

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА МИКРОВОЛНОВОГО  
СПЕКТРА ПИРАЗОЛА И ТЕНЗОРЫ  
КВАДРУПОЛЬНОЙ СВЯЗИ ЯДЕР АЗОТА

Н. М. Поздеев, Р. С. Насибуллин, Р. Г. Латыпова, В. Г. Винокуров и  
Н. Д. Коневская

Приводятся результаты исследования микроволнового спектра пиразола для двух типов молекул различного изотопного состава:  $C_3^{12}H_4N_2^{14}$ ,  $4-DC_3H_3N_2^{14}$ . Определены вращательные постоянные молекул:  $A=9618.768$ ,  $B=9412.523$ ,  $C=4755.864$  Мгц и  $A=9566.120$ ,  $B=8617.795$ ,  $C=4532.329$  Мгц соответственно; константы квадрупольной связи (в Мгц)  $\chi_{aa}=1.38$ ,  $\chi_{bb}=1.57$ ,  $\chi_{cc}=-2.95$ ,  $\chi_{ab}=-0.634$  и  $\chi_{a01}=-3.94$ ,  $\chi_{bb}=3.16$ ,  $\chi_{cc}=-0.78$ ,  $\chi_{ab}=-2.17$  для ядер азота в первом и втором положениях молекулы  $C_3^{12}H_4N_2^{14}$  соответственно.

Сверхтонкая структура микроволнового спектра пиразола обусловлена связью квадрупольных моментов ядер азота с моментом вращения всей молекулы. Константы квадрупольной связи, определяемые из сверхтонкой структуры микроволнового спектра, пропорциональны компонентам тензора градиента поля электронного облака в точках расположения квадрупольных ядер. Поэтому значения констант квадрупольной связи очень чувствительны к электронной структуре молекулы и могут служить строгим критерием адекватности того или иного приближения электронной структуры.

Выяснению электронной структуры молекулы пиразола уделял внимание ряд авторов [1-4]. Кирхгофф [4] исследовал микроволновой спектр пиразола  $C_3^{12}H_4N_2^{14}$ , но, к сожалению, в его работе не содержатся сведения о квадрупольной связи.

Мы обратили внимание, что в микроволновом спектре пиразола  $Q$ -переходы с высоким значением  $J$  имеют видимую картину сверхтонкого расщепления (рис. 1), аналогичную случаю молекулы с одним квадрупольным ядром. Это приближение было использовано для предварительного определения констант квадрупольного взаимодействия одного из ядер азота пиразола. Были получены такие результаты:  $\chi_{aa}=-4.36$ ,  $\chi_{bb}=2.62$ ,

Т а б л и ц а 1  
Постоянные квадрупольной связи пиразола (в Мгц)

постоян- ные ква- друполь- ной связи	Системы главных осей инерции				Системы главных градиентов поля				
	$C_3^{12}H_4N_2^{14}$		$4-DC_3H_3N_2^{14}$		постоян- ные ква- друполь- ные связи	данные настоя- щей работы		данные по МО ЛКАО [10]	
	1 - N	2 - N	1 - N	2 - N		1 - N	2 - N	1 - N	2 - N
$\chi_{aa}$	1.38	-3.94	0.90	-4.20	$\chi_a$	0.84	-4.55	1.883	-6.332
$\chi_{bb}$	1.57	3.16	2.05	3.42	$\chi_b$	2.11	3.77	3.045	5.026
$\chi_{cc}$	-2.95	0.78	-2.95	0.78	$\chi_c$	-2.95	0.78	-4.928	1.305
$\chi_{ab}$	0.634	2.17	-	-					



$\chi_{ec} = 1.74$  Мгц. Сопоставление этих данных со значениями констант пиридина [5] ( $\chi_{aa} = -4.88$ ,  $\chi_{bb} = 1.43$ ,  $\chi_{cc} = 3.45$  Мгц и пиррола [6] ( $\chi_{aa} = 1.45$ ,  $\chi_{bb} = 1.21$ ,  $\chi_{cc} = -2.66$  Мгц свидетельствует о том, что наблюдаемое расще-

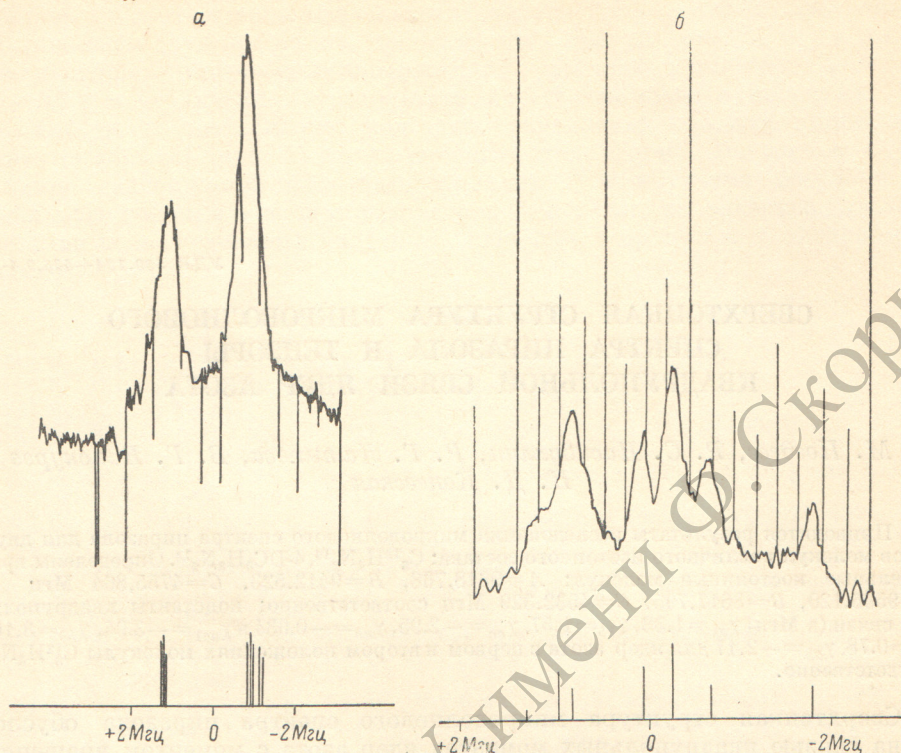


Рис. 1.

$\alpha$  — экспериментальная и рассчитанная структура перехода  $8_{71}-8_{80}$  пиразола  $C_3^1H_4N_2^{14}$ . Метки частоты следуют через 0.5 Мгц.  $\beta$  — экспериментальная и рассчитанная структура перехода  $0_{00}-1_{11}$  пиразола  $4-DC_3^1H_3N_2^{14}$ . Метки частоты следуют через 0.25 Мгц.

пление  $Q$ -переходов с высокими  $J$  обусловлено ядром азота во втором положении (рис. 2).

В качестве исходного приближения квадрупольной связи ядра азота в первом положении были использованы константы пиррола. Для уточнения констант квадрупольного взаимодействия обоих ядер азота пиразола было использовано сверхтонкое расщепление переходов  $0_{00}-1_{01}$ ,  $0_{00}-1_{11}$  (рис. 1). Сверхтонкая структура этих переходов зависит только от компонент квадрупольной связи относительно  $A$  и  $B$  осей соответственно.

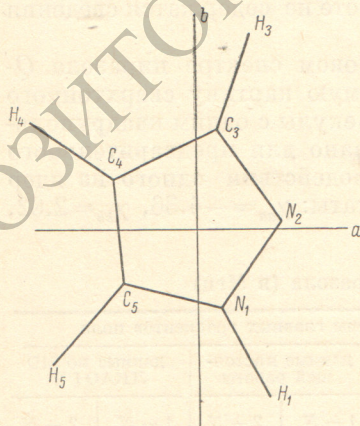


Рис. 2. Молекула пиразола  $C_3^1H_4N_2^{14}$ .

По теории Бардина и Таунса [7] был произведен расчет сверхтонкой структуры переходов  $0_{00}-1_{01}$ ,  $0_{00}-1_{11}$  с варьированием констант квадрупольного взаимодействия до достижения совпадения рассчитанной и наблюдаемой картины расщепления. Найденные таким образом константы  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$ ,  $\chi_{cc}$  приведены в табл. 1. Они были использованы затем для вычисления сверхтонкой структуры переходов с  $J \leq 3$  и для контроля  $Q$ -переходов с высоким  $J$ . Сопоставление результатов этих вычислений с наблюдаемой картиной переходов позволило определить частоты переходов гипотетической молекулы пиразола  $C_3^1H_4N_2^{14}$ , не имеющей квадрупольного взаимодействия. По этим частотам



г пири-  
=1.45,  
расще-

Т а б л и ц а 2  
Микроволновые спектры молекул пиразола  $C_3^1H_4N_2^4$  и 4-DC $C_3^1H_3N_2^4$ .  
Частоты переходов даны в Мгц

Переходы	$C_3^1H_4N_2^4$			4-DC $C_3^1H_3N_2^4$		
	эксперимен- тальная частота	невозмущен- ная частота*	вычисленная частота	эксперимен- тальная частота	невозмущен- ная частота	вычисленная частота
$0_{00}-1_{01}$	14167.10	14168.41	14168.39	13149.10	13150.13	13150.12
	14167.24			13150.37		
	14168.50			13152.20		
	14168.85					
	14170.42					
$0_{00}-1_{11}$	14372.92	14374.61	14374.63	14096.68	14098.58	14098.45
	14374.11			14097.95		
	14374.38			14098.31		
	14374.67			14098.62		
	14375.48			14099.52		
$2_{12}-2_{11}$	13968.31	13970.07	13969.98	12256.50	12256.47	12256.40
	13969.16					
	13969.70					
	13970.56					
	13971.00					
$2_{02}-2_{21}$	13971.33	14595.48	14595.41	15247.01	15248.07	15248.12
	14593.47			15248.04		
	14594.00					
	14594.55					
	14595.43					
$2_{12}-2_{21}$	14596.88	14588.78	14588.71			
	14586.84					
	14587.27					
	14587.87					
	14588.75					
$2_{02}-2_{11}$	14589.95	13976.66	13976.68	12403.57	12403.10	12403.14
	13975.10					
	13975.84					
	13976.56					
	13977.15					
$3_{22}-3_{21}$	13977.60	13664.85	13664.87			
	13978.01					
	13664.20					
$3_{12}-3_{21}$	13665.43	13698.24	13698.32			
	13697.68					
	13698.01					
$3_{22}-3_{31}$	13698.80	14902.10	14902.20			
	14901.25					
	14901.95					
$3_{12}-3_{31}$	14902.82	14935.65	14935.66			
	14903.30					
	14934.86					
	14935.50					
	14936.45					
$1_{01}-2_{02}$	14936.90			23016.26	23016.51	23016.36
				23016.77		
$1_{01}-2_{12}$				23162.75	23163.06	23163.11
				23163.60		
$1_{11}-2_{02}$				22068.19	22068.05	22068.04
				22069.19		
$1_{11}-2_{12}$				22214.72	22214.60	22214.78
Среднее квадра- тическое откло- нение		0.06			0.1	

\* Невозмущенная частота перехода соответствует гипотетической молекуле пиразола, не имеющей квадрупольных моментов ядер азота.



методом наименьших квадратов были найдены вращательные постоянные молекулы. Результаты даны в табл. 2 и 3. Как видно из табл. 2, спектр гипотетического пиразола довольно хорошо описывается приближением жесткого волчка.

При исследовании спектра дейтерированного препарата пиразола были идентифицированы переходы молекулы  $4DC_3^{12}H_3N_2^{14}$ . Для этой молекулы

Таблица 3

Вращательные постоянные  $A, B, C$  (в Мгц); параметр асимметрии  $\kappa$ ; моменты инерции  $I_A, I_B, I_C$  и дефект моментов инерции  $\Delta$  в а. е. м.  $\text{Å}^2$  молекул пиразола:  $C_3^{12}H_4N_2^{14}$  и  $4-DC_3^{12}H_3N_2^{14}$  (переводный множитель 505 531)

Параметры молекул	$C_3^{12}H_4N_2^{14}$	$4-DC_3^{12}H_3N_2^{14}$
$A$	9618.768	9566.120
$B$	9412.523	8617.795
$C$	4755.864	4532.329
$\kappa$	+0.91517611	+0.62321619
$I_A$	52.55672	52.84598
$I_B$	53.70834	58.66129
$I_C$	106.29635	111.53890
$\Delta$	0.03129	0.03163

по измеренным переходам также были найдены константы квадрупольного взаимодействия и рассчитана сверхтонкая структура ряда переходов с низкими  $J$ . Как и в предыдущем случае, по найденным частотам гипотетической молекулы методом наименьших квадратов были определены вращательные постоянные (табл. 2, 3).

Моменты инерции молекул  $C_3^{12}H_4N_2^{14}$  и  $4DC_3^{12}H_3N_2^{14}$  были использованы для определения координат атома водорода в четвертом положении методом Крейчмана [8] ( $a = -1.934 \text{Å}$ ,  $b = -1.243 \text{Å}$ ) и затем угла между соответствующими осями главных моментов инерции этих молекул. Знание этого угла и констант квадрупольного взаимодействия обеих молекул позволяет определить все компоненты тензоров квадрупольного взаимодействия [9] ядер азота (табл. 1).

В табл. 1 приведены также результаты расчета констант квадрупольного взаимодействия, выполненные методом МО ЛКАО [10]. Очевидно, что использованное в этом расчете приближение электронной структуры молекулы пиразола значительно отличается от истинной.

## Литература

- [1] H. W. Ehrlich. Acta Cryst., 13, 946, 1960.
- [2] J. Z. Tinari, E. F. Mooney. Spectrochim. Acta, 20, 1269, 1964.
- [3] V. Lorenzelli, G. Randi. Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 36, 646, 1964.
- [4] W. H. Kirchhoff. J. Am. Chem. Soc., 89, 1312, 1967.
- [5] G. O. Sorensen. J. Molec. Spectr., 22, 325, 1967.
- [6] L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kirchheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen, G. O. Sorensen. J. Molec. Structure, 3, 491, 1969.
- [7] J. Bardeen, C. H. Townes. Phys. Rev., 73, 97, 1948.
- [8] J. Kraitchman. Am. J. Phys., 21, 17, 1953.
- [9] J. E. Wollrab. Rotational Spectra and Molecular Structure. N. Y.—London, Acad. Press., 1967.
- [10] K. Kochansky, J. M. Lehn, B. Levy. Chem. Phys. Lett., 4, 2, 1969.

Поступило в Редакцию 17 июля 1970 г.

Методом  $T_1$  дифенил с анизольных ассоциаций

На решетке что в координатах групповой особенности не может «увидеть» за счет поля н... Чтобы в решетки методом ной решетки золом, комплекс скопич молекулы в некоторой степени комплекс выполнен Как комплекс может зависеть имеют показаний, в Най молекулы объяснитель