

РАСЧЕТ ЧАСТОТ И ФОРМ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПИРРОЛИДИНА И ND ПИРРОЛИДИНА

Гран Суан Хоань, Ю. А. Пентин и А. А. Ивлев

Пирролидин (C_4H_9N) является основой целого класса соединений, и детальное изучение его колебательного спектра необходимо для исследования производных и более сложных бициклических пирролизидиновых соединений. Путем сравнения энтропии пирролидина, определенной калориметрически в идеальном газовом состоянии, с величиной, вычисленной статистически, авторы [1, 2] приходят к выводу, что молекула этого соединения имеет неопределенную складчатую структуру [3-6], в которой, так же как в диклопентане [4], происходит «псевдотворшение», заключающееся в том, что каждый атом скелета кольца (все скелетные атомы равноправны) поочередно выходит из плоскости пятиугольника, создавая волнообразное движение. Идентифицировать индивидуальные конформации, по-видимому, невозможно, так как они энергетически мало различимы. Мы считаем, что неплоская модель пирролидина больше соответствует реальной форме молекулы, и нами проведен расчет колебаний для такой «сложенной» формы, у которой из плоскости выведен атом азота.

Методика расчета

Была принята конформация пирролидина, представленная на рисунке. Для удобства обозначения введенных естественных координат и силовых постоянных, а также в связи с требованиями представления исходных данных по программе

расчета [7] на ЭВМ все атомы и связи пронумерованы и молекула помещена в декартову систему координат с началом в атоме IX. Используемые геометрические параметры имеют следующие значения. Межатомные расстояния — $r_{C-C}=1.539 \text{ \AA}$, $r_{C-H}=1.095 \text{ \AA}$ — перенесены из циклопентана [8], $r_{C-N}=1.46 \text{ \AA}$, $r_{N-H}=1.01 \text{ \AA}$ взяты как в диметиламине по электрографическим данным [9]. Валентные углы¹ взяты из табл. 1 [10] для циклопентана: $\gamma_1 (N-C-C)=$

$\gamma_{7,10}=\gamma_{1,12}=102^\circ 24'$, $\gamma_{II} (C-C-C)=\gamma_{4,7}=\gamma_{1,4}=105^\circ 26'$, $\alpha (H-C-H)=109^\circ 28'$. Угол $\gamma_{III} (C-N-C)=\gamma_{10,12}=108^\circ 17'$ был вычислен из принятых значений длин связей и других углов. Углы $\beta (H-C-N)$ и $(H-C-C)$

¹ Подстрочные индексы в обозначениях углов указывают номера связей, участвующих в их образовании.

определены решением тригонометрических уравнений, связывающих углы в неправильном тетраэдре (см. например, Приложение в [5]), в предположении, что $\beta_{1,8} = \beta_{7,9} = \beta_{3,10} = \beta_{9,10} = 111^\circ 13'$ (аналогично при атоме XII) и $\beta_{11} = \beta_{5,7} = \beta_{5,4} = \beta_{6,7} = \beta_{6,4} = 110^\circ 26'$ (аналогично при атоме IX). Угол β_{111} (H—N—C) = $\beta_{10,11} = \beta_{12,11} = 112^\circ$. Тогда двугранный угол между плоскостью C—N—C и плоскостью, образованной четырьмя атомами углерода, равен 141° , а выход атома из этой плоскости составляет 0.55 \AA , т. е. того же порядка, как предложено в [6]. Расчет проводился как для экваториального, так и для аксиального положения атома H(D) при азоте (см. рисунок). Молекула с указанной конфигурацией относится к точечной группе симметрии C_s . Были введены 41 естественная координата изменений межатомных расстояний и валентных углов. Координаты кручения вокруг связей C—C и C—N не вводились, так как колебания, описываемые этими координатами, можно учесть по изменениям соответствующих валентных углов. Неприводимое представление точечной группы симметрии имеет следующий вид:

$$\Gamma = 19A' + 17A''.$$

В соответствии с ним вековое уравнение распадается на два уравнения 19-го и 17-го порядков. Расчет проводился по методике [11, 12] и программе [7]. Исключение зависимых координат предусмотрено программой [7]. В основу силового поля в нулевом приближении были положены силовые постоянные, взятые из насыщенных парафиновых углеводородов [13] и метиламина [11]. Выбор такого поля и представленной выше геометрической модели продиктован тем, что проведенный ранее колебательный расчет неплоской молекулы циклопентана [14] с использованием силового поля нормальных парафинов [15] и геометрической модели из [8] дал удовлетворительное согласие наблюдаемого и рассчитанного спектров. Силовое поле уточнялось с помощью видоизмененного метода наименьших квадратов [16, 17] и использованием экспериментальных данных [2, 18].

Обсуждение результатов

Трудность интерпретации спектра пирролидина (как и циклопентана) связана с различающимися экспериментальными данными разных авторов, особенно в низкочастотной области спектра, где лежат частоты, вызванные деформационными колебаниями и псевдowращением кольца. Полосы в низкочастотной области обычно широки и диффузны. Мы опираемся в основном на свои экспериментальные данные, полученные на приборах Кодерг РН-0 и UR-10, а также на данные работ [2, 18]. Рассчитанные и экспериментальные значения частот представлены в таблице. При их сравнении видно, что, за исключением частоты 172 см^{-1} , совпадение удовлетворительно. Указанная частота, по нашему мнению, связана с псевдowращением, которое нельзя было достаточно корректно учесть при расчете. Уместно отметить, что при колебательном расчете неплоской молекулы циклопентана [14] наблюдается такое же большое отличие этой вычисленной частоты от экспериментального значения. Кроме того, эта полоса в спектре КР является очень слабой и широкой. Из результатов расчета видно также, что частоты для экваториального и аксиального положений атома H(D) при атоме азота различаются незначительно. Вполне возможно, что пирролидин и ND-пирролидин существуют в виде смеси экваториальной и аксиальной форм, что согласуется с мнением авторов [2]. Действительно, наблюдаемые в спектре частоты скелетных колебаний кольца, деформационных колебаний H—C—C и H—C—N могут быть отнесены одновременно к различным конформациям. Например, вычисленные для экваториальной и аксиальной (по положению N—H) конформаций частоты 965 и 995 см^{-1} соответствуют наблюдаемой в спектре полосе с максимумом при 980 см^{-1} . Аналогично обстоит

№ частоты	Условное отнесение	Тип симметрии	Рассчитанные частоты, см ⁻¹				Экспериментальные данные, см ⁻¹													
			пирролидин		ND-пирролидин		пирролидин									ND-пирролидин				
			экваториальный Н	аксальный Н	экваториальный D	аксальный D	СКР			ИКС						жидкость	ИКС			
							жидкость			жидкость			газ		кристалл		жидкость	газ	жидкость	
			данная работа	[²]	[¹⁸]	данная работа	[²]	[¹⁸]	данная работа	[²]	данная работа	[²]	данная работа	[²]						
1	} «Псевдповращение» {	A''	60	60	60	60	305	300	219									290		
2		A'	172	166	164	153														
3	Деформационные колебания скелета	A''	551	550	551	550	585	590	593	577	576	553	550					560	560	550
4		A'	555	585	492	521														
5	r (CH ₂)	A''	625	621	625	614	620			612	582	582								
6	Деформационное скелетное	A'	633	610	618	598														
7	δCHN (D), r (CH ₂)	A'	749	755	675	695				806	827	790	792	795					715	720
8	r (CH ₂), δ CNH(D)	A'	810	813	797	799														
9	ν C—C	A'	875	870	871	869	898				877	850	848	842	845				848	850
10	r (CH ₂)	A''	879	878	845	869														
11	ν C—C	A''	917	928	882	918	906	902	920	902	917	909	894	901	909	904				
12	ν C—N, скелетное	A'	965	995	960	976	981	980	975	987	980	977	980	980	932	949				
13		w (CH ₂)	A'	1028	1028	1028	1026	1032	1025	1025	995	1015	1023	1023	1025	1022				
14	t (CH ₂)	A'''	1038	1043	1059	1048	1055		1055		1040		1043							
15	t (CH ₂), ν C—C	A'	1104	1092	1099	1090	1091	1082	1083	1082	1080	1080	1100	1096	1080	1077	1091	1076		
16	t (CH ₂)	A''	1119	1115	1120	1124	1118	1108	1108	1112	1109	1105			1112				1101	1136

дело и с другими частотами. При расчете принята модель, когда из плоскости выведен атом азота, но с таким же успехом из плоскости может выходить любой углеродный атом кольца. Так как в жидкости существуют водородные связи, приводящие к смещению некоторых частот, в частности валентного колебания N—H, то расчет выполнен для мономера, и, например, уточнение K_{11} велось по частоте спектра пирролидина в паре 3367 см^{-1} , как и для некоторых других силовых постоянных. Формы колебаний молекулы пирролидина очень сложны, поэтому представленное нами отнесение частот в таблице можно рассматривать как очень условное. Это отнесение не всегда совпадает с отнесением в работе [2]. Например, частоту 1404 см^{-1} мы относим к $\delta(\text{CH}_2)$, а не как в [2] — к $\delta(\text{N—H})$. Подтверждается отнесение экспериментальной частоты 792 см^{-1} к деформационному колебанию N—H. Необходимо отметить, что происходит смещение этого колебания с $r(\text{CH}_2)$. При замещении H на D частота деформационного колебания N—D становится равной 715 см^{-1} (рассчитанные значения 675 и 692 см^{-1}).

Силовые постоянные,² использованные в расчете пирролидина, следующие: $K_{11}=10.60$, $K_8=7.82$, $K_5=K_6=7.63$, $K_9=7.87$, $K_{10}=8.84$, $K_7=6.69$, $K_4=6.98$, $K_8^9=0.65$, $K_8^3=0.64$, $K_8^7=K_{10}^{11}=0.87$, $K_8^{10}=0.79$, $K_7^9=0.75$, $K_9^{10}=0.77$, $K_7^5=K_6^7=0.84$, $K_4^5=K_6^4=0.86$, $K_{10}^{12}=1.34$, $K_{10}^7=1.21$, $K_4^7=1.12$, $A_1=A_{10,12}^{10,12}=0.5$, $A_{II}=A_{10,10}^{8,10}=A_{10,10}^{9,10}=0.38$, $A_k^i \neq A_i \neq A_{II} \neq A_{III} \neq A_{IV}$, $A_k^i \neq 0.43$, $H_4^7=0.05$, $H_{10}^{12}=H_7^{10}=0.07$, $a_1=a_{8,10}^{8,10}=a_{9,9}^{10,9}=0.35$, $a_k^j=0.30$, $l_1=l_{8,9}^{8,10}=l_{11,10}^{9,10}=-0.04$, $l_{II}=l_{8,7}^{9,7}=l_{8,7}^{10,7}=l_{10,8}^{8,9}=0.035$, $l_{7,9}^{9,10}=l_{7,9}^{10,9}=-0.035$, $l_k^j \neq l_i \neq l_{II}$, $l_k^j \neq -0.03$, $m=0.12$, $n=-0.006$.

Литература

- [1] D. L. Hildebrandt, G. C. Sinke, R. A. McDonald, W. R. Kramer, R. D. Stull. J. Chem. Phys., 31, 650, 1959.
- [2] J. C. Evans, J. C. Wahr. J. Chem. Phys., 31, 655, 1959.
- [3] J. G. Aston, S. C. Schumann, H. L. Fink, P. M. Doty. J. Am. Chem. Soc., 63, 2029, 1941.
- [4] J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer. J. Am. Chem. Soc., 69, 2483, 1947.
- [5] C. G. LeFevre, R. J. W. LeFevre. J. Chem. Soc., 3549, 1959.
- [6] K. S. Pitzer, W. E. Donath. J. Am. Chem. Soc., 81, 3213, 1959.
- [7] В. А. Дементьев, О. И. Кондратьев, Л. А. Грибов, Л. И. Кашкан. Изв. ТСХА, вып. 2, 203, 1970.
- [8] A. Almennigen, O. Bastiansen, P. N. Skanke. Acta Chim. Scandin. № 15, 771, 1961.
- [9] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул, стр. 455. Изд. «Наука», М., 1970.
- [10] J. V. Hendrickson. J. Am. Chem. Soc., 83, 4537, 1961.
- [11] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. 1. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [12] Л. А. Грибов. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул, ЛГУ, 1965.
- [13] Р. И. Подловченко, М. М. Сущинский. Опт. и спектр., 2, 49, 1957.
- [14] F. H. Kruse, D. W. Scott. J. Mol. Spectr., 20, 276, 1966.
- [15] J. H. Schachtschneider, R. G. Snyder. Spectrochim. Acta, 19, 117, 1963.
- [16] В. А. Дементьев, Л. А. Грибов. Изв. ТСХА, вып. 2, 220, 1971.
- [17] В. А. Дементьев, Л. А. Грибов. Ж. прикл. спектр., 14, 889, 1971.
- [18] H. V. Tschamler, H. Voeter. Monatshefte für Chemie, 33, 302, 1952.

Поступило в Редакцию 20 октября 1972 г.