	0.7	6.0·10 <sup>-4</sup>	1272 ІЧ	τ (CH <sub>2</sub> ), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, v (C <sub>бенз</sub> -C <sub>м-бут</sub> )
v <sub>174</sub>	1254	46.1	284.0	2.7·10 <sup>-1</sup>	1255 КР 1257 ІЧ	δ (CH) <b>I, II</b> , v (C <sub>бенз</sub> -C <sub>м-бут</sub> ) при <b>I, II</b> , v (N-CH <sub>2</sub> ) <b>A</b> , v (C <sup>β</sup> -C <sup>β</sup> ) пір <b>A</b>
v <sub>173</sub>	1252	0.1	0.2	2.0·10 <sup>-4</sup>		δ (CH), v (C <sub>бенз</sub> -C <sub>м-бут</sub> ), τ (CH <sub>2</sub> ), <i>n</i> -пропіл <b>C</b>
v <sub>172</sub>	1250	26.7	143.6	1.4·10 <sup>-1</sup>	1255 КР 1257 ІЧ	δ (CH) <b>III, IV</b> , v (C <sub>бенз</sub> -C <sub>м-бут</sub> ), v (N-CH <sub>2</sub> ), v (C <sup>β</sup> -C <sup>β</sup> ) пір <b>C</b>
v <sub>171</sub>	1235	65.3	0.5	5.0·10 <sup>-4</sup>	1238 ІЧ	δ (CH), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут, τ (CH <sub>2</sub> ), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл
v <sub>170</sub>	1233	25.1	63.7	6.1·10 <sup>-2</sup>	1238 ІЧ	δ (CH) <b>III, IV</b> , v <sub>as</sub> (C-(CH <sub>3</sub> )), v (C <sup>β</sup> -C <sup>β</sup> ) пір у протифазі, v <sub>as</sub> (C-O)
v <sub>169</sub>	1226	5.4	0.9	9.0·10 <sup>-4</sup>		δ (CH), τ (CH <sub>2</sub> ), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, v <sub>as</sub> (C-N) пір
v <sub>168</sub>	1219	34.5	7.3	7.1·10 <sup>-3</sup>	1222 ІЧ	δ (CH) <b>III, IV</b> , v (C-O) напівкільця, v (C-(CH <sub>3</sub> ))
v <sub>167</sub>	1214	3.2	176.6	1.7·10 <sup>-2</sup>	1223 КР	δ (CH), «дихання» бенз кілець у фазі, v <sub>s</sub> (C-O), v <sub>as</sub> (C-(CH <sub>3</sub> ))
v <sub>166</sub>	1209	6.4	2.1	2.1·10 <sup>-3</sup>		δ (CH), v (C-O) напівкільця
v <sub>165</sub>	1204	21.1	1.0	1.0·10 <sup>-3</sup>		δ (CH)
v <sub>164</sub>	1201	51.5	21.0	2.1·10 <sup>-2</sup>	1196 ІЧ	δ (CH) <b>III, IV</b>
v <sub>163</sub>	1200	1.6	5.1	5.1·10 <sup>-3</sup>		δ (CH) <b>III, IV</b> , τ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут
v <sub>162</sub>	1200	0.1	1.3	1.4·10 <sup>-3</sup>		δ (CH) <b>I, II</b> , τ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут
v <sub>161</sub>	1198	15.8	9.8	9.9·10 <sup>-2</sup>		δ (CH) <b>I, II</b> , τ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут
v <sub>160</sub>	1198	0.03	19.1	1.9·10 <sup>-2</sup>		δ (CH), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут
v <sub>159</sub>	1196	6.5	1.9	1.9·10 <sup>-3</sup>		δ (CH)
v <sub>158</sub>	1194	66.5	95.2	1.0·10 <sup>-1</sup>	1188 КР 1196 ІЧ	δ (CH) <b>I, II</b>
v <sub>157</sub>	1192	49.2	7.2	7.0·10 <sup>-3</sup>	1196 ІЧ	δ (CH)
v <sub>156</sub>	1180	0.03	621.9	6.4·10 <sup>-1</sup>	1188 КР	δ (CH), v (N-CH <sub>2</sub> ) у фазі, v <sub>s</sub> (C <sup>α</sup> =C <sup>β</sup> ) пір, δ (CNC) у фазі, v <sub>s</sub> (C-O), деформація цт., s.
v <sub>155</sub>	1174	61.7	0.04	2.0·10 <sup>-5</sup>	1170 ІЧ	r (CH <sub>2</sub> ), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, v (C <sup>β</sup> -C <sup>β</sup> ) фур, у протифазі
v <sub>154</sub>	1150	1.1	52.0	5.6·10 <sup>-2</sup>	1138 КР	δ (CH), r (CH <sub>2</sub> ), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, v <sub>as</sub> (C-O) у фазі, v <sub>as</sub> (C-N) у фазі, «дихання» бенз кілець
v <sub>153</sub>	1136	2.1	0.004	4.0·10 <sup>-6</sup>	1137 ІЧ	δ (CH), τ (CH <sub>2</sub> ), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, v <sub>s</sub> (C-O) у протифазі, v <sub>as</sub> (C-N)
v <sub>152</sub>	1105	0.3	15.0	1.7·10 <sup>-2</sup>		v <sub>as</sub> (C-O), v <sub>as</sub> (C-N), деформація бенз, цт., as., v (C <sub>бенз</sub> -C <sub>м-бут</sub> ), r (CH <sub>2</sub> )
v <sub>151</sub>	1100	11.3	0.6	7.1·10 <sup>-4</sup>	1115 ІЧ	δ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), v (N-CH <sub>2</sub> ), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл
v <sub>150</sub>	1097	0.02	17.1	2.0·10 <sup>-2</sup>	1088 КР	δ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), ω (CH <sub>2</sub> ), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, δ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
v <sub>149</sub>	1093	3.4	0.8	9.0·10 <sup>-4</sup>	1082 ІЧ	v (N-CH <sub>2</sub> ) і v (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) у протифазі, τ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл
v <sub>148</sub>	1057	46.9	0.08	1.0·10 <sup>-4</sup>	1054 ІЧ	τ (CH <sub>2</sub> ), τ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, v <sub>as</sub> (C-N) пір, v (C <sup>β</sup> -C <sup>β</sup> ) фур у протифазі, деформація цт.
v <sub>147</sub>	1051	163.2	2.8	3.5·10 <sup>-3</sup>	1052 ІЧ	δ (CH) <b>I, II</b> , v <sub>as</sub> (C-O), v (C <sub>бенз</sub> -C <sub>м-бут</sub> ), v (N-CH <sub>2</sub> ), v (C <sup>β</sup> -C <sup>β</sup> ) пір <b>A</b> , τ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут
v <sub>146</sub>	1044	63.7	23.2	2.9·10 <sup>-2</sup>	1047 КР 1054 ІЧ	δ (CH) <b>III, IV</b> , v (C-O) напівкільця, v (C <sup>β</sup> -C <sup>β</sup> ) пір <b>C</b> , v (C <sub>бенз</sub> -C <sub>м-бут</sub> ), деформація бенз <b>III, IV</b>

$\nu_{145}$	1034	0.01	4.7	$6.0 \cdot 10^{-3}$		$\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{144}$	1034	0.08	0.8	$1.1 \cdot 10^{-3}$		$\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{143}$	1031	1.0	12.1	$1.6 \cdot 10^{-2}$	1036 КР	$\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
$\nu_{142}$	1031	6.2	4.6	$5.9 \cdot 10^{-3}$	1036 КР 1022 ІЧ	$\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
$\nu_{141}$	1029	0.4	4.6	$6.0 \cdot 10^{-3}$	1036 КР	$\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
$\nu_{140}$	1029	2.9	5.0	$6.4 \cdot 10^{-3}$	1036 КР	$\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
$\nu_{139}$	1023	5.2	4.0	$5.1 \cdot 10^{-3}$	1022 ІЧ	$\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{138}$	1022	0.000	8.4	$1.1 \cdot 10^{-2}$		$\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{137}$	1014	0.1	27.0	$3.5 \cdot 10^{-2}$	1024 КР	$\nu$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), $\tau$ (CH <sub>3</sub> )
$\nu_{136}$	1012	0.4	0.1	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
$\nu_{135}$	980	0.4	2.7	$3.7 \cdot 10^{-3}$		$\nu$ (C <sub>бенз</sub> -C <sub><i>m</i>-бут</sub> ), $\nu_{as}$ (C-N) пір, $\tau$ (CH <sub>2</sub> ), $\tau$ (CH <sub>3</sub> )
$\nu_{134}$	949	0.4	82.9	$1.2 \cdot 10^{-1}$	952 КР	«Дихання» цт, деформація бенз, <i>as.</i> , $r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут, $\delta$ (COC) у фазі, $\nu$ (N-CH <sub>2</sub> ), $\nu$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )
$\nu_{133}$	947	0.05	0.6	$9.0 \cdot 10^{-4}$		$r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{132}$	947	0.02	0.6	$9.0 \cdot 10^{-4}$		$r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV
$\nu_{131}$	946	20.5	0.9	$1.3 \cdot 10^{-3}$	957 ІЧ	$r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
$\nu_{130}$	946	0.4	0.3	$4.0 \cdot 10^{-4}$		$r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
$\nu_{129}$	945	22.6	0.4	$6.0 \cdot 10^{-4}$	957 ІЧ	$r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при I, II
$\nu_{128}$	921	1.6	7.0	$1.1 \cdot 10^{-2}$	931 КР 935 ІЧ	$\nu_{as}$ (C-(CH <sub>3</sub> )) при I, II
$\nu_{127}$	919	0.06	10.8	$1.6 \cdot 10^{-2}$	931 КР	$\nu_{as}$ (C-(CH <sub>3</sub> )) при I, II
$\nu_{126}$	917	0.5	2.6	$3.9 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{as}$ (C-(CH <sub>3</sub> ))
$\nu_{125}$	917	2.9	19.5	$3.0 \cdot 10^{-2}$	931 КР 935 ІЧ	$\nu_{as}$ (C-(CH <sub>3</sub> ))
$\nu_{124}$	910	0.000	11.2	$1.7 \cdot 10^{-2}$		$\nu_{as}$ (C-(CH <sub>3</sub> ))
$\nu_{123}$	910	1.1	3.0	$4.7 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{as}$ (C-(CH <sub>3</sub> ))
$\nu_{122}$	906	1.1	13.7	$2.1 \cdot 10^{-2}$		$\nu_{as}$ (C-(CH <sub>3</sub> ))
$\nu_{121}$	906	0.003	5.3	$8.2 \cdot 10^{-3}$		$\nu_{as}$ (C-(CH <sub>3</sub> ))
$\nu_{120}$	880	9.6	4.8	$7.8 \cdot 10^{-3}$	897 ІЧ	$\nu$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл
$\nu_{119}$	879	1.4	25.5	$4.2 \cdot 10^{-2}$	872 КР	$\nu$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл
$\nu_{118}$	872	0.2	0.7	$1.1 \cdot 10^{-3}$		$\tau$ (CH <sub>2</sub> ), $\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл
$\nu_{117}$	869	0.6	0.01	$1.0 \cdot 10^{-5}$		$\tau$ (CH <sub>2</sub> ), $\tau$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл
$\nu_{116}$	860	74.0	0.7	$1.2 \cdot 10^{-3}$	875 ІЧ	$\delta$ (COC) у протифазі, деформація бенз, <i>as.</i>
$\nu_{115}$	855	2.8	4.5	$7.6 \cdot 10^{-3}$		$\nu$ (C <sub>бенз</sub> -C <sub><i>m</i>-бут</sub> ) при III, IV у фазі, $\nu$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <i>n</i> -пропіл, «дихання» пір С
$\nu_{114}$	853	0.8	24.5	$4.2 \cdot 10^{-2}$	847 КР	$\nu$ (C <sub>бенз</sub> -C <sub><i>m</i>-бут</sub> ) при I, II, у фазі, $\nu$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <i>n</i> -пропіл, «дихання» пір А
$\nu_{113}$	836	0.6	3.2	$6.7 \cdot 10^{-3}$		Деформація бенз, фур, пір, <i>as.</i> , $\delta$ (COC) B, D
$\nu_{112}$	827	14.0	0.3	$5.0 \cdot 10^{-4}$		$\gamma$ (CH) I, II у фазі
$\nu_{111}$	827	0.1	0.5	$9.0 \cdot 10^{-4}$		$\gamma$ (CH) I, II у протифазі
$\nu_{110}$	826	28.5	0.5	$9.0 \cdot 10^{-4}$	846 ІЧ	$\gamma$ (CH) I-IV у фазі
$\nu_{109}$	826	0.02	0.4	$7.0 \cdot 10^{-4}$		$\gamma$ (CH) III, IV у протифазі
$\nu_{108}$	806	0.3	3.6	$6.7 \cdot 10^{-3}$	793 КР	$\nu_s$ (C-(CH <sub>3</sub> )) у фазі
$\nu_{107}$	782	0.8	0.2	$3.0 \cdot 10^{-4}$	797 ІЧ	$\nu_s$ (C-(CH <sub>3</sub> )) у фазі
$\nu_{106}$	777	0.2	1.2	$2.3 \cdot 10^{-3}$		«Дихання» пір А, С, у протифазі, $\nu_s$ (C-(CH <sub>3</sub> )), $\nu$ (N-CH <sub>2</sub> )
$\nu_{105}$	771	0.03	15.1	$3.0 \cdot 10^{-2}$	768 КР	«Дихання» пір А, С у протифазі, $\nu_s$ (C-(CH <sub>3</sub> )), $\nu$ (N-CH <sub>2</sub> )
$\nu_{104}$	750	0.02	3.7	$7.6 \cdot 10^{-3}$		$r$ (CH <sub>2</sub> ), $r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут, кручення бенз
$\nu_{103}$	739	3.4	0.01	$1.0 \cdot 10^{-5}$	742 ІЧ	$r$ (CH <sub>2</sub> ), $r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут, кручення бенз
$\nu_{102}$	731	0.3	0.03	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$\delta$ (CNC), $\nu$ (C-(CH <sub>3</sub> )), деформація бенз, <i>as.</i>
$\nu_{101}$	725	0.01	0.03	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$r$ (CH <sub>2</sub> ), $r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>n</i> -пропіл, $r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут, кручення бенз
$\nu_{100}$	712	0.001	0.3	$8.0 \cdot 10^{-4}$		$\gamma$ (CH) з виходом атома С бенз із площини, $\gamma$ (COC)
$\nu_{99}$	709	4.6	0.07	$2.0 \cdot 10^{-4}$		$\gamma$ (CH) з виходом атома С бенз із площини

V <sub>98</sub>	697	0.001	0.2	$4.0 \cdot 10^{-4}$		$\gamma$ (CH) з виходом атома С бенз із площини
V <sub>97</sub>	692	22.7	0.5	$1.1 \cdot 10^{-3}$	697 ІЧ	$\delta$ (CNC), кручення фур, бенз, $\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), $\delta$ (N <sub>пир</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )
V <sub>96</sub>	691	0.2	0.2	$5.0 \cdot 10^{-4}$		$\gamma$ (CH) з виходом атома С бенз із площини
V <sub>95</sub>	689	4.2	0.03	$1.0 \cdot 10^{-4}$	685 ІЧ	$r$ (CH <sub>2</sub> ) кручення пир, бенз
V <sub>94</sub>	684	1.4	0.02	$2.0 \cdot 10^{-3}$		$\gamma$ (CH) з виходом атома С бенз із площини
V <sub>93</sub>	679	0.02	2.0	$4.8 \cdot 10^{-3}$		$\nu_s$ (C-(CH <sub>3</sub> )) деформація бенз, as.
V <sub>92</sub>	674	0.2	6.6	$1.6 \cdot 10^{-2}$	656 КР	Непласке коливання пир, бенз, $\nu_s$ (C-(CH <sub>3</sub> )), $\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), $\delta$ (N <sub>пир</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), $\gamma$ (CNC)
V <sub>91</sub>	670	3.1	1.4	$3.5 \cdot 10^{-3}$		Непласке коливання пир, бенз, $\nu_s$ (C-(CH <sub>3</sub> )), $\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), $\delta$ (N <sub>пир</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (CNC),
V <sub>90</sub>	665	0.04	0.0001	0.0000		Непласке коливання пир, фур, бенз
V <sub>89</sub>	660	0.1	6.8	$1.7 \cdot 10^{-2}$	656 КР	Непласке коливання бенз, пир, $\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), $\gamma$ (CNC)
V <sub>88</sub>	641	12.4	0.08	$2.0 \cdot 10^{-4}$	625 ІЧ	$\delta$ (N <sub>пир</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
V <sub>87</sub>	608	0.09	0.4	$1.2 \cdot 10^{-3}$		$\gamma$ (CH) з виходом атома С бенз із площини
V <sub>86</sub>	598	0.04	24.4	$7.0 \cdot 10^{-2}$	598 КР	Деформація бенз. as.
V <sub>85</sub>	575	0.003	0.1	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$\gamma$ (CH) з виходом атома С бенз і атома О фур із площини
V <sub>84</sub>	568	3.1	0.003	0.0000	574 ІЧ	$\gamma$ (CH) з виходом атома С бенз і атома О фур із площини
V <sub>83</sub>	566	0.001	3.3	$1.0 \cdot 10^{-2}$		$\gamma$ (CH) з виходом атома С бенз і атома О фур із площини
V <sub>82</sub>	556	0.001	15.9	$5.0 \cdot 10^{-2}$	561 КР	$\gamma$ (CH) з виходом атома С бенз із площини
V <sub>81</sub>	551	0.2	0.003	0.0000		Деформація бенз, цт, as.
V <sub>80</sub>	542	0.07	0.7	$2.4 \cdot 10^{-3}$		$r$ (CH <sub>2</sub> ), деформація бенз, as.
V <sub>79</sub>	539	0.002	5.6	$1.8 \cdot 10^{-2}$	540 КР	Пласка деформація макроцикла, $\delta$ (CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> ), $r$ (CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (N <sub>пир</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), $r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут
V <sub>78</sub>	527	0.1	4.7	$1.6 \cdot 10^{-2}$	521 КР	$r$ (CH <sub>2</sub> ), $r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут
V <sub>77</sub>	506	0.5	0.1	$5.0 \cdot 10^{-4}$		Пласка деформація макроцикла, $\delta$ (CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> ), $\delta$ (N <sub>пир</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
V <sub>76</sub>	499	9.1	0.01	$1.0 \cdot 10^{-5}$	509 ІЧ	$r$ (CH <sub>2</sub> ), $r$ (CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут, деформація бенз, $\delta$ (CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> )
V <sub>75</sub>	475	0.01	25.3	$1.0 \cdot 10^{-1}$	494 КР	«Дихання» макроцикла, $\delta$ (CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> ), $\delta$ (N <sub>пир</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
V <sub>74</sub>	461	0.000	1.0	$4.2 \cdot 10^{-3}$		Непласка деформація пир, бенз
V <sub>73</sub>	451	0.35	0.3	$1.1 \cdot 10^{-3}$	463 ІЧ	Непласка деформація пир
V <sub>72</sub>	451	0.000	0.2	$7.0 \cdot 10^{-4}$		Непласка деформація бенз
V <sub>71</sub>	431	0.7	0.2	$1.1 \cdot 10^{-3}$		Непласке скелетне коливання фур, пир
V <sub>70</sub>	426	0.03	1.3	$6.2 \cdot 10^{-3}$		Скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
V <sub>69</sub>	420	0.02	2.1	$9.9 \cdot 10^{-3}$	409 КР	Непласке скелетне коливання фур, пир
V <sub>68</sub>	412	0.2	3.2	$1.6 \cdot 10^{-2}$	409 КР	Непласке скелетне коливання пир
V <sub>67</sub>	404	0.6	0.5	$2.4 \cdot 10^{-3}$		Непласке скелетне коливання бенз, пир
V <sub>66</sub>	395	0.6	0.3	$1.5 \cdot 10^{-3}$		Скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
V <sub>65</sub>	384	0.3	1.1	$6.1 \cdot 10^{-3}$		Скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
V <sub>64</sub>	383	0.8	3.1	$1.7 \cdot 10^{-2}$	393 КР	Скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут, пласке гойдання бенз
V <sub>63</sub>	381	0.1	1.2	$6.6 \cdot 10^{-3}$		$\delta$ (CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут, скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
V <sub>62</sub>	373	0.2	3.5	$2.0 \cdot 10^{-2}$	373 КР	$\delta$ (CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут, скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
V <sub>61</sub>	372	0.1	0.5	$2.9 \cdot 10^{-3}$		$\delta$ (CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут, скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
V <sub>60</sub>	362	0.05	0.1	$5.0 \cdot 10^{-4}$		Непласке скелетне коливання бенз, фур, пир
V <sub>59</sub>	355	0.4	0.5	$2.8 \cdot 10^{-3}$		Непласке скелетне коливання бенз, пир
V <sub>58</sub>	343	0.4	0.8	$5.0 \cdot 10^{-3}$		Непласке скелетне коливання бенз, скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
V <sub>57</sub>	341	0.03	0.09	$6.0 \cdot 10^{-4}$		Непласке скелетне коливання бенз, фур

v <sub>56</sub>	336	0.1	0.04	3.0·10 <sup>-4</sup>		δ (CH <sub>3</sub> –C–CH <sub>3</sub> ) <i>m</i> -бут при III, IV, скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>55</sub>	333	1.2	0.5	3.4·10 <sup>-3</sup>		Скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>54</sub>	330	0.6	0.3	2.3·10 <sup>-3</sup>		Скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>53</sub>	327	0.5	0.7	4.8·10 <sup>-3</sup>		Скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>52</sub>	323	0.04	0.2	1.1·10 <sup>-3</sup>		Скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>51</sub>	319	0.006	0.05	4.0·10 <sup>-4</sup>		Скелетне коливання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>50</sub>	314	3.8	0.2	1.2·10 <sup>-3</sup>		Непласке скелетне коливання бенз, фур, пір
v <sub>49</sub>	309	0.2	0.4	3.4·10 <sup>-3</sup>		Торсійне коливання CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> <i>n</i> -пропіл, CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>48</sub>	294	2.2	0.7	6.1·10 <sup>-3</sup>		Непласке скелетне коливання бенз, фур, пір
v <sub>47</sub>	286	0.06	1.5	1.3·10 <sup>-2</sup>	285 КР	Непласке скелетне коливання бенз, фур, пір
v <sub>46</sub>	285	0.01	0.2	1.5·10 <sup>-3</sup>		Непласке скелетне коливання пір
v <sub>45</sub>	281	0.000	0.4	3.6·10 <sup>-3</sup>		Непласке скелетне коливання пір
v <sub>44</sub>	281	0.4	0.9	7.9·10 <sup>-3</sup>		Непласке скелетне коливання бенз, фур, пір, цт.
v <sub>43</sub>	272	0.003	3.4	3.2·10 <sup>-2</sup>	274 КР	Гойдання CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> <i>n</i> -пропіл, CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>42</sub>	270	0.95	0.3	3.2·10 <sup>-3</sup>		Гойдання CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> <i>n</i> -пропіл, CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>41</sub>	261	0.2	0.5	5.0·10 <sup>-3</sup>		Неплаский вигин цт., гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>40</sub>	259	0.2	0.4	4.5·10 <sup>-3</sup>		Гойдання CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> <i>n</i> -пропіл, CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>39</sub>	258	0.09	0.3	3.1·10 <sup>-3</sup>		Гойдання CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> <i>n</i> -пропіл, CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>38</sub>	253	0.03	0.9	9.1·10 <sup>-3</sup>		Гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>37</sub>	252	0.03	0.8	8.7·10 <sup>-3</sup>		Гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>36</sub>	248	1.3	0.2	2.1·10 <sup>-3</sup>		Гойдання CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> <i>n</i> -пропіл, CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>35</sub>	238	0.003	3.4	3.9·10 <sup>-2</sup>		Непласке скелетне коливання цт., гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>34</sub>	232	0.02	9.6	1.2·10 <sup>-1</sup>		Гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>33</sub>	230	0.03	0.8	1.0·10 <sup>-1</sup>		Гойдання CH <sub>3</sub> <i>n</i> -пропіл
v <sub>32</sub>	227	0.2	0.1	1.8·10 <sup>-3</sup>		Гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>31</sub>	221	0.7	0.06	1.0·10 <sup>-4</sup>		Гойдання CH <sub>3</sub> <i>n</i> -пропіл
v <sub>30</sub>	221	0.04	0.6	7.4·10 <sup>-3</sup>		Гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>29</sub>	220	0.000	0.004	0.0000		Гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут
v <sub>28</sub>	218	0.02	0.03	4.0·10 <sup>-4</sup>		Гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут, непласке скелетне коливання пір А
v <sub>27</sub>	217	0.006	4.9	6.5·10 <sup>-2</sup>	220 КР	Гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут, непласке скелетне коливання пір С
v <sub>26</sub>	210	0.2	0.3	4.5·10 <sup>-3</sup>		Гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут, деформація макроциклу, s.
v <sub>25</sub>	196	0.01	5.3	8.4·10 <sup>-2</sup>	208 КР	Пласка деформація макроциклу, s.
v <sub>24</sub>	195	0.000	6.5	1.1·10 <sup>-1</sup>	208 КР	Пласке скелетне коливання макроциклу, торсійне коливання <i>m</i> -бут і <i>n</i> -пропільних груп
v <sub>23</sub>	184	0.000	0.7	1.3·10 <sup>-2</sup>		Непласке скелетне коливання бенз, фур
v <sub>22</sub>	166	0.17	3.5	7.4·10 <sup>-2</sup>	164 КР	Торсійне коливання <i>m</i> -бут груп
v <sub>21</sub>	166	0.03	0.4	7.7·10 <sup>-3</sup>		Непласке скелетне коливання бенз, пір
v <sub>20</sub>	146	0.007	0.02	5.0·10 <sup>-4</sup>		Непласке скелетне коливання бенз, фур, цт.
v <sub>19</sub>	123	0.8	0.04	1.6·10 <sup>-3</sup>		Торсійне коливання <i>m</i> -бут груп при I-IV
v <sub>18</sub>	113	0.000	0.04	1.6·10 <sup>-3</sup>		Неплаский вигин макроциклу
v <sub>17</sub>	110	0.01	0.04	1.7·10 <sup>-3</sup>		Торсійне коливання <i>m</i> -бут груп при I-IV
v <sub>16</sub>	107	0.08	0.5	2.2·10 <sup>-2</sup>	116 КР	Торсійне коливання <i>m</i> -бут груп при I-IV
v <sub>15</sub>	91	0.5	0.01	8.0·10 <sup>-4</sup>		Неплаский вигин макроциклу
v <sub>14</sub>	83	0.000	0.08	5.9·10 <sup>-3</sup>		Торсійне гойдання <i>n</i> -пропільних груп при I-IV
v <sub>13</sub>	82	0.001	0.005	4.0·10 <sup>-4</sup>		Торсійне гойдання <i>n</i> -пропільних груп при I-IV
v <sub>12</sub>	75	0.000	1.5	1.3·10 <sup>-1</sup>	83 КР	Неплаский вигин макроциклу
v <sub>11</sub>	63	0.01	0.6	7.6·10 <sup>-2</sup>		Торсійне гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут при III, IV
v <sub>10</sub>	60	0.000	0.1	1.8·10 <sup>-2</sup>		Торсійне гойдання CH <sub>3</sub> <i>m</i> -бут при III, IV
v <sub>9</sub>	47	0.000	1.2	2.5·10 <sup>-1</sup>	58 КР	Непласке скелетне коливання макроциклу
v <sub>8</sub>	32	0.4	0.003	1.5·10 <sup>-3</sup>		Неплаский вигин макроциклу
v <sub>7</sub>	32	0.000	1.3	5.8·10 <sup>-1</sup>	58 КР	Торсійне коливання <i>n</i> -пропільних груп
v <sub>6</sub>	31	0.05	0.03	1.3·10 <sup>-2</sup>		Торсійне коливання <i>n</i> -пропільних груп
v <sub>5</sub>	26	0.002	0.7	4.5·10 <sup>-1</sup>		Неплаский вигин макроциклу
v <sub>4</sub>	25	0.01	0.0009	7.0·10 <sup>-4</sup>		Непласке скелетне коливання макроциклу

$\nu_3$	20	0.5	0.006	$6.5 \cdot 10^{-3}$	Торсійне коливання <i>m</i> -бут груп при <b>I-IV</b>
$\nu_2$	14	0.000	0.0003	$7.0 \cdot 10^{-4}$	Торсійне гойдання <i>m</i> -бут груп при <b>I, II</b>
$\nu_1$	13	0.1	0.25	$6.3 \cdot 10^{-1}$	Торсійне гойдання <i>m</i> -бут груп при <b>I, II</b>

Примітка:  $I_{\text{П}}$  – інтенсивність ІЧ поглинання, км/моль;  $S_i$  – активність нормального коливання, Å<sup>4</sup>/а.о.м.;  $I_{\text{КР}}$  – відносна інтенсивність лінії КР; *m*-бут – трет-бутил; бенз – бензеневий цикл; пір – пірольний цикл; фур – фурановий цикл; цт – октатетраєновий цикл; s – симетричне коливання; as – асиметричне коливання;  $\nu$  – валентне,  $\delta$  – пласке деформаційне,  $\gamma$  – непласке коливання.

Деформаційні коливання метиленових груп: *b* – ножичне коливання (зміна кута);  $\omega$  – віяльне;  $\tau$  – крутильне; *r* – маятникове.

### Коливання ароматичних циклів

**Коливання С–Н ароматичних циклів.** Коливання СН ароматичних сполук можуть бути ідентифіковані в області 3080–3010 см<sup>-1</sup> (валентні коливання С–Н), 1290–950 см<sup>-1</sup> (пласкі деформаційні коливання) і нижче 900 см<sup>-1</sup> (непласкі деформаційні коливання) [20].

**Валентні коливання С–Н ароматичних циклів,  $\nu(\text{CH})$ .** Валентні коливання зв'язків С–Н конденсованих бензеневих кілець у молекулі діазадіокса[8]циркулену у відповідності з нашими DFT розрахунками повинні виникати в області 3072–3048 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{306}$ – $\nu_{303}$ ). Розраховані НК  $\nu_{306}$  і  $\nu_{304}$  симетрії *A'* з частотами 3072 і 3048 см<sup>-1</sup> належать симетричним коливанням. НК  $\nu_{305}$  і  $\nu_{303}$  симетрії *A''* з частотами 3071 і 3048 см<sup>-1</sup> належать асиметричним коливанням, які дають малу інтенсивність ІЧ поглинання і комбінаційного розсіювання (табл. 2).

В експериментальних і теоретично розрахованих ІЧ- і КР-спектрах валентні коливання зв'язків С–Н конденсованих бензеневих кілець спостерігаються у вигляді слабого дублету (рис. 3, 4) смуг (розр. 3072 і 3048 см<sup>-1</sup>, експ. ІЧ: 3070 і 3048 см<sup>-1</sup>; КР: 3089 і 3049 см<sup>-1</sup>), утворених симетричними коливаннями С–Н у бензеневих кільцях III, IV і I, II відповідно.

Валентні коливання С–Н у зовнішньому циклі виявились дуже чутливими до деформації силового поля молекули, що призвело до відмінності силових сталих верхніх (6.60 мДин/Å) і нижніх (6.70 мДин/Å) С–Н зв'язків бензеневих кілець і до вказаного розщеплення частот коливань.

У розрахованому ІЧ спектрі бензену (точкова група симетрії  $D_{6h}$ ) асиметричні коливання С–Н передбачені нами за однакової частоти (3041 см<sup>-1</sup>) з однаковою інтенсивністю поглинання (51.9 км/моль); у спектрі КР бензену – за частоти 3051 см<sup>-1</sup> (симетричні коливання) і 3026 см<sup>-1</sup> (асиметричні коливання). Таким чином, при утворенні молекули досліджуваного азаціркулену спостерігається невеликий зсув у сторону більших частот, що є наслідком посилення С–Н зв'язків при конденсації бензеневих кілець.

**Пласкі деформаційні коливання СН ароматичних циклів,  $\delta(\text{CH})$ .** Такі коливання в молекулі діазадіокса[8]циркулену у відповідності з нашими розрахунками повинні виникати в області 1254–1044 см<sup>-1</sup> (табл. 2). В експериментальному ІЧ спектрі діазадіокса[8]циркулену (рис. 3) вклад коливань  $\delta(\text{CH}_{\text{бенз}})$  мають смуги 1257 см<sup>-1</sup> (розр. 1254 см<sup>-1</sup>), 1238 см<sup>-1</sup> (розр. 1235 см<sup>-1</sup>), 1222 см<sup>-1</sup> (розр. 1219 см<sup>-1</sup>), 1196 см<sup>-1</sup> (розр. 1194 см<sup>-1</sup>), дуже слабка смуга 1137 см<sup>-1</sup> (розр. 1136 см<sup>-1</sup>) і дуже сильна смуга 1054 см<sup>-1</sup> (розр. 1051 см<sup>-1</sup>). У спектрі КР (рис. 4) вклад коливань  $\delta(\text{CH}_{\text{бенз}})$  мають експериментальні лінії 1255 см<sup>-1</sup> (розр. 1254 см<sup>-1</sup>), 1223 см<sup>-1</sup> (розр. 1214 см<sup>-1</sup>), 1188 см<sup>-1</sup> (розр. 1194 і 1180 см<sup>-1</sup>), 1138 см<sup>-1</sup> (розр. 1150 см<sup>-1</sup>) і 1047 см<sup>-1</sup> (розр. 1044 см<sup>-1</sup>). Суміжні лінії 1180 і 1194 см<sup>-1</sup> у спектрі КР накладаються і утворюють в експериментальному спектрі сильну лінію 1188 см<sup>-1</sup> (рис. 4). Як правило, коливання  $\delta(\text{CH})$  змішані з валентними коливаннями С–О, С–N, С–С і пласкими коливаннями кілець. НК  $\nu_{158}$  і  $\nu_{157}$  з розрахованими частотами 1194 см<sup>-1</sup> і 1192 см<sup>-1</sup> належать тільки планарним деформаціям

$\text{CH}_{\text{бенз}}$  (не мають вкладів інших коливань) і демонструють сильний зсув у сторону більших частот ( $\approx$  на  $25 \text{ cm}^{-1}$ ) у порівнянні з відповідною лінією  $1171 \text{ cm}^{-1}$  у КР спектрі бензену (експ.  $1178 \text{ cm}^{-1}$  [21]). В ІЧ спектрі бензену плоскі деформаційні коливання  $\text{CH}$  ароматичних циклів розраховані нами при  $1036 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3).

Непласкі деформаційні коливання  $\text{CH}$  ароматичних циклів,  $\gamma(\text{CH})$ . У спектрі КР молекули діазадіокса[8]циркулену непласкі  $\text{CH}$  деформації розраховані при  $827$  і  $826 \text{ cm}^{-1}$ , але вони малоактивні і в спектрі КР не спостерігаються. В ІЧ спектрі  $\gamma(\text{CH})$  розраховані при  $826 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідає, на нашу думку, експериментальній лінії з максимумом при  $846 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3, спектр 5).

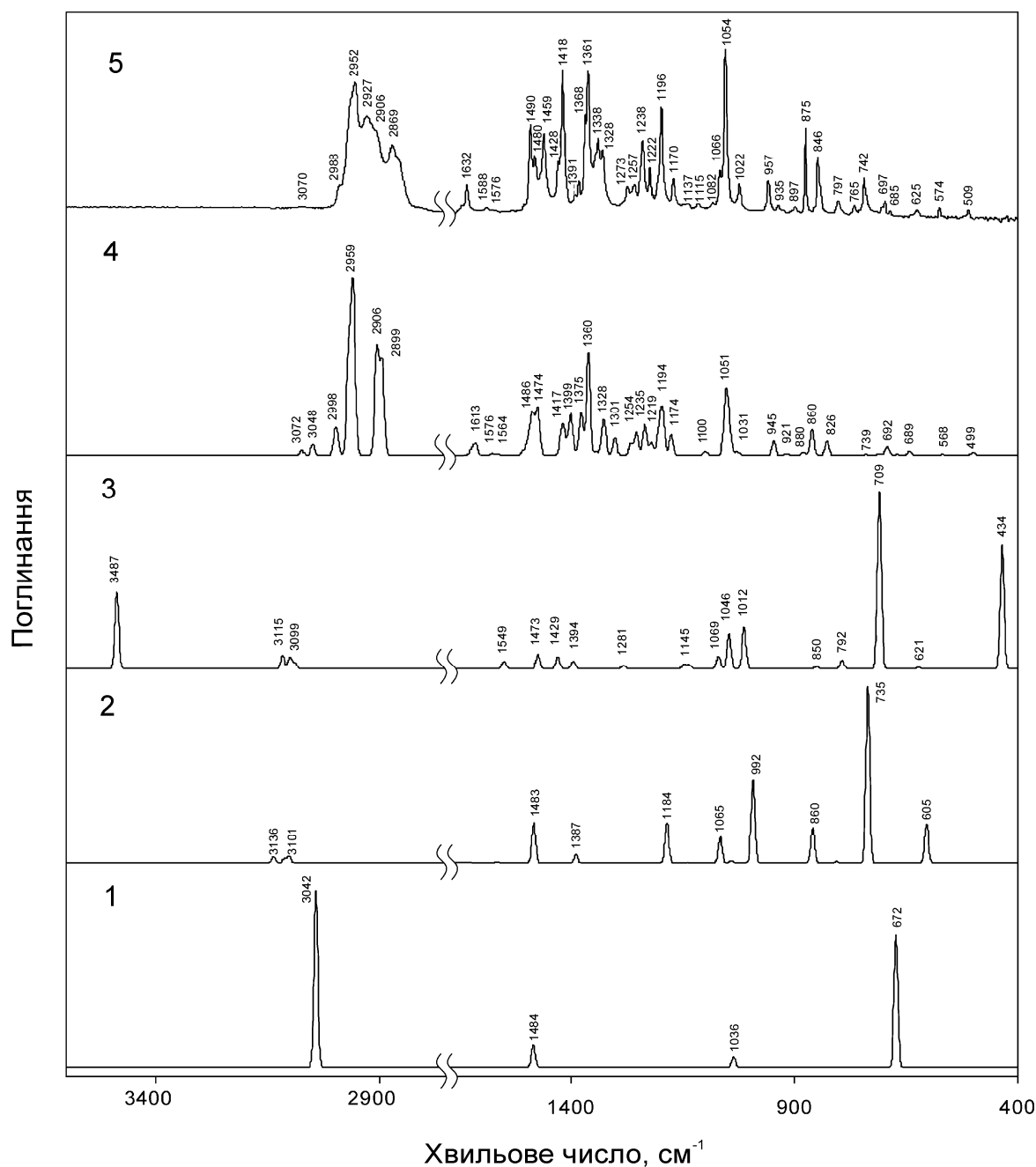


Рис. 3. Розраховані (1, 2, 3, 4) та експериментальний (5) ІЧ спектри сполук: бензену (1), фурану (2), піролу (3),  $N,N'$ -дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену (4, 5)

Непласкі СН деформації з виходом із площини атомів Карбону бензенових кілець у досліджуваному азициркулені розраховані в області  $712\text{--}556\text{ см}^{-1}$ , але вони також малоактивні в ІЧ- і КР-спектрах, за винятком НК  $\nu_{82}$ , яке в розрахованому спектрі КР діазадіокса[8]циркулену дає слабку лінію  $556\text{ см}^{-1}$  (експ.  $561\text{ см}^{-1}$ ).

Коливання  $\gamma$  (СН) симетрії  $E_{lg}$  в ІЧ спектрі молекули бензену, згідно наших розрахунків, повинні спостерігатися при  $672\text{ см}^{-1}$ , у спектрі КР – при  $837\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, 4, спектр 1).

**Валентні коливання  $C=C$  зв'язків ароматичних циклів,  $\nu(C=C)$ .** Даний тип коливань спостерігається в експериментальних спектрах в області  $1625\text{--}1430\text{ см}^{-1}$  [20]. В ІЧ спектрі бензену коливання  $\nu_{as}(C=C)$  симетрії  $E_{lu}$  повинні відбуватися, згідно наших розрахунків, при  $1484\text{ см}^{-1}$ , в спектрі КР коливання  $\nu_s(C=C)$  симетрії  $E_{2g}$  розраховані нами при  $1603\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, 4, крива 1).

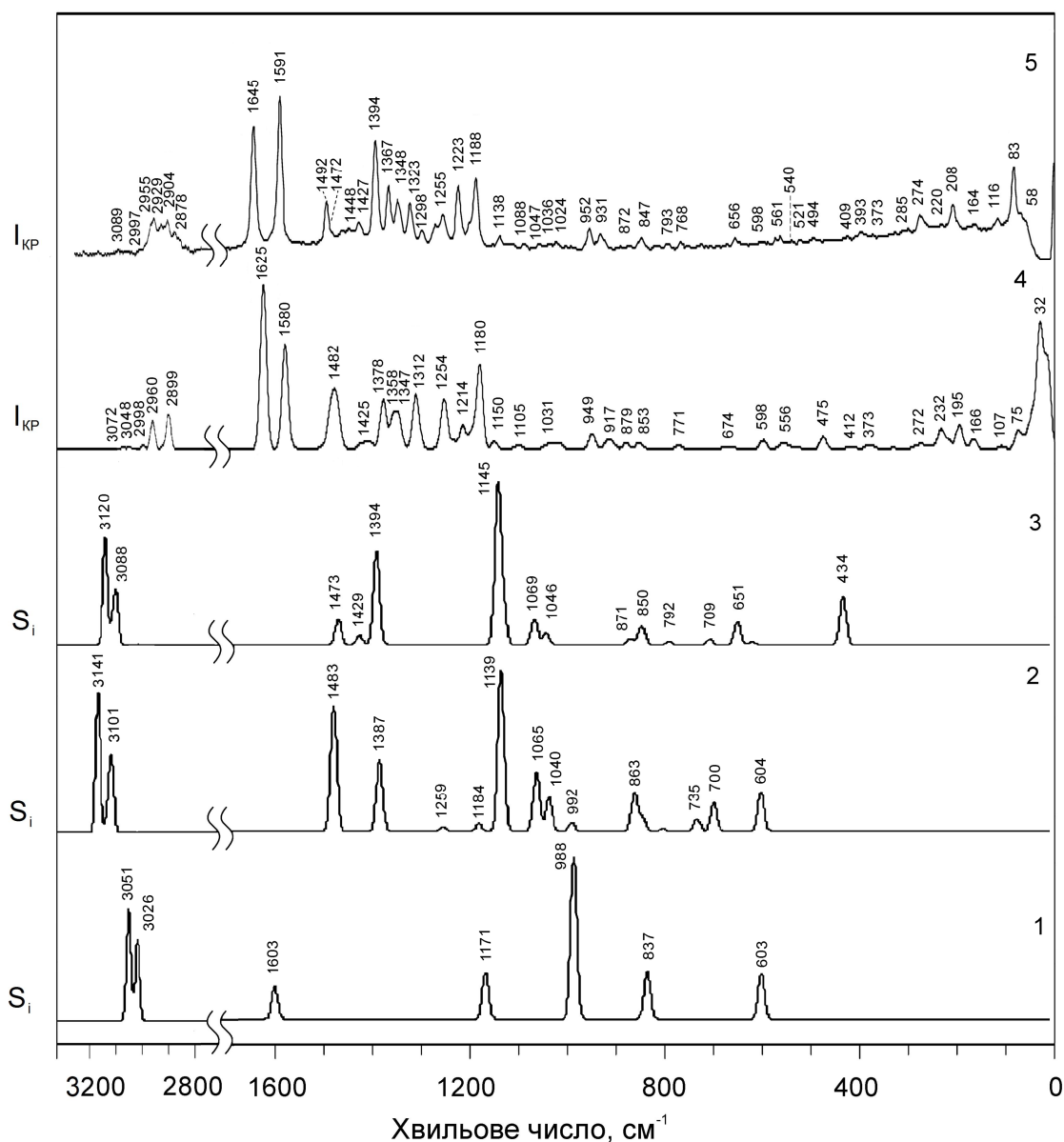


Рис. 4. Розраховані (1, 2, 3, 4) та експериментальний (5) спектри КР сполук: бензену (1), фурану (2), піролу (3),  $N,N'$ -дипропіл-тетра-*трет*-бутилідіазадіокса[8]циркулену (4, 5)

У коливальному спектрі молекули діазадіокса[8]циркулену коливання  $\nu(\text{C}=\text{C})$  розраховані нами в області частот  $1625\text{--}1343\text{ см}^{-1}$  (табл. 2). В експериментальному ІЧ спектрі (рис. 3, спектр 5) вони утворюють три слабкі смуги з максимумами при  $1632$ ,  $1588$  і  $1576\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$   $1613$ ,  $1576\text{ см}^{-1}$  і  $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$   $1564\text{ см}^{-1}$ , рис. 3, спектр 4), а також дають внесок асиметричних коливань зв'язків  $\text{C}=\text{C}$  у лінії  $1418\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1422$  і  $1407\text{ см}^{-1}$ ),  $1391\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1399\text{ см}^{-1}$ ),  $1338\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1343\text{ см}^{-1}$ , коливання Кекуле). Коливання Кекуле – це скелетні коливання бензенових кілець з чергуванням розтягування і стиснення  $\text{C}=\text{C}$  зв'язків з великою амплітудою (рис. 5, мода  $\nu_{184}$ ). В ІЧ- і КР-спектрі бензену коливання Кекуле заборонені за симетрією. Асиметричні коливання  $\text{C}=\text{C}$  зв'язків бензенових кілець, розраховані в області  $1461\text{--}1425\text{ см}^{-1}$  (табл. 2), дають слабе поглинання в ІЧ спектрі діазадіокса[8]циркулену ( $0.1\text{--}0.001\text{ км/моль}$ ) і тому не дають відповідних смуг в ІЧ спектрі.

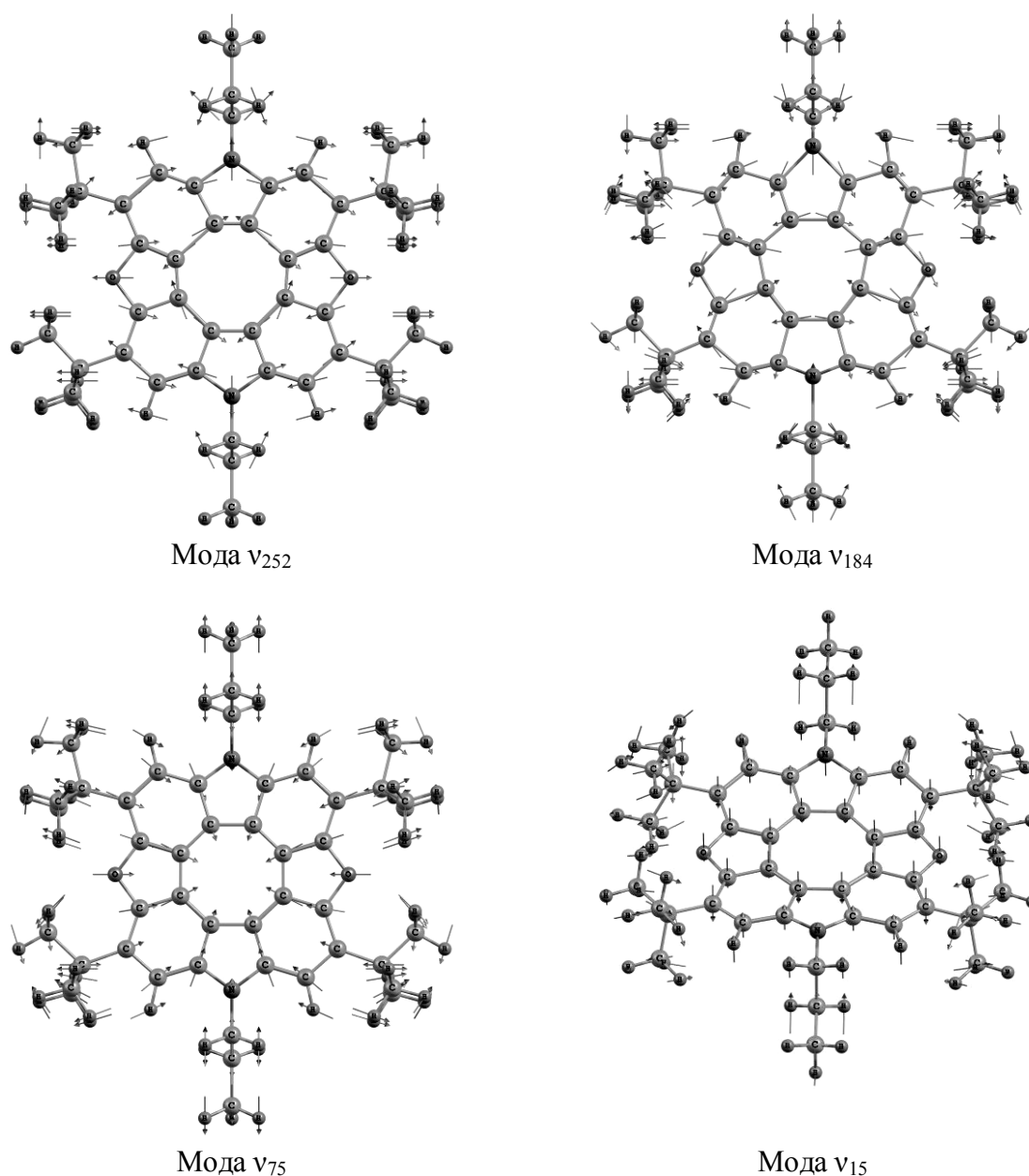


Рис. 5. Деякі форми нормальних коливань молекули  $N, N'$ -дипропіл-тетра-*трет*-бутилдїазадіокса[8]циркулену



В експериментальному спектрі КР (рис. 4, спектр 5) коливання  $\nu_s$  (C=C) утворюють дві сильні лінії  $1645\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1625$  і  $1622\text{ см}^{-1}$ ) і  $1591\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1580\text{ см}^{-1}$ ), а також має місце внесок асиметричних коливань зв'язків C=C у слабку лінію  $1427\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1425\text{ см}^{-1}$ ). Форма нормального коливання  $\nu_{252}$  з розрахованою частотою  $1625\text{ см}^{-1}$  показана на рис. 5. НК  $\nu_{202}$  з частотою  $1407\text{ см}^{-1}$ , яке має внесок  $\nu_{as}$  (C=C), у теоретично розрахованому і експериментальному спектрах не дає самостійної лінії, оскільки вона перекривається більш сильною лінією (табл. 2, рис. 4, спектр 4, 5).

Коливанням  $\nu_{as}$  (C=C) Кекуле молекули діазадіокса[8]циркулену, відповідає НК з частотою  $1343\text{ см}^{-1}$ , але відповідна йому лінія в спектрі КР слабка і перекривається уширеною лінією коливань  $\nu_{185}$  і  $\nu_{186}$  з розрахованими частотами  $1347$  і  $1358\text{ см}^{-1}$  (рис. 4).

Коливання зв'язків C=C проходять одночасно в кільцях I-IV, однак амплітуда розтягування зв'язків у кільцях I, II і III, IV у модах  $\nu_{252}$  з частотою  $1625\text{ см}^{-1}$  і  $\nu_{251}$  з частотою  $1622\text{ см}^{-1}$  неоднакова. У моді  $\nu_{252}$  амплітуда розтягування зв'язків C=C більша в кільцях III, IV, а в моді  $\nu_{251}$  – у кільцях I, II, що також є наслідком деформації силового поля молекули.

**Деформаційні коливання ароматичних циклів.** Плaskі скелетні деформаційні коливання бензенових фрагментів спостерігаються у вигляді «дихання», коливань кілець і їх деформацій (табл. 2). Багато з них змішуються з іншими типами коливань. Необхідно зазначити, що «дихання» – це симетричний рух всіх ядер в кільці; коливання кільця включає одночасний рух, але не обов'язково симетричне для всіх ядер в кільці.

«Дихання» всіх бензенових кілець у фазі розраховано при  $1214\text{ см}^{-1}$ , у протифазі – при  $1150\text{ см}^{-1}$ . В експериментальному спектрі КР ці НК дають лінію  $1223\text{ см}^{-1}$  з інтенсивністю, близькою до середньої, і слабку лінію  $1138\text{ см}^{-1}$ . У розрахованому спектрі КР молекули бензену «дихання» кільця дає сильну лінію  $988\text{ см}^{-1}$  (симетрія  $A_{1g}$ ), в ІЧ спектрі воно неактивне. Як бачимо з отриманих даних, «дихаюче» НК у великій мірі зазнає частотного зсуву і зміну активності в спектрі КР при утворенні молекули діазадіокса[8]циркулену, що пов'язано зі специфікою  $\pi$ -спряження в макроциклі. «Дихання» всього макроциклу в фазі (рис. 5, мода  $\nu_{75}$ ) спостерігається при  $475\text{ см}^{-1}$  (експ.  $494\text{ см}^{-1}$ ). В ІЧ спектрі діазадіокса[8]циркулену «дихаючі» моди слабкоактивні.

Плaskі коливання бензенових кілець у коливальному спектрі молекули діазадіокса[8]циркулену розраховані при  $1381\text{ см}^{-1}$  і нижче. Як правило, вони змішуються з коливаннями  $\nu$  (C–O). В експериментальному ІЧ спектрі вони дають внесок у сильну смугу  $1361\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1360\text{ см}^{-1}$ ) і слабку смугу  $1328\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1328$  і  $1324\text{ см}^{-1}$ ), у спектрі КР – у сильну лінію  $1394\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1381$  і  $1376\text{ см}^{-1}$ ) і лінії середньої інтенсивності  $1367$ ,  $1348\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1358$ ,  $1347\text{ см}^{-1}$ ) і  $1323\text{ см}^{-1}$  (розрах.  $1312$  і  $1309\text{ см}^{-1}$ ) (табл. 2, рис. 3, 4).

Неплaskі деформаційні коливання спостерігаються у вигляді деформацій окремих фрагментів і у вигляді гойдання скелета всієї молекули. Неплaskі скелетні коливання бензенових і пірольних кілець розраховані при  $461\text{ см}^{-1}$  і нижче, згинання скелету макроциклу – при  $113$ ,  $91\text{ см}^{-1}$  і нижче. Форма нормального коливання  $\nu_{15}$  з розрахованою частотою  $91\text{ см}^{-1}$  показана на рис. 5. Всі ці НК малоактивні в ІЧ- і КР-спектрах.

### **Коливання п'ятичленних ароматичних гетероциклів**

Наявність пірольних фрагментів відрізняє сполуку діазадіокса[8]циркулену від вивчених раніше тетраокса[8]циркуленів [6-10], тому коливання пірольних фрагментів заслуговують спеціального аналізу.

**Коливання пірольних кілець.** Гетероароматичні сполуки типу пірол і фуран зазвичай мають три лінії в ІЧ- і КР-спектрах, які належать валентним коливанням зв'язків  $\text{CC}$ : 1580, 1490 і 1400  $\text{cm}^{-1}$  [22].

НК зв'язку  $\text{C}^{\beta}\text{--C}^{\beta'}$ , розраховане в молекулі піролу при 1394  $\text{cm}^{-1}$  (експ. 1382  $\text{cm}^{-1}$  [22]), в ІЧ- і КР- спектрі молекули діазадіокса[8]циркулену дає два нормальних коливання:  $\nu_{194}$  і  $\nu_{190}$  з частотами 1381 і 1378  $\text{cm}^{-1}$  відповідно, які мають складну природу (табл. 2). Відповідні лінії середньої інтенсивності в КР спектрі накладаються з лінією 1376  $\text{cm}^{-1}$ , яка належить віяльним коливанням метиленових груп, коливанню зв'язку  $\text{C}^{\beta}\text{--C}^{\beta'}$  у фуранових фрагментах, коливанням бенzenових кілець і алкільних замісників, і в експериментальному спектрі дають сильну лінію 1394  $\text{cm}^{-1}$ . В ІЧ спектрі НК  $\nu_{194}$  і  $\nu_{190}$  слабо активні ( $I = 4.8$  і 10.1 км/моль, відповідно) і самостійних ліній не утворюють.

Коливання зв'язку  $\text{C}^{\beta}\text{--C}^{\beta'}$  пірольних кілець в спектрі КР дають внесок також у першу лінію  $\nu(\text{C}=\text{C})$  бенzenових фрагментів (розн. 1625 і 1622  $\text{cm}^{-1}$ , експ. 1645  $\text{cm}^{-1}$ , табл. 2), а також у сильну експериментальну лінію 1255  $\text{cm}^{-1}$  (розн. 1254 і 1250  $\text{cm}^{-1}$ ) і лінію 1233  $\text{cm}^{-1}$ , яка в спектрі КР перекривається більш сильною лінією 1223  $\text{cm}^{-1}$  (розн. 1214  $\text{cm}^{-1}$ ), яка належить «диханню» бенzenових фрагментів. В експериментальному ІЧ спектрі коливання  $\nu(\text{C}^{\beta}\text{--C}^{\beta'})$  дають внесок у слабкі смуги з максимумами 1632 і 1257  $\text{cm}^{-1}$ , смугу середньої інтенсивності 1238  $\text{cm}^{-1}$  і дуже сильну смугу 1054  $\text{cm}^{-1}$ . Коливання  $\nu(\text{C}^{\beta}\text{--C}^{\beta'})$  в області 1600, 1200 і 1000  $\text{cm}^{-1}$ , на нашу думку, не належать коливанням піролу, а обумовлені особливостями коливання макроциклу.

Асиметричні коливання зв'язків  $\text{C}^{\alpha}=\text{C}^{\beta}$  малоактивні в КР спектрі вільної молекули піролу (розн. 1549  $\text{cm}^{-1}$ ), однак в ІЧ спектрі дають слабку смугу, яка добре спостерігається (рис. 3, спектр 3). В ІЧ і КР спектрах молекули діазадіокса[8]циркулену  $\nu_{\text{as}}(\text{C}^{\alpha}=\text{C}^{\beta})$  також малоактивні, за винятком смуги в ІЧ спектрі з максимумом 1360  $\text{cm}^{-1}$  (експ. 1361  $\text{cm}^{-1}$ ) і лінії 1358  $\text{cm}^{-1}$  в КР спектрі (експ. 1367  $\text{cm}^{-1}$ ), які мають внесок  $\nu_{\text{as}}(\text{C}^{\alpha}=\text{C}^{\beta})$ . Симетричні коливання зв'язків  $\text{C}^{\alpha}=\text{C}^{\beta}$  більш активні в ІЧ і КР спектрі. В експериментальному ІЧ спектрі вони дають внесок у смуги 1480  $\text{cm}^{-1}$  (розн. 1482  $\text{cm}^{-1}$ ), 1459  $\text{cm}^{-1}$  (розн. 1474  $\text{cm}^{-1}$ ), 1418  $\text{cm}^{-1}$  (розн. 1407  $\text{cm}^{-1}$ ), 1328  $\text{cm}^{-1}$  (розн. 1324  $\text{cm}^{-1}$ ); в КР-спектрі – у лінії 1591  $\text{cm}^{-1}$  (розн. 1580  $\text{cm}^{-1}$ ), 1488  $\text{cm}^{-1}$  (розн. 1482  $\text{cm}^{-1}$ ), 1472  $\text{cm}^{-1}$  (плече праворуч на лінії 1488  $\text{cm}^{-1}$ ; розр. 1472  $\text{cm}^{-1}$ ), 1427  $\text{cm}^{-1}$  (розн. 1407  $\text{cm}^{-1}$ ), 1188  $\text{cm}^{-1}$  (розн. 1180  $\text{cm}^{-1}$ ). У макроциклі молекули діазадіокса[8]циркулену зв'язки  $\text{C}^{\alpha}=\text{C}^{\beta}$  пірольних (а також фуранових) фрагментів є одночасно  $\text{C}=\text{C}$  зв'язками бенzenових кілець, тому часто неможливо розглядати окремо ці коливання.

Симетрична і асиметрична зміна довжин зв'язків  $\text{C--N}$  у пірольних фрагментах проходить при коливанні  $\text{C}=\text{C}$  зв'язків бенzenових кілець, а також при маятникових і крутильних коливаннях метиленових груп  $n$ -пропільного замісника (табл. 2).

«Дихання» кільця в спектрі КР піролу дає дуже сильну лінію 1145  $\text{cm}^{-1}$  (експ. 1142  $\text{cm}^{-1}$  [22]) і слабку смугу в ІЧ спектрі за тієї ж частоти. «Дихання» пірольного фрагменту в молекулі діазадіокса[8]циркулену присутнє в модах  $\nu_{181}$  з частотою 1312  $\text{cm}^{-1}$  («дихання» в кільцях А і С у фазі) (експ. 1323  $\text{cm}^{-1}$ , КР) і  $\nu_{183}$  з частотою 1328  $\text{cm}^{-1}$  («дихання» у кільцях А і С у протифазі). Останнє коливання слабоактивне в спектрі КР, але добре спостерігається в ІЧ спектрі (експ. також 1328  $\text{cm}^{-1}$ ). Крім того, «дихання» пірольних фрагментів у спектрі КР (рис. 4, спектр 4) дає слабкі лінії 853 і 771  $\text{cm}^{-1}$  (експ. 847 і 768  $\text{cm}^{-1}$ , спектр 5).

**Коливання фуранових кілець.** НК зв'язку  $\text{C}^{\beta}\text{--C}^{\beta'}$  у вільному фурані, активне в ІЧ- і КР-спектрі, розраховане нами за частоти 1387  $\text{cm}^{-1}$  (експ. 1380  $\text{cm}^{-1}$  [23]); внесок  $\nu(\text{C}^{\beta}\text{--C}^{\beta'})$  має також НК  $\nu_s(\text{CO})$  з частотою 1065  $\text{cm}^{-1}$ . Ці коливання в ІЧ- і КР-спектрі діазадіокса[8]циркулену розщеплюються і змішуються в області 1381–1358  $\text{cm}^{-1}$  з коливаннями бенzenових кілець,  $\nu(\text{CO})$  та іншими типами коливань. НК  $\nu_{148}$  з розрахованою частотою 1057  $\text{cm}^{-1}$  близьке до розрахованої частоти  $\nu(\text{C}^{\beta}\text{--C}^{\beta'})$  у вільному

фурані. Коливання  $\nu(C^\beta-C^\beta)$  фуранових кілець в області 1625–1580  $\text{cm}^{-1}$ , на нашу думку, не належать коливанням фурану, а обумовлені, також як і в пірольних фрагментах, особливостями коливання макроциклу.

Асиметричне коливання зв'язків  $C^\alpha=C^\beta$  розраховане у вільній молекулі фурану при 1565  $\text{cm}^{-1}$ , однак воно малоактивне і в ІЧ- та КР-спектрі молекули фурану не спостерігається. У спектрі КР діазадіокса[8]циркулену аналогічні коливання із-за слабкої інтенсивності не дають видимих ліній; в ІЧ спектрі дають внесок в експериментальні смуги 1391 і 1338  $\text{cm}^{-1}$ .

Симетричні коливання зв'язків  $C^\alpha=C^\beta$  у вільній молекулі фурану дають у КР-спектрі сильну лінію при 1483  $\text{cm}^{-1}$  (експ. 1485  $\text{cm}^{-1}$  [23]) і смугу середньої інтенсивності в ІЧ спектрі при тій же частоті. В КР-спектрі коливання  $\nu_s(C^\alpha=C^\beta)$  дають внесок у слабку лінію 1427  $\text{cm}^{-1}$ ; в ІЧ-спектрі – у сильні смуги 1418 і 1361  $\text{cm}^{-1}$  і у слабку смугу 1328  $\text{cm}^{-1}$ .

Симетричні коливання зв'язків С–О симетрії  $A_1$  і асиметричні коливання симетрії  $B_2$ , активні в ІЧ- і КР-спектрі вільної молекули фурану, розраховані нами при 1065 і 992  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{CO})$ ), 1184 і 1040  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}(\text{CO})$ ). У коливальному спектрі діазадіокса[8]циркулену ці коливання розщеплюються і змішуються з  $\delta(\text{CH})$ , плоскими деформаціями циклів та іншими типами коливань в області 1381–1044  $\text{cm}^{-1}$ . В експериментальному ІЧ спектрі діазадіокса[8]циркулену внесок коливань  $\nu(\text{CO})$  мають сильні смуги 1361, 1054  $\text{cm}^{-1}$  і слабкі смуги 1328 і 1222  $\text{cm}^{-1}$ ; у спектрі КР – лінії середньої інтенсивності 1394, 1367, 1348, 1323, 1188  $\text{cm}^{-1}$  і слабкі лінії 1138, 1088, 1047  $\text{cm}^{-1}$ . Нерівноцінність довжин зв'язків  $C^\alpha\text{--O}$  у молекулі діазадіокса[8]циркулену (табл. 1) приводить до того, що деякі валентні коливання зв'язків  $C^\alpha\text{--O}$  виникають тільки в напівкілцях фуранових фрагментів. До них відносяться НК  $\nu_{168}$  (розра. 1219  $\text{cm}^{-1}$ , експ. ІЧ 1222  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{166}$  (розра. 1209  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{146}$  (розра. 1044  $\text{cm}^{-1}$ , експ. ІЧ 1054  $\text{cm}^{-1}$ , КР 1047  $\text{cm}^{-1}$ , табл. 2).

Пласкі коливання валентних кутів СОС, розраховані в ІЧ спектрі фурану при 860  $\text{cm}^{-1}$ , в ІЧ-спектрі досліджуваної молекули не зазнають частотного зсуву (розра. 860  $\text{cm}^{-1}$ , експ. 875  $\text{cm}^{-1}$ ). У спектрі КР коливання  $\delta(\text{COC})$  не дають видимих ліній.

У спектрі КР вільної молекули фурану «дыхання» кільця дає сильну лінію при 1139  $\text{cm}^{-1}$ . У розрахованих НК молекули діазадіокса[8]циркулену чітко оформленого «дыхання» кілець В і D нами не виявлено, а спостерігаються тільки в'ялі деформації кілець. Така зміна форми коливання пов'язана з порушенням симетрії фуранових кілець при утворенні макроциклу діазадіокса[8]циркулену (табл. 1).

### **Коливання алкільних замісників**

Для термінальних алкільних груп спостерігається чотири типи коливань: валентні і деформаційні коливання С–Н і С–С зв'язків [20]. Вони детально розшифровані в табл. 2. Ця розшифровка важлива тільки тому, що алкільні коливання загромаджують характерні лінії ІЧ і лінії КР макроциклу в спектрах.

**Валентні коливання С–Н метильних і метиленових груп алкільних замісників.** Трет-бутильні  $\text{CH}_3$ -групи в спектрі КР молекули діазадіокса[8]циркулену, відповідно розрахунку (табл. 2), повинні давати три лінії 2998, 2969 і 2960  $\text{cm}^{-1}$  асиметричних валентних коливань зв'язків С–Н, але останні дві лінії накладаються (рис. 4, спектр 4). В експериментальному КР спектрі останнім двом лініям відповідає лінія 2955  $\text{cm}^{-1}$  і уширене плече зліва (2997  $\text{cm}^{-1}$ ), яке відповідає розрахованій лінії 2998  $\text{cm}^{-1}$ . В ІЧ спектрі цей тип коливань утворює дві смуги з розрахованими частотами 2998  $\text{cm}^{-1}$  (експ. 2888  $\text{cm}^{-1}$ ) і 2959  $\text{cm}^{-1}$  (експ. 2952  $\text{cm}^{-1}$ ). Остання смуга дуже сильна в ІЧ спектрі.

*n*-Пропільна група дає вісім НК асиметричних коливань зв'язків С–Н метильних груп з асиметричними (або симетричними) коливаннями метиленових груп в області 2965–2922  $\text{cm}^{-1}$ . Однак тільки дві з них ( $\nu_{272}$  і  $\nu_{271}$ , табл. 2) з розрахованими частотами

2923 і 2922  $\text{cm}^{-1}$  і однаковою інтенсивністю дають в експериментальному спектрі КР чітко виражену лінію 2929  $\text{cm}^{-1}$ . Лінія  $\nu_{270}$  з розрахованою частотою 2906  $\text{cm}^{-1}$  і більш слабка лінія  $\nu_{267}$  з розрахованою частотою 2905  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 2), які належать симетричним коливанням зв'язків С–Н в  $\text{CH}_3$ - і  $\text{CH}_2$ -групах *n*-пропільних фрагментів у кільцях А і С відповідно, в експериментальному КР-спектрі перекриваються більш сильною лінією 2904  $\text{cm}^{-1}$  симетричних коливань *трет*-бутильних  $\text{CH}_3$ -груп. НК  $\nu_{258}$  і  $\nu_{257}$  (табл. 2), які належать симетричним коливанням зв'язків С–Н метильних груп *n*-пропільних фрагментів, в експериментальному КР спектрі (рис. 3, спектр 5) утворюють лінію 2878  $\text{cm}^{-1}$ . В експериментальному ІЧ спектрі коливання С–Н зв'язків *n*-пропільної групи дають внесок у смуги 2952, 2906, 2869  $\text{cm}^{-1}$ .

**Деформаційні коливання СН метильних і метиленових груп алкільних замісників.** Асиметричним деформаційним коливанням *трет*-бутильних і *n*-пропільних  $\text{CH}_3$ -груп,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , в молекулі діазадіокса[8]циркулену належать нормальні коливання в області 1507–1463  $\text{cm}^{-1}$ . Коливання  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  *n*-пропільного замісника змішуються з ножичними коливаннями метиленових груп,  $b(\text{CH}_2)$ . У розрахованому ІЧ спектрі  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  *трет*-бутильних і *n*-пропільних груп і ножичні коливання метиленових груп утворюють дублетну смугу з максимумами 1486 і 1474  $\text{cm}^{-1}$ . В експериментальному ІЧ спектрі їй відповідають смуги з максимумами 1490, 1480 і 1459  $\text{cm}^{-1}$  середньої інтенсивності. Останні дві смуги мають також внесок валентних коливань  $\nu(\text{CC})$  пірольного фрагменту (табл. 2). В експериментальному КР-спектрі ці коливання утворюють лінії 1492 і 1472  $\text{cm}^{-1}$ , які накладаються (розр. 1482  $\text{cm}^{-1}$ ).

Симетричні деформаційні коливання метильних груп,  $\delta_s(\text{CH}_3)$ , розраховані в області частот 1425–1347  $\text{cm}^{-1}$ . НК  $\nu_{205}$  і  $\nu_{201}$  (табл. 2), які належать відповідно симетричним коливанням *трет*-бутильних і *n*-пропільних метильних груп, що не змішуються з іншими типами коливань, утворюють в експериментальному ІЧ спектрі сильну смугу з максимумом при 1418  $\text{cm}^{-1}$ . Плече зліва на цій смузі (експ. 1428  $\text{cm}^{-1}$ ), а також плече зліва на смузі 1361  $\text{cm}^{-1}$  (експ. 1368  $\text{cm}^{-1}$ ) і слабка смуга 1391  $\text{cm}^{-1}$ , крім симетричних деформаційних коливань метильних груп, мають внески віяльних коливань метиленових груп, валентних коливань зв'язків гетероциклів і бензенових кілець. У КР-спектрі  $\delta_s(\text{CH}_3)$  *трет*-бутильних груп і віяльні (чи крутильні) коливання метиленових груп *n*-пропільного замісника дають внесок в експериментальні лінії 1427, 1394 і 1348  $\text{cm}^{-1}$ . Крутильні коливання метиленових груп,  $\tau(\text{CH}_2)$ , розраховані нами в області 1425–869  $\text{cm}^{-1}$ , метильних груп,  $\tau(\text{CH}_3)$ , – в області 1265–869  $\text{cm}^{-1}$ , маятникові коливання метиленових груп,  $r(\text{CH}_2)$ , – при 750  $\text{cm}^{-1}$  і нижче. В експериментальному КР спектрі маятниковим коливанням метиленових і метильних груп належить слабка лінія 521  $\text{cm}^{-1}$ .

**Скелетні коливання алкільних замісників.** Коливання  $\nu(\text{C}-(\text{CH}_3)_3)$  *трет*-бутильних груп розраховані нами в областях 1233–1214, 921–906, 806–771  $\text{cm}^{-1}$  і дають внесок в експериментальному ІЧ спектрі в смуги 1238, 1222  $\text{cm}^{-1}$ , в спектрі КР – в лінії 1223 і 768  $\text{cm}^{-1}$ . Смуги 935 і 797  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ спектрі (рис. 3, спектр 5) і лінії 931 і 793  $\text{cm}^{-1}$  у спектрі КР (рис. 4, спектр 5) належать виключно коливанням  $\nu(\text{C}-(\text{CH}_3)_3)$  і не мають внесків інших коливань. Коливання  $\text{C}_{\text{бенз}}-\text{C}_{\text{т-бут}}$  розраховані в області 1265–853  $\text{cm}^{-1}$  і дають внесок в ІЧ спектрі в експериментальні смуги 1273, 1257, 1054  $\text{cm}^{-1}$ , у спектрі КР – в лінії 1255, 1047 і 847  $\text{cm}^{-1}$ .

Коливання  $\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$  *n*-пропільних груп мають частоту 1024  $\text{cm}^{-1}$  і спостерігаються тільки в спектрі КР (розр. 1014  $\text{cm}^{-1}$ ). Коливанню  $\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$  в ІЧ спектрі відповідає слабка смуга 897  $\text{cm}^{-1}$ , у спектрі КР – слабкі лінії 872 і 847  $\text{cm}^{-1}$ .

Коливання зв'язку N–CH<sub>2</sub> розраховані нами в області 1378–771  $\text{cm}^{-1}$ . В експериментальному ІЧ спектрі коливання  $\nu(\text{N}-\text{CH}_2)$  дають внесок у дуже сильну експериментальну смугу 1054  $\text{cm}^{-1}$ , плече 1368  $\text{cm}^{-1}$  на сильній смузі 1361  $\text{cm}^{-1}$ , смугу

1338  $\text{cm}^{-1}$  середньої інтенсивності і слабку смугу 1257  $\text{cm}^{-1}$ . У спектрі КР цей тип коливань дає внесок в експериментальні лінії 1394, 1367, 1323 і 1188  $\text{cm}^{-1}$  із середньою інтенсивністю і слабкі лінії 1255, 952 і 768  $\text{cm}^{-1}$ . Експериментальна лінія 1255  $\text{cm}^{-1}$  (в ІЧ спектрі 1257  $\text{cm}^{-1}$ ) відповідає розрахованому нами НК з частотою 1254  $\text{cm}^{-1}$  у коливальних спектрах молекул *N*-пропіл-тетра-*трет*-бутилазатриокса[8]циркулену, *N*-пропіл-ди-*трет*-бутилазатриокса[8]циркулену і *N,N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдiazадіокса[8]циркулену, а також молекули ди-*трет*-бутил-диметоксикарбазолу. Ця лінія коливання зв'язку N–C поблизу 1285  $\text{cm}^{-1}$  характерна для 1-алкілзаміщених піролів [19].

Деформації кутів N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> і CH<sub>3</sub>–C–CH<sub>3</sub> у коливальному спектрі молекули diazадіокса[8]циркулену розраховані в області 692–336  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 2).

Торсійні коливання *трет*-бутильних і *n*-пропільних груп дуже інтенсивні в спектрі КР (експ. 208, 164, 116, 58  $\text{cm}^{-1}$ ). Торсійне коливання *n*-пропільних груп у розрахованому спектрі КР дає найбільш низькочастотну лінію 32  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 4, спектр 4).

## Висновки

На основі аналізу розрахованих частот, інтенсивностей і форм НК молекули *N, N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдiazадіокса[8]циркулену і їх порівняння з експериментальними ІЧ- і КР-спектрами, а також аналізу геометричної будови досліджуваного азаокса[8]циркулену нами зроблені наступні висновки:

1. Циклічне спряження в молекулі *N,N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдiazадіокса[8]циркулену обумовлює його ароматичні властивості, при цьому довжини зв'язків у макроциклі, в основному, помітно збільшуються в порівнянні з вільними молекулами бензену, фурану, піролу. Отже, частоти і форми нормальних коливань у макроциклі повинні помітно відрізнятися від аналогічних нормальних коливань у вільних молекулах, що і спостерігається на досліди і за результатами наших розрахунків.

2. В оптимізованій структурі молекули *N, N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдiazадіокса[8]циркулену (рис. 2) проявляється спонтанне порушення симетрії в орієнтації *трет*-бутильних замісників, а також у довжинах зв'язків бензенових і фуранових кілець у верхній і нижній частині макроциклу. Ми звернули увагу на цей факт, виходячи з аналізу валентних коливань C–H бензенових фрагментів, що підтверджується в багатьох інших особливостях спектру КР.

3. Вперше проведено віднесення всіх смуг в експериментальних ІЧ- і КР-спектрах сполуки *N, N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдiazадіокса[8]циркулену і встановлено, що частоти та інтенсивності більшості смуг є суто індивідуальними для макроциклу і не співпадають із відповідними смугами для вільних молекул бензену, фурану і піролу.

## Список використаної літератури

1. Nielsen C. B. Azatrioxa[8]circulenes: planar antiaromatic cyclooctatetraenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, P. Hammershøj, T. K. Reenberg, M. Schau-Magnussen, D. Trpceviski, T. Hensel, R. Salcedo, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow // Chem. Eur. J. – 2012. – Submitted for publication.
2. Erdtman H. Tetranaphthocyclo-octatetraene tetra-oxide, a cyclisation product from  $\alpha$ -naphthoquinone / H. Erdtman, H. E. Högborg // Chem. Commun. – 1968. – N 14. – P. 773–774.
3. Nielsen C. B. Organic light-emitting diodes from symmetrical and unsymmetrical  $\pi$ -extended tetraoxa[8]circulenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, T. K. Reenberg, P. Hammershøj, J. B. Christensen, J. W. Stouwdam, M. Pittelkow // Chem. Eur. J. – 2010. – Vol. 16, N 44. – P. 13030–13034.
4. Eskildsen J. Substituted tetraoxa[8]circulenes – new members of the liquid crystal family / J. Eskildsen, T. Reenberg, J. B. Christensen // Eur. J. Org. Chem. – 2000. – Vol. 2000, N 8. – P. 1637–1640.

5. Brock-Nannestad T. Tetra-tert-butyltetraoxa[8]circulene and its unusual aggregation behaviour / T. Brock-Nannestad, C. B. Nielsen, M. Schau-Magnussen, P. Hammershøj, T. K. Reenberg, A. B. Petersen, D. Trpceviski, M. Pittelkow // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 2011, N 31. – P. 6320–6325.
6. Minaev B. F. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // *Comp. Theor. Chem.* – 2011. – Vol. 972, N 1-3. – P. 68–74.
7. Minaeva V. A. Experimental and theoretical study of IR and Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, H. Agren, M. Pittelkow // *Vib. Spectrosc.* – 2012. – Vol. 61. – P. 156–166.
8. Baryshnikov G. V. DFT and QTAIM study of the tetra-tert-butyltetraoxa[8]circulene regioisomers structure / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Baryshnikova // *J. Mol. Struct.* – 2012. – Vol. 1026. – P. 127–132.
9. Мінаєва В. О. Дослідження ІЧ спектрів незаміщеного та заміщеного тетраокса[8]циркулена пара-динафтіленодифеніленотетрафурану методом функціоналу густини / В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, Г. В. Барішніков, О. М. Ромейко, М. Піттельков // *Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки.* – 2012. – № 14 (227). – С. 39–59.
10. Минаева В. А. Спектры КР тетраокса[8]циркулена пара-динафтіленодифеніленотетрафурана и его тетраалкилпроизводных (DFT-расчет и эксперимент) / В. А. Минаева, Б. Ф. Минаев, Г. В. Барышников, О. Н. Ромейко, М. Питтельков // *Ж. Прикл. Спектроск.* – 2012. – Т. 79, № 5. – С. 709–720.
11. Dadvand A. Heterocirculenes as a new class of organic semiconductors / A. Dadvand, F. Cicoira, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, R. M. Osuna, F. Rosei, V. G. Nenajdenko, D. F. Perepichka // *Chem. Commun.* – 2008. – N 42. – P. 5354–5356.
12. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, N 7. – P. 5648–5652.
13. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev.* – 1988. – 37, N 2. – P. 785–789.
14. M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, J. Montgomery, J. Vreven, K. Kudin, J. Burant, J. Millam, S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, R.J. Knox, H. Hratchian, J. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P. Ayala, K. Morokuma, G. Voth, P. Salvador, J. Dannenberg, V. Zakrzewski, S. Dapprich, A. Daniels, M. Strain, O. Farkas, D. Malick, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. Foresman, J. Ortiz, Q. Cui, A. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Martin, D. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. Wong, C. Gonzalez, J. Pople, Gaussian 03, revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
15. Scott A. P. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors / A. P. Scott, L. Radom // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, N 41. – P. 16502–16513.
16. Polavarapu P. L. Ab initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra / P. L. Polavarapu // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94. – N 21. – P. 8106–8112.
17. Gorelsky S. I., SWizard program, <<http://www.sg-chem.net/>>, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2010.
18. Baryshnikov G. V. Nucleus-independent chemical shift criterion for aromaticity in  $\pi$ -extended tetraoxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow, C. B. Nielsen, R. Salcedo // *J. Mol. Model.* – *J. Mol. Model.* – 2013. – Vol. 19, N 2. – P. 847–850.
19. Radenkovic S. Comparative Study of Aromaticity in Tetraoxa[8]circulenes / S. Radenkovic, I. Gutman, P. Bultinck // *J. Phys. Chem A.* – 2012. – Vol. 116, N 37. – P. 9421–9430.
20. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts, 3rd edn. // G. Socrates. – J. Wiley & Sons, Chichester, 2001. – 347 p.
21. Goodman L. A. Benchmark vibrational potential surface: ground-state benzene / L. Goodman, A. G. Ozkabak, S. N. Thakur // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95, N 23. – P. 9044–9058.
22. Giedel E. Vibrational spectroscopic study of pyrrole and its deuterated derivatives: comparison of the quality of the applicability of the DFT/Becke3P86 and the DFT/Becke3LYP functionals / E. Giedel, F. Billes // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2000. Vol. 507, N 1–3. – P. 75–87.
23. The official web site of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Research Information Database (RIO-DB), <http://riodb.ibase.aist.go.jp/riohomee.html>.

Одержано редакцією  
Прийнято до публікації

12.11.2012  
18.01.2013

**Аннотация.** Минаева В. А., Минаев Б. Ф., Барышников Г. В., Озирна И. М., Питтельков М. ИК- и КР-спектры *N, N'*-дипропил-тетра-*трет*-бутилдиаздиоксида[8]циркулена. DFT-расчет и эксперимент. На основании полученных экспериментальных данных и расчетов методом B3LYP/6-31G(d) проведено детальное отнесение линий в ИК- и КР-спектрах недавно синтезированного *N, N'*-дипропил-тетра-*трет*-бутилдиаздиоксида[8]циркулена. Рассмотрены особенности строения исследуемого циркулена на основании данных рентгеноструктурного анализа и DFT-расчетов. Установлено, что в силу ароматичности поликонденсированной системы бензольных и фурановых циклов происходит усреднение длин связей во внешнем периметре макроцикла, в то время как во внутреннем октатетраеновом цикле наблюдается строгая алтернация длин C–C связей, указывающая на его антиароматический характер. Предсказано спонтанное нарушение симметрии в ориентации *трет*-бутильных заместителей, а также в длинах связей бензольных и фурановых колец в верхней и нижней части макроцикла, что проявилось в изменении частот и интенсивностей соответствующих колебательных мод. Найдены закономерности изменения геометрических параметров бензольных, фурановых и пиррольных циклов при образовании макроцикла по сравнению со свободными молекулами. Показано, что ИК- и КР-спектры макроцикла содержат характеристичный набор линий, частоты которых отличаются от аналогичных линий в спектрах бензола, пиррола и фурана. Результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, как по частотам линий, так и по интенсивностям.

**Ключевые слова:** азаокса[8]циркулены, ИК- и КР-спектр, теория функционала плотности, приближение B3LYP/6-31G(d), нормальное колебание.

**Summary.** Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Ozyrna I. M., Pittelkov M. IR- and Raman spectra of *N, N'*-dipropyl-tetra-*tert*-butyldiazadioxal[8]circulene. DFT calculation and experiment. On the ground of obtained experimental data and calculations by the B3LYP/6-31G(d) method the detailed assignment of all lines in IR- and Raman spectra of the recently synthesized *N, N'*-dipropyl-tetra-*tert*-butyldiazadioxal[8]circulene has been performed. Electronic structure peculiarities of the studied circulene on the ground of the X-ray analysis and DFT calculations are considered. Because of aromaticity of the polycondensed system of benzene and furan cycles an averaging of the bond lengths in the outer macrocycle perimeter occurs, while in the inner octatetraene cycle a strong alternation of the C–C bond lengths is observed, which indicates its antiaromatic character. The spontaneous symmetry bracking in the *tert*-butyl substituents orientation is predicted as well as in the bond lengths in benzene and furan rings in the upper and lower parts of the macrocycle, which leads to the changes of frequencies and intensities of the corresponding vibrational modes. Appropriateness in the changes of geometry paramenters of benzene, furan and pyrrole cycles during the macrocyle formation are found in comparison with free molecules. It is shown that the IR- and Raman spectra of the macrocyle contain the characteristic set of lines which frequencies differ from the analogous lines in benzene, furan and pyrrole spectra. The results of quantum chemical calculations are in a good agreement with experimental frequencies and intensities of vibrational modes.

**Key words:** azaoxa[8]circulenes, IR- and Raman spectrum, density functional theory, B3LYP/6-31G(d) approximation, normal mode.