

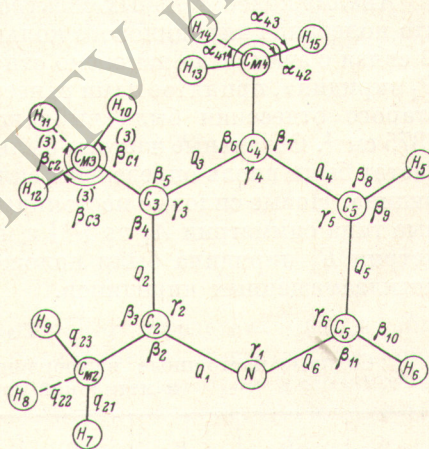
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИСТЕМЫ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ γ -ПИКОЛИНА, γ -ПИКОЛИНА- D_7 , 2,6- И 3,5-ЛУТИДИНОВ. СИММЕТРИЧНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

В. И. Березин и М. Д. Элькин

Выполнен расчет и дана интерпретация частот симметричных колебаний γ -пиколина, γ -пиколина- D_7 , 2,6- и 3,5-лутидинов. Найдена система силовых постоянных, общая для всех молекул. Результаты расчета находятся в удовлетворительном соответствии с опытными данными.

Экспериментальные исследования колебательных спектров γ -пиколина, 2,6- и 3,5-лутидинов проведены в работах [1-8]. В работе [4] был исследован также спектр γ -пиколина- D_7 . Отнесение частот колебаний указанных молекул дано в [4-8]. Теоретический расчет фундаментальных частот колебаний выполнен только для легкого и тяжелого γ -пиколинов [4]. Однако его нельзя считать удовлетворительным, так как он был выполнен в бензольном приближении.

Систематические теоретические исследования частот антисимметричных колебаний метилзамещенных пиридинов — пиколинов и лутидинов — были проведены нами в предыдущих работах [9, 10]. В данной работе эти исследования продолжены и касаются симметричных колебаний. Нами выполнен расчет и дана интерпретация частот симметричных колебаний γ -пиколина, γ -пиколина- D_7 , 2,6- и 3,5-лутидинов, выяснены особенности влияния метилзамещения на частоты кольцевых колебаний пиридина, найдена система силовых постоянных, дающая удовлетворительное согласие опытных и вычисленных частот для всех молекул.



Естественные колебательные координаты метилзамещенных пиридинов.

Геометрия молекул и координаты симметрии

При построении геометрической модели исследуемых молекул мы исходили из естественного предположения, что замещение атома водорода на метильную группу не сказывается существенным образом на геометрической структуре пиридина. Поэтому геометрические параметры пиридина [11] были полностью сохранены, а геометрические параметры метильной группы взяты из [12]. Пространственное положение метильных групп, принятое в расчете, показано на рисунке. Геометрия молекул позволяет провести классификацию колебаний по типам симметрии. Молекулы 2,6-

и 3,5-лутидинов принадлежат к группе симметрии C_{2v} , γ -пиколины — к группе C_s . Распределение симметричных колебаний по типам симметрии имеет вид C_{2v} : 15 A_1 +14 B_1 ; C_s : 24 A' .

При расчете частот колебаний мы использовали координаты приближенной симметрии. Для пиридинового остова была принята симметрия C_{2v} , для метильной группы — C_{3v} . Такой выбор координат обеспечивал переносимость силовых постоянных пиридина и метильной группы в координатах симметрии. Координаты симметрии метильной группы имеют следующий вид:

$$\beta_{0i}^A = \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta_{c1}^{(i)} + \beta_{c2}^{(i)} + \beta_{c3}^{(i)}), \quad \beta_{0i}^E = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\beta_{c3}^{(i)} - \beta_{c1}^{(i)} - \beta_{c2}^{(i)}),$$

$$q_{0i}^A = \frac{1}{\sqrt{3}}(q_{i1} + q_{i2} + q_{i3}), \quad \alpha_{0i}^E = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha_{i3} - \alpha_{i1} - \alpha_{i2}),$$

$$q_{0i}^E = \frac{1}{\sqrt{6}}(2q_{i3} - q_{i1} - q_{i2}),$$

где $i=2, 3, 4, 5, 6$ — номер метильной группы, указывающий ее положение в кольце. Для лутидинов были составлены соответствующие комбинации этих координат (суммы для типа A_1 и разности для типа B_1).

Силовое поле

При выборе силового поля мы следовали методу, апробированному на метилзамещенных бензола [13, 14], т. е. мы исходили из предположения, что силовое поле пиридинового кольца и метильной группы остается неизменным и что взаимодействие между кольцом и метильной группой передается через связь С—С и прилежащие к этой связи углы.

Анализ колебательных спектров метилзамещенных пиридинов показал, что колебание пиридинового кольца 14 лежит в области $1300 \div 1400 \text{ см}^{-1}$. В связи с этим было изменено отнесение частот колебаний типа симметрии B_1 пиридина, принятое нами ранее [15]. Вместо частоты колебаний 1224 см^{-1} старого отнесения была выбрана в качестве фундаментальной частота 1375 см^{-1} . Остальные частоты были сохранены. На основе нового отнесения частот были вновь определены силовые постоянные типа симметрии B_1 пиридина. Новые силовые постоянные приведены в табл. 1. Силовые постоянные типа симметрии A_1 из [15] и новые силовые постоянные для типа симметрии B_1 пиридина были положены в основу расчета частот колебаний метилзамещенных пиридинов.

Таблица 1

Силовые постоянные в координатах симметрии молекулы пиридина и метильной группы (в ед. 10^6 см^{-3})

$Q_3^{B_1}$	$Q_1^{B_1}$	$q_2^{B_1}$	$q_3^{B_1}$	$\gamma_2^{B_1}$	$\gamma_3^{B_1}$	$\beta_2^{B_1}$	$\beta_5^{B_1}$	$\beta_6^{B_1}$
10.044	21.156	-0.170	0.170	2.902	3.906	-0.085	0.373	0.263
—	10.144	0.170	-0.170	3.906	2.902	0.323	-0.085	-0.145
—	—	8.530	0	-0.327	0.073	0	0	0
7.020	—	—	8.630	0.073	-0.327	0	0	0
0.744	1.630	—	—	13.090	10.917	1.046	0.274	-0.161
0	-0.350	8.180	—	—	13.090	0.274	1.046	-0.063
0	0	0	0.955	—	—	1.492	-0.018	0.007
0	0	0	0.035	0.745	—	—	1.517	0.019
0	0	0	0.350	-0.350	8.030	—	—	0.748
Q_{0i}^A	β_{0i}^A	q_{0i}^A	β_{0i}^E	α_{0i}^E	q_{0i}^E	—	—	—

Замена связи С—Н связью С—С при метилзамещении учитывалась путем введения трех силовых постоянных, отличных от таковых для связи С—Н. Силовые постоянные связи С—С и угла ССС, внешнего по

отношению к кольцу, были взяты такими же, как в [14] ($K_{C-C}=7.020$, $K_{\gamma}=1.10 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$). Кроме того, мы ввели силовую постоянную взаимодействия связи C—C с прилежащим внутренним углом кольца, отличную от силовой постоянной для связи C—H. Соответствующая поправка к силовой постоянной взаимодействия связи C—H принята равной $\Delta K = -0.200 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Силовые постоянные метильной группы были взяты из этана [12]. Взаимодействием метильной группы с кольцом мы пренебрегли.

Результаты расчета и их обсуждение

Решение вековых уравнений с получением частот колебаний и нормированных коэффициентов форм колебаний производилось на ЭВМ. Вычисленные значения частот колебаний γ -пиколина, γ -пиколина-*D*₇, 2,6- и 3,5-лутидинов представлены в табл. 2. В первом столбце ее дан номер колебания в соответствии с обозначениями, принятыми в [6, 16]. Здесь M_i ($i=1, 2, 3, 4, 6$) обозначают колебания метильной группы. В третьем столбце табл. 2 указана преимущественная форма колебаний (по максимальному значению коэффициента формы колебания), полученная на основе анализа нормированных коэффициентов формы колебания. Заметим, что указанная классификация колебаний по форме носит приближенный характер, так как в большинстве случаев колебания пиридинового остова делокализованы.

На основании результатов расчета частот симметричных и антисимметричных [9, 10] колебаний нами были изменены отнесения и корреляции некоторых фундаментальных частот колебаний рассматриваемых молекул, предложенные в [4-8]. Отнесение частот представлено в табл. 2. Частоты, отнесения которых мы изменили, помечены звездочкой. Правило произведений для «легкого» и «тяжелого» γ -пиколинов с новыми отнесением частот дает следующие результаты:

$$\Pi_{\text{выч.}} = \left(\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{D}}}\right)^{19/2} \left(\frac{M_{\text{D}}}{M_{\text{H}}}\right) \left(\frac{I_{\text{Z}}^{\text{D}}}{I_{\text{Z}}^{\text{H}}}\right)^{1/2} = 0.0129,$$

$$\Pi_{\text{оп.}} = \prod_i \frac{\omega_i^{\text{D}}}{\omega_i^{\text{H}}} = 0.0135.$$

Корреляция опытных и вычисленных частот, представленная в табл. 2, позволяет проанализировать влияние метилзамещения на частоты плоских колебаний пиридина, а также проследить за характером изменения этих частот в зависимости от положения заместителя в кольце. Связанные с этим выводы сводятся к следующему.

1. При введении заместителя наблюдается резкое падение частоты кольцевого колебания 1, вызванное преимущественно утяжелением молекулы. Указанное колебание следует рассматривать как характеристическое для метилзамещенных пиридинов.

2. Частота кольцевого колебания 6a несколько снижается при замещении и лежит в интервале $500 \div 540 \text{ см}^{-1}$. Частота кольцевого колебания 6b мало меняется при монозамещении, а при дизамещении заметно снижается.

3. Кольцевые колебания 8a, 12, 19a, 3, 8b, 19b в основном мало подвержены влиянию замещения.

4. Частоты колебаний 9a и 15 изменяются незначительно при переходе от пиридина к γ -пиколину и заметно падают в 2,6- и 3,5-лутидинах.

5. Деформационные колебания 18a и 18b следует считать характеристическими для дизамещенных пиридинов.

6. Учет поправок к силовому полю пиридина при введении заместителя приводит к хорошему согласию опытных и вычисленных частот колебаний,

Таблица 2

Вычисленные и наблюдаемые значения фундаментальных частот (см^{-1}) плоских колебаний пиридина и симметричных колебаний γ -пиколина, γ -пиколина- D_7 , 2,6- и 3,5-лутидинов

Номер колебания	Тип симметрии	Преимущественная форма колебания	Пиридин		γ -Пиколин		γ -Пиколин- D_7		2,6-Лутидин		3,5-Лутидин		
			$\nu_{\text{оп.}}$	$\nu_{\text{выч.}}$	$\nu_{\text{оп.}}$	$\nu_{\text{выч.}}$	$\nu_{\text{оп.}}$	$\nu_{\text{выч.}}$	$\nu_{\text{оп.}}$	$\nu_{\text{выч.}}$	$\nu_{\text{оп.}}$	$\nu_{\text{выч.}}$	
1	} A_1 {	Q (CC), Q (CN)	991	984	801	792	735	734	718	721	717	720	
2		q (C—H)	3054	3061	3040	3058	2254	2280	3036	3055	3028	3058	
6a		γ (CNC), γ (CCC)	602	603	514	509	506	480	539	523	537	515	
8a		Q (CC), β (CCH)	1580	1581	1603	1601	1575	1581	1599	1599	1580	1595	
9a		β (CCH)	1218	1215	1212	1216	887 *	886	1094	1114	1139	1126	
12		Q (CC), γ (CNC)	1030	1025	994	1007	978	1001	996	1034	1032	1016	
13		q (C—X)	3054	3050	1220	1234	1187	1160	1264	1264	1274	1284	
18a		β (CCH)	1068	1063	1068	1035	848	839	289	280	275	277	
19a		β (CCH)	1480	1480	1495	1501	1393	1403	1411	1442	1478	1475	
20a		q (C—H)	3069	3069	3050	3065	2277	2294	3064	3069	3080	3066	
3		} B_1 {	β (NCH)	1288	1273	1220	1230	1035	1031	1280 *	1273	1232	1202
6e			γ (NCC), γ (CCC)	652	650	669	673	650	651	555	541	538	538
7e			q (C—X)	3035	3036	(3040)	3038	2245	2261	1156	1159	1169	1170
8e			Q (CC), β (CCH)	1572	1577	1566	1579	1538	1555	1580	1589	1602	1608
14			β (CCH)	1375	1378	1365	1351	1253	1241	1326	1329	1368	1380
15			β (CCH)	1145	1126	1114	1110	825	842	890	901	943 *	942
18e			β (CCH)	1081	1076	341	353	296 *	308	430	415	(440)	422
19e			β (CCH)	1434	1437	1417	1415	1302	1307	1470	1481	1424	1411
20e			q (C—H)	3090	3068	(3050)	3069	(2277)	2302	3040	3063	(3028)	3046
M_1			} B_1 {	q_{CH_3}	—	—	2924	2900	2126	2104	2921 {	2898	2924 {
M_2	q_{CH_3}	—		—	2970	2977	2216	2224	2973 {	2976	2958 {	2977	
M_3	β_{CH_3}	—		—	1378	1381	1045	1064	1374 {	1381	1386 {	1381	
M_4	α_{CH_3}	—		—	1449	1462	(1035)	1057	1455 {	1476	1458 {	1471	
M_5	β_{CH_3}	—		—	(969)	973	743	769	969 {	972	— {	962	
M_6	β_{CH_3}	—		—	—	—	—	—	— {	983	— {	978	

Примечание. В круглых скобках указаны частоты, выбранные дважды.

в особенности для колебания 13, соответствующего симметричным колебаниям связи C—C.

В заключение авторы выражают благодарность Н. К. Сидорову и М. Л. Кацу за интерес к работе.

Литература

- [1] D. P. Biddiscombe, E. A. Coulson, R. Handley, E. F. G. Herington. *J. Chem. Soc.*, **22**, 1957, 1954.
- [2] E. A. Coulson, J. D. Cox, E. F. G. Herington, E. E. Marfiu. *J. Chem. Soc.*, **30**, 1934, 1959.
- [3] C. T. Kyte, G. H. Jeffery, A. I. Vogel. *J. Chem. Soc.*, **33**, 4454, 1960.
- [4] D. A. Long, W. O. George. *Spectrochim. Acta*, **19A**, 1777, 1963.
- [5] K. C. Medhi, D. K. Mukherjee. *Spectrochim. Acta*, **21A**, 895, 1965.
- [6] J. H. S. Green, W. Kynasfon, H. W. Paisby. *Spectrochim. Acta*, **19A**, 549, 1963.
- [7] К. С. Медхи. *Опт. и спектр.*, **19**, 49, 1965.
- [8] J. H. S. Green, D. J. Harrison, W. Kynasfon, H. M. Paisley. *Spectrochim. Acta*, **26A**, 2139, 1970.
- [9] В. И. Березин, М. Д. Элькин. *Изв. вузов, физика*, 1973.
- [10] В. И. Березин, М. Д. Элькин. *Изв. вузов, физика*, 1973.
- [11] C. W. N. Sumpster. *Trans. Farad. Soc.*, **54**, 1266, 1958.
- [12] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебание молекул. т. I*, ГИТТЛ, 1949.
- [13] М. А. Ковнер. *ЖЭТФ*, **26**, 704, 1954.
- [14] М. А. Ковнер, А. М. Богомоллов. *Опт. и спектр.*, **4**, 301, 1958.
- [15] В. И. Березин. *Опт. и спектр.*, **15**, 310, 1963.
- [16] E. V. Wilson. *Phys. Rev.*, **45**, 706, 1934.

Поступило в Редакцию 5 июля 1971 г.