

УДК 535.33

РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ФУРОХИНОЛИНА И ДИКТАМНИНА

Э. Л. КРИСТАЛЛОВИЧ, М. Р. ЯГУДАЕВ, О. В. НОВОСЕЛОВА

(Кафедра физики)

Метод ИК-спектроскопии, как известно, может успешно применяться для оценки внутримолекулярных взаимодействий в органических соединениях, так как частоты и интенсивности полос поглощения чувствительны к электронным преобразованиям молекул. Однако не следует забывать, что сдвиг частот и изменение интенсивностей полос поглощения могут быть вызваны не только нарушением электронной структуры молекулы, но и кинематическими факторами.

Правильно оценить аномалии частот и интенсивностей можно только на основе теоретического анализа колебательных спектров.

С целью выяснения причины изменения интегральной интенсивности ($A \cdot 10^{-4} \text{л} \times \text{Моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) скелетных колебаний

$\nu(\text{C}=\text{C})$ связей при замещении фурухинолинового ядра [6] в данной работе был проведен фрагментарный расчет колебательных спектров фурухинолина и диктамнина.

Расчеты частот и форм колебаний молекул выполнялись в системе естественных координат, в обобщенном валентносиловом поле [1, 2] с помощью комплекса программ, разработанных на ЭВМ ЕС-1033 [4].

В приводимых вычислениях все частоты даны в обратных сантиметрах (см^{-1}), а значения силовых постоянных — в единицах $K_i \cdot 10^6 \cdot \text{см}^{-2}$.

Для расчета силового поля фурухинолина в качестве нулевого приближения использовали силовые поля хинолина и фурана.

Хинолин. Молекула хинолина (рис. 1)

Расчетные и экспериментальные частоты нормальных колебаний хинолина и фурана

Тип симметрии	$\nu, \text{см}^{-1}$		Форма колебания
	эксперимент	расчет	
Хинолин			
A'	3056	3042	ν (CH) (хинол. ядра)
»	3086	3045	ν (CH)
»	3036	3039	То же
»	3014	3010	» »
»	3004	3007	» »
»	2979	2985	» »
»	1619	1615	ν (C=C), δ (CH)
»	1593	1590	ν (C=C), δ (хинол. ядра), δ (CH)
»	1571	1580	ν (C=C), δ (CH), δ (хинол. ядра)
»	1500	1494	ν (CH), δ (C=C), δ (хинол. ядра)
»	1469	1426	δ (CH)
»	1431	1413	То же
»	1392	1395	δ (CH), ν (C=C)
»	1371	1355	То же
»	1314	1345	» »
»	1256	1259	δ (CH), δ (хинол. ядра)
»	1216	1227	δ (CH), ν (C=C)
»	1192	1171	δ (CH)
»	1140	1158	То же
»	1118	1150	» »
»	1095	1108	δ (хинол. ядра), δ (CH)
»	1031	1031	δ (CH), δ (хинол. ядра), ν (C=C)
»	1014	1014	δ (CH), ν (C=C)
»	953	921	δ (хинол. ядра)
»	810	875	То же
»	760	770	δ (хинол. ядра), ν (C=C)
»	611	621	δ (хинол. ядра)
»	521	489	То же
»	505	477	» »
»	377	343	» »
Фуран			
A ₁	3164	3166	ν (CH) (фуран. цикла)
»	3124	3123	ν (CH) (фуран. цикла)
»	1490	1514	ν (C=C), δ (CH) (фур. цикла)
»	1383	1379	δ (CH), ν (C=C), δ (фур. цикла)
»	1151	1096	δ (CH), ν (C=C)
»	1098	1031	δ (CH), δ (фур. цикла)
»	995	880	То же
»	872	745	» »
B ₁	3167	3166	ν (CH) (фур. цикла)
»	3124	3123	То же
»	1585	1555	ν (C=C), δ (фур. цикла), δ (CH)
»	1268	1283	δ (CH), δ (фур. цикла)
»	1181	1144	То же
»	1067	981	» »
»	864	843	» »

Примечание. Экспериментальный ИК-спектр хинолина был снят авторами в растворе CCl_4 , а фурана — взят из работы [9].

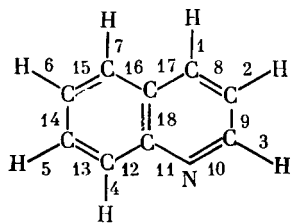


Рис. 1. Молекула хинолина.

была получена на основе метода фрагментарного расчета [4]. В качестве исходных силовых постоянных были взяты данные молекул нафталина [5] с последующим замещением атома С на N и отбрасыванием q (C—H) колебательной координаты. Результаты вычислений представлены в табл. I.

Удовлетворительное соответствие вычисленных и экспериментальных частот свидетельствует о том, что геометрия и электронное строение молекулы хинолина мало

Экспериментальные и расчетные частоты молекулы фурухинолина (тип симметрии A')

$\nu_1, \text{см}^{-1}$		Форма колебания
эксперимент	расчет	
3135	3163	ν (CH) (фур. цикла)
3125	3123	То же
3065	3045	ν (CH) (хинол. ядра)
3055	3037	То же
3055	3039	» »
3000	3007	ν (CH)
3000	2985	То же
1625	1654	ν (C=C) (фурухинолин. сист.), δ (CH)
1615	1633	То же
1590	1606	» »
1540	1542	ν (C=C), δ (CH), δ (фурухинолин. сист.)
1500	1472	δ (CH), δ (фурухин. сист.), ν (C=C)
1420	1457	То же
1405	1410	δ (CH), ν (C=C), δ (фурухинолин. сист.)
1390	1399	То же
1360	1355	δ (CH), ν (C=C)
1330	1340	То же
1310	1295	δ (CH), ν (C=C), δ (фурухинолин. сист.)
1270	1264	δ (CH)
1245	1241	δ (CH), δ (фурухинолин. сист.), ν (C=C)
1190	1219	δ (CH), ν (C=C)
1160	1181	δ (CH), δ (фурухинолин. сист.)
1140	1154	δ (CH)
1135	1108	δ (CH), δ (фурухинолин. сист.)
1090	1085	δ (фурухинолин. сист.), δ (CH)
1020	1015	δ (фурухинолин. сист.), ν (C=C)
950	959	δ (CH), δ (фурухинолин. сист.)
905	908	δ (фурухинолин. сист.), δ (CH)
860	858	δ (CH), δ (фурухинолин. сист.)
790	798	δ (CH), δ (фуран. цикла)
725	719	δ (фурухинолин. сист.)
615	677	δ (фурухинолин. сист.), δ (CH)
575	608	То же
560	563	δ (фурухинолин. сист.)
	382	
	356	
	253	

Примечание. Экспериментальные частоты получены снятием ИК-спектра фурухинолина в пластинках KBr и в растворах CCl_4 и CHCl_3 .

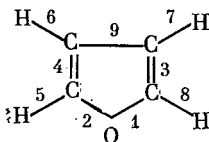


Рис. 2. Молекула фурухинолина.

отличаются от таковых молекулы нафталина.

Фуран. Модель симметрии C_{2v} (рис. 2) имеет нормальные колебания следующих типов:

$$\Gamma = 8A_1 + 7B_1 + 3A_2 + 3B_2.$$

В вычислениях использовались геометрические параметры, заимствованные из работы [7], кроме длины связи 4 ($l = 1,41 \text{ \AA}$), равной длине связи 7 в хинолине (рис. 1). Экспериментальные и расчетные частоты, формы колебаний приводятся в табл. 1.

Силловые постоянные были получены из решения обратной спектральной задачи:

$$K_1 = 10,977; \quad K_8 = 12,450; \quad K_9 = 9,783$$

$$K_{13} = 1,100; \quad K_{37} = 0,290; \quad K_{39} = 1,317;$$

$$H_1^2 = 1,180; \quad H_1^4 = 0,319; \quad H_3^4 = -0,217;$$

$$H_3^9 = 0,670; \quad A_1^{38} = 0,090; \quad A_3^{12} = -0,810;$$

$$A_3^{13} = 0,200; \quad A_3^{18} = 0,030; \quad A_3^{79} = -0,490;$$

$$A_9^{37} = 0,180; \quad l_{12}^{13} = 0,660; \quad l_{12}^{18} = 0,160;$$

$$l_{18}^{38} = 0,080; \quad l_{39}^{49} = -0,300; \quad l_{69}^{79} = -0,100.$$

Остальные значения силловых постоянных, как у фуруфура [9].

Фурухинолин. Проведенные вычисления частот и форм колебаний хинолина (рис. 1) и фурана (рис. 2) позволили провести фрагментарный расчет молекулы фурухинолина (рис. 3). В табл. 2 приводятся результаты расчета и отнесение нормальных колебаний.

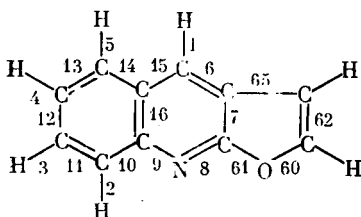


Рис. 3. Молекула фурухинолина.

Силловые постоянные молекулы фурухинолина корректировались в месте «сшивки» молекул фурана и хинолина:

$$K_1 = 10.230; H_6^{65} = 1,900; H_8^{61} = 1,500;$$

$$l_{67}^{765} = 1,500; l_{78}^{61} = 0,200.$$

Остальные значения силовых постоянных такие же, как у молекул фурана и хинолина.

Анализ данных табл. 2 показывает, что

характеристичность полос поглощения ν 3163 см^{-1} , 3125 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями (СН) связей фуранового цикла, а также частот ν 3965 см^{-1} , 3055 см^{-1} , вызванных валентными колебаниями (СН) связей хинолинового ядра, является бесспорной.

Полосы поглощения с ν 1625 см^{-1} , 1615 см^{-1} , 1590 см^{-1} , 1540 см^{-1} интерпретируются как валентные колебания (С=С) связей фурухинолиновой системы со значительным вкладом в форму деформационных колебаний ($\angle \text{C}=\text{C}-\text{C}$, $\angle \text{C}-\text{C}-\text{C}$) и δ (СН) связей ($\angle \text{C}=\text{C}-\text{H}$).

Следует отметить, что подобным образом интерпретируются указанные частоты в молекулах хинолина и фурана.

В диапазоне частот $\nu=1108\div 1457$ см^{-1} полоса поглощения около $\nu=1140$ см^{-1} связывается с δ (СН) колебаниями хинолиновой системы. Остальные частоты в данном интервале можно отнести к δ (СН) колебаниям, значительное влияние оказывают деформационные и ν (С=С) колебания фуру-

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные частоты молекул диктамнина. Плоские колебания

$\nu_1, \text{см}^{-1}$		Форма колебания
эксперимент	расчет	
3150	3163	ν (СН) (фуран. цикла)
3120	3123	То же
3070	3045	ν (СН) (фурухинолин. сист.)
3030	3039	То же
3005	3007	» »
2960	2993	ν (СН ₃)
—	2991	То же
2850	2829	» »
1625	1653	ν (С=С), δ (фурухинолин. сист.), δ (СН)
1612	1631	То же
1585	1585	» »
1550	1538	» »
1510	1487	δ (СН ₃), ν (С=С), ν (С—О), δ (фурухинолин. сист.)
1460	1458	δ (СН ₃), δ (СН)
	1462	
1450	1451	δ (СН ₃)
1420	1448	То же
1410	1411	δ (СН), δ (СН ₃)
1390	1397	δ (СН) (хинолинов. сист.)
1370	1372	δ (СН), ν (С=С), δ (СН ₃)
1345	1349	δ (СН), ν (С=С)
1299	1331	δ (СН), δ (СН ₃), ν (С=С)
1265	1258	δ (СН), δ (фурухинолин. сист.), ν (С=С)
1240	1243	δ (СН) (хинолинов. сист.)
1210	1222	δ (СН ₃)
1180	1191	δ (СН) (фур. цикла), δ (СН ₃)
1150	1156	(СН) (хинолинов. сист.), (СН ₃)
—	1154	То же
1125	1154	δ (СН ₃), δ (СН) (фурухинолин. сист.)
1090	1102	δ (СН) (фурухинолин. сист.)
1050	1086	δ (СН) (фуран. цикла)
1030	1020	δ (СН), δ (С—С) (фурухинолин. сист.)
985	1007	δ (СН ₃), δ (СН), δ (фурухинолин. сист.)
940	970	δ (СН) (фуран. цикла)
890	901	δ (СН), δ (фуран. цикла)
800	873	δ (СН), δ (СН ₃)
790	776	δ (СН) (фуран. цикла)

Примечание. Экспериментальный ИК-спектр диктамнина был получен авторами в растворе CHCl_3 , CCl_4 и в пластинках КВг.

хинолиновой системы. В нормальные колебания, соответствующие частотам в области $\nu=608\div 1085\text{ см}^{-1}$, примерно одинаковые вклады вносят деформационные колебания фурухинолинового цикла и $\delta(\text{CH})$ связи хинолиновой системы.

Данные по силовому полю фурухинолина (рис. 3) показывают, что недиагональные силовые постоянные достаточно велики

($H_9^{10} = 1,910$; $H_8^{61} = 1,900$; $H_6^{65} = 1500$).

Это свидетельствует о значительном сопряжении связей фурухинолиновой системы, т. е. о ее ароматическом характере.

Диктаминин. Представляло интерес выяснить, как изменяется характер колебаний молекул диктамина (рис. 4) по сравне-

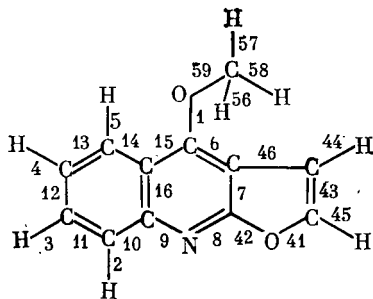


Рис. 4. Молекула диктамина.

нию с незамещенной молекулой фурухинолина. Для проведения необходимых расчетов использовалось силовое поле молекул фурухинолина и диметилового эфира (рис. 5), частоты и формы колебания кото-

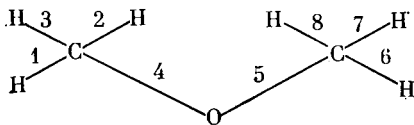


Рис. 5. Молекула диметилового эфира.

рого были рассчитаны в работе [8]. Результаты вычислений представлены в табл. 3.

Коррекции силового поля диктамина (рис. 4) производились в месте «сшивки» молекул фурухинолина и диметилового эфира:

$K_1 = 11,730$; $H_1^6 = 1,700$.

Остальные силовые постоянные такие же, как у молекул фурухинолина и диметилового эфира.

Расчет нормальных колебаний молекулы диктамина (табл. 3) показывает, что частоты в области $\nu=2800\div 3200\text{ см}^{-1}$ характеристичны.

Большинство полос поглощения в интервале частот $\nu=900\div 1450\text{ см}^{-1}$ представляет смешанные колебания $\delta(\text{CH}_3)$ и $\delta(\text{CH})$ групп атомов. Тем не менее ряд частот с $\nu 1210\text{ см}^{-1}$, 1451 см^{-1} , 1420 см^{-1} можно отнести к $\delta(\text{CH}_3)$ колебаниям. Достаточно локализовано колебание с частотой $\nu=790\text{ см}^{-1}$, которое можно интерпретировать как $\delta(\text{CH})$ фуранового цикла.

Формы колебаний с частотами $\nu 1540\text{ см}^{-1}$, 1585 см^{-1} , 1615 см^{-1} , 1625 см^{-1} при переходе от молекулы фурухинолина к молекуле диктамина не претерпевают существенных изменений. Исключением является частота $\nu=1500\text{ см}^{-1}$, в форму колебания которой вносят значительные вклады валентные колебания (C—O) связи и деформационные колебания (CH₃) группы метоксильного заместителя.

Значение силовой постоянной (C—O) связи метоксильного заместителя ($K_1=11,730$) молекул диктамина близко значению силовой постоянной (C=C) связей ($K_6=11,530$). Большое значение недиагональной постоянной ($H_1^6=1,700$) свидетельствует о взаимодействии неподеленной пары электронов кислорода эфирной связи C—O—R фрагмента с π -электронами фурухинолиновой системы.

Таким образом, полученные расчеты позволяют провести тщательную интерпретацию и оценить вклад каждой естественной координаты в нормальные колебания молекул фурухинолина и диктамина.

Силовые поля указанных соединений находятся в соответствии с представлениями о высокой степени делокализации электронов фурухинолиновой системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильсон Е., Дешнус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ, 1960. — 2. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. — 3. Грибов Л. А. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Л.: ЛГУ, 1965. — 4. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. — 5. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Новосибирск: Сиб. отд. АН СССР, 1982, вып. 2. — 6. Кристаллович Э. Л., Ягудаев М. Р., Бессонова И. А., Юнусов С. Ю. Интегральные

- интенсивности полос поглощения скелетных колебаний гетероароматического кольца в ИК-спектрах фурухинолиновых алкалоидов. — Химия природных соединений, 1976, т. 2, с. 223—226. — 7. Свердлов Л. М., Ковнер М. Н., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. — 8. Тодоровский А. Т., Дементьев В. А., Зубкова О. Б. Фрагментарный расчет колебательных спектров простых эфиров. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 179—186. — 9. Шейнкер В. Н., Меринова Е. Г., Осипов О. А. Расчет колебательных спектров поворотных изомеров фурфурола. — Журн. общей химии, 1976, т. 46, с. 660—665.

Статья поступила 1 июня 1983 г.