

УДК 535.33

РАСЧЕТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ ПИРИДИНА

В. И. БАРАНОВ, Г. Н. ТЕН
(Кафедра физики)

Полный прямой расчет и интерпретация электронно-колебательных спектров многоатомных молекул с помощью методики [4] требуют полной информации о частотах и формах колебаний молекул в комбинирующих электронных состояниях. В связи с этим при расчете электронно-колебательных спектров азотсодержащих соединений, в частности пиридина, пиримидина и пиазина, возникла необходимость в вычислении частот и форм колебаний рассматриваемых молекул в основном электронном состоянии. В настоящей работе приводятся результаты расчета колебаний молекулы пиридина.

Колебательным спектрам пиридина и его дейтерозамещенных посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ [2, 9—13]. Однако задачу расчета колебаний нельзя считать окончательно решенной, поскольку, с одной стороны, существуют разногласия в детальной интерпретации спектров, например отнесение колебаний частот разными авторами различно. С другой стороны, для параметров пиридина [2, 9—13] характерна плохая переносимость, так как они получены либо с использованием

систем независимых естественных координат, либо в приближении Юри—Бредли, поэтому соответствующие силовые постоянные не имеют физического смысла.

Методика расчета

Вычисления проводились на ЕС ЭВМ с помощью программ [6]. Нами была выбрана модель молекулы с длинами связей $q_1 = 1,378 \text{ \AA}$, $q_2 = 1,397 \text{ \AA}$, $q_5 = 1,355 \text{ \AA}$, $q_7 = 1,092 \text{ \AA}$, $q_8 = 1,080 \text{ \AA}$, $q_9 = 1,080 \text{ \AA}$ и валентными углами $\alpha_{5,6} = 114^\circ 46'$, $\alpha_{1,6} = 125^\circ 04'$, $\alpha_{1,2} = 118^\circ 23'$, $\alpha_{2,3} = 118^\circ 20'$, $\beta_{6,7} = 114^\circ 18'$, $\beta_{1,7} = 120^\circ 38'$, $\beta_{1,8} = 120^\circ 30'$, $\beta_{8,2} = 121^\circ 07'$, $\beta_{2,9} = 120^\circ 50'$. При расчетах использовали систему зависимых естественных координат, которая включает изменения длин связей, валентных углов и неплоские естественные координаты [6].

В качестве нулевого приближения матрицы силовых постоянных выбрано силовое поле бензола [5]. При этом силовые постоянные связей уточняли с помощью корреляций между длиной, силовой постоянной и

Частоты и формы колебаний молекулы пиридина и его дейтерозамещенных
(в числителе — экспериментальные, в знаменателе — теоретические, см⁻¹)

Номер колебания по Вильсону	d_s	Форма колебаний	4— d_1	2, 6— d_2	3, 5— d_3	2, 4, 6— d_4	3, 4, 5— d_5	2, 3, 5, 6— d_6	d_s
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A_1 — тип симметрии									
8а	$\frac{1581}{1600}$	β (NCH, Q (CC))	$\frac{1574}{1600}$	$\frac{1577}{1580}$	$\frac{1573}{1593}$	$\frac{1560}{1577}$	$\frac{1569}{1591}$	$\frac{1558}{1575}$	$\frac{1550}{1572}$
19а	$\frac{1483}{1484}$	β (CCH)	$\frac{1475}{1477}$	$\frac{1414}{1426}$	$\frac{1434}{1439}$	$\frac{1408}{1420}$	$\frac{1426}{1433}$	$\frac{1347}{1341}$	$\frac{1339}{1333}$
9а	$\frac{1217}{1211}$	β (NCH), β (CCH)	$\frac{1214}{1212}$	$\frac{1089}{1092}$	$\frac{1174}{1135}$	$\frac{1083}{1085}$	$\frac{1169}{1131}$	$\frac{896}{886}$	$\frac{888}{884}$
18а	$\frac{1069}{1062}$	β (CCH)	$\frac{1067}{1052}$	$\frac{891}{879}$	$\frac{827}{816}$	$\frac{884}{876}$	$\frac{826}{815}$	$\frac{824}{814}$	$\frac{824}{813}$
12	$\frac{1030}{1012}$	γ (CCN), β (CCH)	$\frac{1010}{1012}$	$\frac{1019}{1025}$	$\frac{1033}{1028}$	$\frac{1012}{1024}$	$\frac{1017}{1017}$	$\frac{1019}{1020}$	$\frac{1009}{1012}$
1	$\frac{991}{972}$	Q (CC), Q (CN)	$\frac{989}{960}$	$\frac{985}{952}$	$\frac{965}{955}$	$\frac{982}{938}$	$\frac{964}{946}$	$\frac{963}{942}$	$\frac{963}{932}$
6а	$\frac{603}{600}$	γ (CCC), γ (CNC)	$\frac{596}{596}$	$\frac{595}{595}$	$\frac{595}{596}$	$\frac{590}{591}$	$\frac{588}{591}$	$\frac{588}{591}$	$\frac{581}{587}$
13	$\frac{3057}{3047}$	q (C—H)	$\frac{3050}{3034}$	$\frac{3063}{3046}$	$\frac{3044}{3050}$	$\frac{3059}{3066}$	$\frac{3038}{3039}$	$\frac{2254}{2255}$	$\frac{2252}{2255}$
2	$\frac{3057}{3034}$	q (C—H)	$\frac{2286}{2279}$	$\frac{3063}{3069}$	$\frac{3044}{3038}$	$\frac{2257}{2259}$	$\frac{2296}{2309}$	$\frac{2288}{2312}$	$\frac{2271}{2275}$
20а	$\frac{3057}{3074}$	q (C—H)	$\frac{3050}{3071}$	$\frac{2257}{2261}$	$\frac{2294}{2305}$	$\frac{2276}{2281}$	$\frac{2273}{2275}$	$\frac{3042}{3049}$	$\frac{2294}{2316}$
B_1									
8в	$\frac{1574}{1566}$	β (CCH)	$\frac{1559}{1562}$	$\frac{1567}{1565}$	$\frac{1558}{1553}$	$\frac{1551}{1559}$	$\frac{1546}{1550}$	$\frac{1552}{1551}$	$\frac{1537}{1547}$
19в	$\frac{1437}{1435}$	β (CCH)	$\frac{1412}{1377}$	$\frac{1418}{1430}$	$\frac{1408}{1382}$	$\frac{1370}{1350}$	$\frac{1395}{1355}$	$\frac{1364}{1373}$	$\frac{1298}{1251}$
3	$\frac{1355}{1346}$	β (NCH), β (CCH)	$\frac{1330}{1326}$	$\frac{1245}{1245}$	$\frac{1323}{1342}$	$\frac{1229}{1226}$	$\frac{1243}{1209}$	$\frac{1236}{1238}$	$\frac{1228}{1212}$
14	$\frac{1227}{1242}$	Q (CC), β (NCH)	$\frac{1214}{1226}$	$\frac{1184}{1156}$	$\frac{1224}{1233}$	$\frac{1181}{1139}$	$\frac{1223}{1236}$	$\frac{1131}{1100}$	$\frac{1041}{1045}$
9в	$\frac{1146}{1147}$	β (CCH)	$\frac{1085}{1091}$	$\frac{1131}{1104}$	$\frac{1063}{1026}$	$\frac{960}{975}$	$\frac{887}{921}$	$\frac{988}{948}$	$\frac{835}{863}$
18в	$\frac{1052}{1032}$	Q (CC), β (CCH)	$\frac{861}{859}$	$\frac{906}{920}$	$\frac{866}{886}$	$\frac{825}{835}$	$\frac{839}{822}$	$\frac{824}{862}$	$\frac{823}{818}$
6в	$\frac{654}{645}$	γ (CCN), γ (CCC)	$\frac{648}{649}$	$\frac{641}{636}$	$\frac{641}{634}$	$\frac{637}{636}$	$\frac{633}{634}$	$\frac{631}{625}$	$\frac{624}{625}$
7в	$\frac{3079}{3067}$	q (C—H)	$\frac{3035}{3031}$	$\frac{2249}{2253}$	$\frac{3035}{3035}$	$\frac{3059}{3063}$	$\frac{2281}{2298}$	$\frac{2283}{2304}$	$\frac{2281}{2304}$
20в	$\frac{3034}{3031}$	q (C—H)	$\frac{3072}{3067}$	$\frac{3063}{3063}$	$\frac{2272}{2298}$	$\frac{2257}{2252}$	$\frac{3035}{3035}$	$\frac{2250}{2247}$	$\frac{2248}{2247}$
A_2									
17а	$\frac{980}{987}$	ρ (C—H)	$\frac{980}{987}$	$\frac{920}{932}$	$\frac{960}{967}$	$\frac{920}{931}$	$\frac{960}{967}$	$\frac{815}{800}$	$\frac{815}{800}$
10а	$\frac{884}{893}$	ρ (C—H)	$\frac{883}{893}$	$\frac{769}{776}$	$\frac{715}{721}$	$\frac{769}{766}$	$\frac{715}{721}$	$\frac{689}{703}$	$\frac{690}{703}$
16а	$\frac{380}{366}$	κ (CCC)	$\frac{381}{367}$	$\frac{346}{343}$	$\frac{357}{350}$	$\frac{346}{341}$	$\frac{357}{350}$	$\frac{328}{324}$	$\frac{328}{324}$
B_2									
10в	$\frac{1007}{992}$	ρ (CH)	$\frac{965}{967}$	$\frac{982}{984}$	$\frac{949}{938}$	$\frac{922}{921}$	$\frac{921}{926}$	$\frac{949}{920}$	$\frac{824}{812}$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	941	ρ (CH)	861	843	919	773	812	812	768
	938		875	846	905	806	769	811	769
4	747	ρ (CH), κ (NCH), κ (CCC)	742	747	717	728	688	631	633
	743		736	743	733	685	732	656	651
11	703	ρ (CH)	631	589	592	553	568	567	536
	716		634	610	609	597	566	579	540
16в	406	κ (CCH)	381	399	393	378	371	387	367
	399		380	395	384	377	366	379	364

порядком CC - и CN -связей [7]. С этой целью предварительно рассчитывали распределение электронной плотности молекулы в основном электронном состоянии полуэмпирическим методом с помощью программ [1].

Затем в целях получения максимального согласия рассчитанных частот колебаний и экспериментальных значений осуществляли варьирование силовых постоянных молекул путем решения обратных спектральных колебательных задач (отдельно для плоских и неплюских колебаний), в ходе решения которых уточняли отнесение частот колебаний. Обратные колебательные задачи решали одновременно для молекулы пиридина и ее дейтерозамещенных 4- d_1 - и 2,6- d_2 -пиридинов. Правильность полученного силового поля молекул и надежность интерпретации их колебаний подтверждалась удовлетворительным согласием не только вычисленных и экспериментальных частот колебаний d_0 , 4- d_1 и 2,6- d_2 -пиридинов, включенных в обратную задачу, но и 5 других дейтерозамещенных пиридина: 3,5- d_2 ; 2,4,6- d_3 ; 3,4,5- d_3 ; 2,3,5,6- d_4 ; d_5 -пиридинов, в которые полученное силовое поле переносили без изменений.

Плоские колебания

Молекула пиридина относится к группе симметрии C_{2v} и имеет колебания следующих типов симметрии: $10 A_1 + 3 A_2 + 9 B_1 + 5 B_2$. К плоским колебаниям относятся 10 полностью симметричных колебаний (A_1) и 9 антисимметричных колебаний (B_1).

Наиболее полный расчет плоских колебаний молекулы пиридина и ее дейтерозамещенных [11, 12] позволял получить частоты колебаний, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными ($\Delta\nu_{\text{макс}} = 25 \text{ см}^{-1}$). Это свидетельствует о правильности в целом интерпретации результатов эксперимента. Расчет проводили в приближении Юри — Бредли, но хорошо известно [3], что определенные таким образом силовые постоянные не имеют физического смысла и, следовательно, не обладают свойством переносимости.

Результаты нашего расчета представлены в табл. 1 и 2. Соответствие экспериментальных и расчетных частот удовлетворительное для всего ряда дейтерозамещенных молекул пиридина (табл. 1), что подтверждает правильность рассчитанного силового по-

ля молекулы пиридина и интерпретации колебаний.

Проведенные вычисления позволили уточнить интерпретацию плоских колебаний симметрии B_1 молекулы пиридина (и ее дейтерозамещенных). Частота фундаментального колебания 3 молекулы пиридина 1355 см^{-1} [11], а не 1296 см^{-1} [2]; для 4- d_1 , 2,6- d_2 , 3,5- d_2 -пиридинов — соответственно 1300 , 1245 и 1323 см^{-1} . В молекуле d_5 -пиридина колебание 3 имеет частоту 1228 см^{-1} [2], а не 1322 см^{-1} [13], частота колебания пиридина 18в — 1052 см^{-1} [8], а не 1068 и 1085 см^{-1} [2, 10, 13]. Колебаниям 14 и 9в для d_5 -пиридина следует сопоставить частоты соответственно 1041 и 835 см^{-1} . В целом полученная интерпретация колебаний согласуется с данными, приведенными в работе [11].

Рассчитанные значения силовых постоянных молекулы пиридина представлены в табл. 2, в скобках для сравнения указаны соответствующие силовые постоянные бензола [5]. Те силовые постоянные, значения которых в результате решения обратных задач не изменились и остались равными силовым постоянным бензола, в табл. 2 не приводятся. Закономерность изменения значений силовых постоянных растяжения связей CC и CN та же, что и в более ранних расчетах [2, 11], а именно: $K_{C_2-C_3} < K_{C_3-C_4} < K_{N-C_5}$, т. е. связь $C-N$ прочнее остальных связей в пиридине. Характерно, что значения силовых постоянных угла CNC (K_{56}) и взаимодействие связей CN (H_5^6) остаются такими же, как и соответствующие силовые постоянные (угол CCC и прилежащие CC -связи) молекулы бензола. Не изменяются и силовые постоянные взаимодействия связей кольца с внутренними валентными углами. Силовые постоянные взаимодействия связей с внешними прилежащими углами больше, чем в молекуле бензола. И если значение силовой постоянной для взаимодействия связи CN с углом NCH увеличивается почти вдвое, то значение взаимодействия при переходе от связей NC_2 к C_2C_3 уменьшается, а для связи C_3C_4 силовые постоянные такие же, как и для бензола.

Наиболее значительно изменяются значения взаимодействия углов между собой. Так, значения взаимодействия внутренних углов с внутренними углами уменьшаются, а с внешними — увеличиваются (табл. 2).

Значение силовых постоянных молекулы пиридина (10^6 см^{-2})

Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение
K_1	10,2402 (11,0955)	$13_{6,7}^{1,0}$	0,0621 (-0,0288)
K_2	10,3631 (11,0955)	$12_{7,1}^{2,8}$	-0,0076 (0,0227)
K_5	11,5870 (11,0955)	$19_{7,1}^{3,3}$	-0,0125 (-0,0219)
$K_{1,6}$	1,2737 (1,1295)	$14_{7,1}^{4,10}$	-0,1452 (-0,0288)
$K_{1,2}$	1,2563 (1,1295)	$12_{1,8}^{2,8}$	-0,0443 (-0,0642)
$K_{2,3}$	1,3862 (1,1295)	$12_{1,8}^{2,9}$	0,0477 (0,0227)
$K_{6,7}$	0,7921 (0,6687)	$13_{8,2}^{3,9}$	0,0425 (0,0227)
$K_{1,7}$	0,6933 (0,6687)	$13_{2,9}^{3,9}$	-0,0365 (-0,0642)
$K_{1,8}$	0,6479 (0,6687)	$13_{2,9}^{3,10}$	0,0425 (0,0227)
$K_{2,8}$	0,6674 (0,6687)	$\rho_7^{1,6}$	0,6994 (0,6430)
$K_{2,9}$	0,7070 (0,6687)	$\rho_8^{1,2}$	0,6665 (0,6430)
H_1^2	0,9905 (0,8349)	$\rho_9^{2,3}$	0,6333 (0,6430)
H_1^3	-0,8555 (-0,8349)	$\chi_{6,7}^{2,8}$	0,1776 (0,2490)
H_1^5	-0,8311 (-0,8349)	$\chi_{1,8}^{3,9}$	0,2052 (0,2490)
H_1^6	0,8959 (0,8349)	$\chi_{5,6}^{4,11}$	0,2274 (0,2490)
H_2^5	0,8261 (0,8349)	$1_{8,2}^{2,6,1} \Phi_7$	0,0934 (0,1071)
H_2^6	-0,8241 (-0,8349)	$2_{9,3}^{3,6,1} \Phi_7$	0,0 (0,00355)
$A_1^{6,7}$	-0,3558 (-0,3966)	$3_{10,4}^{4,6,1} \Phi_7$	0,0303 (0,02225)
$A_1^{1,7}$	0,1186 (0,1150)	$4_{11,5}^{5,6,1} \Phi_7$	0,0035 (0,00355)
$A_1^{1,8}$	0,1773 (0,1150)	$2_{9,3}^{3,1,2} \Phi_8$	0,1156 (0,1071)
$A_1^{2,8}$	-0,3638 (-0,3966)	$3_{10,4}^{4,1,2} \Phi_8$	0,0035 (0,0355)
$A_5^{11,5}$	0,2140 (0,1150)	$1_{8,2}^{2,8,8} \delta_{6,7}^{2,8}$	0,2163 (0,2120)
$1_{6,1}^{1,2}$	-0,1434 (-0,1603)	$1_{8,2}^{2,8,9} \delta_{1,8}^{3,9}$	0,2170 (0,2120)
$1_{6,1}^{5,6}$	-0,1156 (-0,1603)	$1_{8,2}^{2,8,10} \delta_{2,9}^{4,10}$	0,1005 (0,0936)
$1_{1,2}^{2,3}$	-0,0596 (-0,1603)	$1_{8,2}^{2,8,11} \delta_{3,10}^{5,11}$	-0,0215 (-0,0250)
$1_{6,1}^{6,7}$	0,0786 (0,0179)	$1_{8,2}^{2,8,11} \delta_{4,11}^{5,6}$	-0,0212 (-0,0250)
$1_{6,1}^{1,7}$	0,0725 (0,0179)	$1_{8,2}^{2,8,11} \delta_{5,6}^{1,7}$	0,0999 (0,0936)
$1_{1,2}^{1,8}$	-0,1303 (0,0179)	$a_7^{6,7}$	0,6529 (0,1730)
$1_{1,2}^{2,8}$	-0,0248 (0,0179)	$a_7^{1,7}$	0,9397 (0,1730)
$1_{2,3}^{2,9}$	-0,0587 (0,0179)	$a_8^{1,8}$	0,1601 (0,1730)
$1_{6,7}^{1,7}$	-0,0817 (-0,0642)	$a_8^{2,8}$	0,0829 (0,1730)
$1_{6,7}^{1,8}$	0,0069 (0,0227)	$a_9^{2,9}$	0,4713 (0,1730)
$1_{6,7}^{2,9}$	0,0026 (-0,0219)		

Неплоские колебания

В экспериментальных и теоретических исследованиях неплоских колебаний молекулы пиридина (3 колебания типа симметрии A_2 и $5-B_2$) имеются существенные различия в отношении колебательных частот, осо-

бенно для слабых линий [9, 13]. Наиболее достоверными можно считать отношение и расчет неплоских колебаний следующих молекул: d_0 , $2-d_1$, $3-d_1$, $4-d_1$ и d_5 -пиридина [9].

Полученные в работах [8, 10] экспериментальные данные по неплоским колебаниям

пиридина и его 8 дейтерозамещенных хорошо согласуются с результатами работы [9], имеющиеся различия могут быть объяснены неодинаковыми условиями проведения эксперимента. Именно эти наиболее полные данные мы и использовали при расчете частот неплоских колебаний пиридинов и их интерпретации. Расчетные частоты неплоских колебаний удовлетворительно согласуются с результатами эксперимента (табл. 1). Силловые постоянные пиридина в целом мало различаются с таковыми молекулы бензола (табл. 2). В основном изменяются (на 10—20 %) диагональные силловые постоянные, а из недиагональных —

силловые постоянные взаимодействия выходов связей 8 и 10 из соответствующих $\left(\begin{smallmatrix} 3,4 \\ 10 \end{smallmatrix} \Phi_8^{1,2} \right)$ плоскостей

Таким образом, получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных частот колебаний не только для молекул d_0 , 4- d_1 , 2,6- d_2 -пиридинов, но и 5 других дейтерозамещенных (3,5- d_2 , 2,4,6- d_3 , 3,4,5- d_3 , 2,3,5,6- d_4 , d_5), что свидетельствует о корректности полученного силового поля и вычисленных форм колебаний молекул. Следовательно, эти данные могут быть использованы при расчете и интерпретации колебательной структуры электронных спектров пиридина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. И., Савин Ф. А., Грибов Л. А. Программы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1983. — 2. Березин В. И. Расчет и интерпретация колебательных спектров пиридина и дейтеропиридинов. Плоские колебания. — *Опт. и спектр.*, 1983, т. 15, вып. 3, с. 310—314. — 3. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. Изд. 2-е перераб. М.: Наука, 1972. — 4. Грибов Л. А., Баранов В. И., Новосадов Б. К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1984. — 5. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Изд-во АН СССР, вып. 1, 1979. — 6. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений

в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. — 7. Попов Е. М., Коган Г. А., Желтова В. Н. Соотношения между длинами, порядками, гибридизацией атомов и силовыми постоянными связей углерод-азот и углерод-кислород. — *Теор. и эксп. химия*, 1970, т. 6, вып. 1, с. 14—22. — 8. Dilella D. P. — *J. Raman Spectrosc.*, 1980, vol. 9, p. 239—256. — 9. Kakiuti Y., Akiyama M., Saito N., Saito H. — *J. Mol. Spectrosc.*, 1976, vol. 61, p. 164—176. — 10. Stidham H. D., Dilella D. P. — *J. Raman Spectrosc.*, 1979, vol. 8, p. 180—184. — 11. Suzuki S. — *J. Mol. Struct.*, 1982, vol. 86, p. 387—391. — 12. Suzuki S., Orville-Thomas W. J. — *J. Mol. Struct.*, 1977, vol. 37, p. 321—327. — 13. Wilms-hurst J. K., Bernstein H. J. — *Can. J. Chem.*, 1957, vol. 35, p. 1183—1194.

Статья поступила 3 декабря 1984 г.

SUMMARY

The article contains the calculation of normal oscillation of the molecule of pyridine and its deuteriochangeables. Experimental and calculated oscillation frequencies and forms are compared; the obtained potential field of the pyridine molecule is analyzed.