

УДК 535.33

## РАСЧЕТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ ПИРАЗИНА И ПИРИМИДИНА

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

Для исследования колебательной структуры электронных спектров молекул диазинов (пиримидин и пиразин) и ее интерпретации необходима полная информация о колебаниях этих молекул в комбинирующих электронных состояниях, в частности в основном электронном состоянии. Нужно знать не только частоты, но и формы колебаний, что требует полного расчета последних. Методика расчета изложена в работе [1].

### Пиразин

Молекула пиразина принадлежит к группе симметрии  $D_{2h}$ :  $5A_g + 2A_u + 4B_{1u} + 2B_{3u} + 1B_g + 4B_{3g} + 2B_{2g} + 4B_{2u}$ . На рисунке даны геометрия и обозначения естественных координат. Значения длины и валентных углов следующие:

$$q_1 = 1,334 \text{ \AA}, \quad q_2 = 1,378 \text{ \AA}, \quad q_7 = 1,05 \text{ \AA},$$

$$\alpha_{1,6} = 115,2^\circ, \quad \alpha_{1,2} = 122,4^\circ, \quad \beta_{1,7} = 117,3^\circ,$$

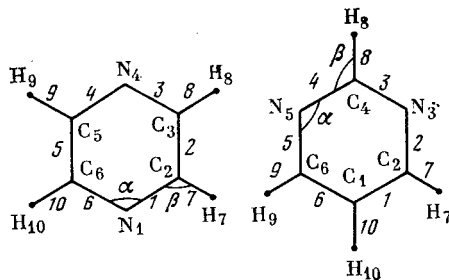
$$\beta_{2,7} = 120,3^\circ.$$

Обратная спектральная задача решалась одновременно для трех молекул: пиразина (Н4), пиразина-d<sub>4</sub> (Д4) и 2,3-cis-d<sub>2</sub>-пиразина (Н2Д2).

Плоские колебания. До сих пор не все основные частоты пиразина и его дейтерозамещенных идентифицированы, точно установлены лишь частоты полносимметричных колебаний  $A_g$ . Для остальных типов симметрии достоверной является интерпретация колебаний 19а, 8в и 19в. Для Д4 и Н2Д2 частоты ряда фундаментальных колебаний вообще не определены.

Наиболее полный расчет колебаний Н4, Д4 и Н2Д2 был выполнен в работе [14]. Силовые постоянные рассчитывали как с валентно-силовой потенциальной функцией, так и с потенциальной функцией в форме Юри-Бредли. В обоих случаях отнесение одно и то же, однако оно во многом противоречит литературным данным [3].

При решении обратных задач мы использовали результаты анализа ИК и КР спектров для Н4 и Д4 [16], частоты для Н2Д2 брали из работы [6]. В обратную задачу не включали частоты колебаний 12, 3, 6 в и  $1022 \text{ см}^{-1}$  для Н4, а также частоты колебаний 18а, 19в и 14 для Д4 из-за малой достоверности экспериментальных их значений, обусловленной существенным расхождением по сравнению как с другими экспериментальными данными [9, 13, 18], так



Нумерация атомов и связей молекулы пиразина (слева) и пиримидина.

Экспериментальные ( $\nu_3$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и рассчитанные ( $\nu_p$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) частоты и формы колебаний молекулы пиразина

Тип симметрии	Номер колебания по Вильсону	Тип колебания	Н4			Д4			Тип симметрии	Н2Д2		
			[7, 14]	[16, 18]	наш расчет	[14]	[7, 16]	наш расчет		[6]	[7, 14]	наш расчет
$A_g$	2	$\nu_{C-H}$	3072	3054	3066	2287	2274	2304	$A_1$	—	2286	2300
	8a	R	1577	1578	1579	1545	1536	1572		1564	1577	1575
	9a	$\delta_{C-H}$	1231	1230	1231	993	1005	982		1125	1130	1103
	1	R	1014	1015	1013	873	882	882		1004	1009	997
$B_{1u}$	6a	R	618	596	583	610	586	573	—	621	578	
	13	$\nu_{C-H}$	3072	3066	3059	2289	2290	2295	$B_1$	—	3072	3057
	19a	R	1482	1484	1482	1366	1370	1367		1149	1450	1445
	18a	$\delta_{C-H}$	1132	1144	1110	1005	1110	993		1039	1026	1009
12	R	1021	1110	1021	858	840	867	920		917	923	
$B_{2g}$	7b	$\nu_{C-H}$	3071	3041	3055	2287	2274	2285	$A_1$	2288	2288	2290
	8b	R	1527	1524	1544	1498	1505	1527		1521	1515	1537
	3	$\delta_{C-H}$	1368	1118	1334	1037	—	1022		1225	1241	1218
	6b	R	642	516	630	620	—	608		—	631	618
$B_{2u}$	20b	$\nu_{C-H}$	3069	3066	3063	2289	2290	2295	$B_1$	3070	3071	3064
	19b	R	1426	1418	1416	1350	1175	1385		1357	1369	1398
	14	R	1346	1067	1334	1264	1028	1171		—	1345	1306
	15	$\delta_{C-H}$	1072	1022	1073	841	867	877		—	855	882
$A_u$	17a	$\rho_{C-H}$	973	960	946	—	809	770	$A_2$	—	965	953
	16a	$\chi_{CN}$	339	350	346	—	288	304		—	830	773
$B_{1g}$	10a	$\rho_{C-H}$	921	927	922	—	716	727	$B_2$	688	645	727
$B_{3u}$	11	$\rho_{C-H}$	796	785	781	—	841	773		—	310	323
	16b	$\chi_{CN}$	420	418	433	—	588	696		873	874	872
$B_{2g}$	5	$\rho_{C-H}$	957	983	962	—	391	395	$B_2$	638	651	657
	4	$\rho_{C-H}$ $\chi_{CC}$	705	756	755	—	620	628		409	407	415

и с отнесением, полученным в работе [14]. Рассчитанные значения частот колебаний молекулы Н4 и ее дейтерозамещенных (табл. 1) хорошо согласуются с данными работ [14, 16], за исключением частоты  $1264 \text{ см}^{-1}$  для Д4. В нашем расчете для колебания 14 получена частота  $1171 \text{ см}^{-1}$ , что не противоречит экспериментальным данным [13, 16], где в качестве одного из фундаментальных колебаний Д4 симметрии  $B_{2u}$  выделяется колебание с частотой  $\sim 1175 \text{ см}^{-1}$ . Частоты других колебаний из числа, не включенных нами в обратную колебательную задачу, совпадают с соответствующими значениями, рассчитанными в работе [14]. Следует отметить также характерное снижение частоты полносимметричного колебания 6a в ряду Н4, Д4 и Н2Д2, которое согласуется с данными, полученными при анализе спектров флуоресценции [17].

Рассчитанные значения силовых постоянных пиразина представлены в табл. 2; значения, совпадающие с таковыми аналогичных силовых постоянных бензола [2] в этой таблице не приведены. В пиразине силовая постоянная CN-связи ( $K_1$ ) больше, чем в пиридине [1], что согласуется с более короткой длиной CN-связи в первом случае. В пиразине в отличие от пиридина силовая постоянная угла CNC больше, чем угла NCC ( $K_{\text{NCC}} > K_{\text{CNC}}$ ), следовательно, угол CNC «жестче» остальных валентных углов. Так же, как и в пиридине, взаимодействие связи CN с прилегающей связью CC больше, чем в молекуле бензола, а с другими связями кольца — меньше. Эти изменения

в пиразине проявляются ярче, чем в пиридине. Аналогичные особенности изменения силовых постоянных отмечаются в [14], если брать во внимание расчет в валентно-силовом приближении.

Неплоские колебания. Анализ литературных данных о неплоских колебаниях пиразина показал, что лишь значения частот колебаний симметрии  $B_{3u}$  являются достоверными, о чем свидетельствует однозначность их отнесения во всех работах [6, 9 и др.]. Как следует из литературных данных [13, 18], колебание 10a, несомненно, имеет частоту в области  $920 \text{ см}^{-1}$ , а не  $753 \text{ см}^{-1}$  [3, 4, 9, 16]. Ненадежность отнесения и других частот (симметрия  $A_u$  и  $B_{2g}$ ) вызывает определенные трудности при расчете. Так же, как и в работе [7], в качестве экспериментальных мы брали данные, приведенные в [13, 18]. В расчете, выполненном в [7], частота одного из колебаний блока симметрии  $B_{2g}$  для Н4 занижена ( $705 \text{ см}^{-1}$  вместо  $755 \text{ см}^{-1}$ ), что привело к понижению частот для соответствующих колебаний в дейтерозамещенных. В наших расчетах для Н4 частота  $\nu_{16b}$  совпадает с экспериментальной, но это приводит к завышению значений частот для молекул Д4 и Н2Д2.

В дальнейшем необходимо уточнение экспериментальных данных для повышения надежности отнесения частот неплоских колебаний пиразина.

#### Пиримидин

Молекула пиримидина относится к группе симметрии  $C_{2v}$ , поэтому все колебания мо-

Значения силовых постоянных молекулы пиразина ( $\cdot 10^6$  см $^{-2}$ )

Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение
$K_1$	12,000 (11,0955)	$\chi_{4,3}^{2,8}$	0,1900 (0,2490)
$K_2$	11,200 (11,0955)	${}^2_8\phi_7^{1,2}$	0,0832 (0,1071)
$K_{1,6}$	1,1447 (1,1295)	${}^4_9\phi_7^{1,2}$	0,0744 (0,02225)
$H_1^2$	0,9800 (0,8349)	${}^{5,6}_{10}\phi_7^{1,2}$	0,0050 (0,00355)
$H_1^4$	0,3349 (0,8349)	${}^{1,2}_7\delta_{1,7}^{3,8}$	-0,1958 (0,2120)
$H_1^5$	-0,5879 (-0,8349)	${}^{1,2}_7\delta_{3,4}^{2,8}$	-0,1420 (0,0936)
$A_1^{1,2}$	0,6938 (0,5438)	${}^{1,2}_7\delta_{3,4}^{5,9}$	-0,0075 (-0,0250)
$A_1^{1,7}$	0,2650 (0,1150)	${}^{1,2}_7\delta_{4,9}^{6,10}$	-0,0222 (-0,0250)
$A_2^{1,7}$	-0,4599 (-0,3966)	${}^{1,2}_7\delta_{1,6}^{5,10}$	-0,1054 (0,0936)
$A_2^{2,7}$	0,1089 (0,1150)	${}^{1,2}_7\delta_{0,1,6}^{2,7}$	-0,1919 (0,2120)
$I_{1,7}^{2,8}$	-0,0073 (0,0227)	${}^{3,8}_{1,7} \delta_{3,4}^{2,8}$	0,1370 (0,1715)
$I_{1,7}^{5,10}$	0,0080 (-0,0219)	${}^{3,8}_{1,7} \delta_{3,4}^{5,9}$	0,0516 (0,0167)
$\rho_7^{1,2}$	0,6224 (0,6430)	${}^{2,8}_{4,3} \delta_{1,6}^{5,10}$	0,0317 (-0,0605)

лекулы можно разделить на колебания следующих типов симметрии:  $9A_1 + 2A_2 + 8B_1 + 5B_2$ . Геометрические параметры молекулы пиримидина имеют значения:

$q_1 = 1,395\text{\AA}$ ,  $q_2 = 1,3551\text{\AA}$ ,  $q_3 = 1,3368\text{\AA}$ ,  
 $q_7 = q_8 = q_{10} = 1,085\text{\AA}$ ,  $\alpha_{1,6} = 116,3^\circ$ ,  $\alpha_{1,2} = 122,6^\circ$ ,  
 $\alpha_{2,3} = 115,1^\circ$ ,  $\alpha_{3,4} = 128,3^\circ$ ,  
 $\beta_{1,7} = 120,3^\circ$  (нумерация атомов и связей дана на рисунке).

Силовые постоянные молекулы пиримидина (П) определяли при решении обратных колебательных задач для двух молекул:  $d_0$ - и  $d_4$ -П. Полученное силовое поле использовали при расчете колебаний других дейтерозамещенных пиримидина:  $2d_1$ ,  $2,5d_2$ ,  $4,6d_2$ - и  $2,4,6d_3$ -П. Близость (или совпадение) теоретических и экспериментальных частот колебаний для этих молекул являлась критерием правильности решения обратной колебательной задачи для  $d_0$ - и  $d_4$ -П, а следовательно, адекватности силового поля и реальных взаимодействий в молекуле пиримидина. Полученные результаты приведены в табл. 3 и 4.

Плоские колебания. Наиболее полные и, по-видимому, единственные экспериментальные данные о дейтерозамещенных пиримидина представлены в работе [10]. Эти данные и использовались нами в качестве основных экспериментальных при расчете колебаний пиримидина и его 5 дейтерозамещенных. Отнесение частот колебаний, сделанное в работе [10], нельзя считать окончательным, поскольку для частот колебаний симметрии  $B_1$  плохо выполняется правило сумм.

Расчет колебаний пиримидина проводился нами, как уже отмечалось, сначала для двух молекул —  $d_0$ - и  $d_4$ -П. Результаты расчетов хорошо согласуются с эксперимен-

тальными данными (табл. 3), за исключением двух частот колебаний молекулы  $d_4$ -П типа симметрии  $B_1$ , а именно тех, отнесение которых у авторов работы [10] вызывало сомнение. Рассчитанные значения составили  $\nu_{14} = 1297$  см $^{-1}$ ,  $\nu_{18B} = 799$  см $^{-1}$ , экспериментальные — соответственно 1114 и 985 см $^{-1}$  [10]. Следует отметить, что рассчитанные значения частот  $\nu_{14}$  и  $\nu_{18B}$  хорошо согласуются с экспериментальными данными [12, 15], а также с рассчитанными ранее [11]. Использование полученного силового поля молекулы пиримидина для вычисления частот и форм колебаний 4 других дейтерозамещенных пиримидина показало хорошую переносимость этих силовых постоянных; рассчитанные частоты колебаний хорошо согласуются с экспериментальными (табл. 3). Исключением являются те же два колебания типа симметрии  $B_1$ . Частоты этих колебаний аналогично  $d_4$ -П лежат в области  $\sim 1300$  и  $\sim 850$  см $^{-1}$ . Причем частоты одного из колебаний в наших расчетах несколько завышены (1348, 1347, 1348 вместо 1271, 1305 и 1177 см $^{-1}$ ), а другого — понижены по сравнению с экспериментальными (857, 826, 830, 862 вместо 944, 950, 916 и 944 см $^{-1}$ ). Необходимо дальнейшее уточнение экспериментальных данных [10] в области  $\sim 1300$  и  $\sim 850$  см $^{-1}$  и в первую очередь для  $d_4$ -П.

Рассчитанные силовые постоянные молекулы пиримидина приведены в табл. 4. Пиридин и пиримидин сходны по структуре молекул и химическим свойствам, что находит свое отражение и в закономерностях изменений силовых постоянных. Связь CN в пиримидине, как и в пиридине [1], наиболее прочная  $K_{CN} > K_{CC}$ . Значение силовой постоянной угла  $K_{CNC}$  наименьшее из всех диагональных силовых постоянных внутренних углов (если в пиридине  $K_{CNC}$  равно  $K_{CSC}$  в бензоле, то в пиримидине оно даже

Экспериментальные [10] (в числителе) и рассчитанные (в знаменателе)  
 частоты колебаний молекулы пиримидина (П) и его дейтерозамещенных (см<sup>-1</sup>)

Тип симметрии	Номер колебания по Вильсону	d <sub>0</sub> -П	2-d <sub>1</sub> -П	2.5-d <sub>2</sub> -П	4,6-d <sub>2</sub> -П	2.4,6-d <sub>2</sub> -П	d <sub>4</sub> -П	
A <sub>1</sub>	8a	1564	1560	1551	1535	1535	1527	
		1581	1574	1567	1576	1568	1562	
	19a	1397	1393	1388	1295	1283	1275	
		1401	1395	1392	1278	1265	1255	
	9a	1139	1115	1109	1061	1045	1043	
		1133	1118	1100	1076	1070	1058	
	12	1054	1057	1056	989	987	975	
		1051	1050	1050	974	961	956	
	1	991	990	976	874	864	850	
		988	977	971	856	855	855	
	6a	678	673	664	669	665	660	
		679	672	664	674	669	660	
B <sub>1</sub>	8в	1568	1564	1536	1555	1547	1536	
		1547	1544	1543	1536	1534	1534	
	19в	1466	1438	1325	1446	1385	1325	
		1469	1428	1333	1440	1390	1347	
	14	1370	(1348)	(—)	(1347)	(1348)	(1301)	
		1371	1360	1378	1374	1348	1297	
	3	1225	1162	1162	1177	1125	(820)*	
		1224	1130	1129	1222	1107	799	
	15	1159	1115	(826)*	1074	(862)*	930	
		1128	1114	838	1059	851	925	
	18в	1071	(857)*	910	(830)*	912	907	
		1058	885	912	863	902	902	
	6в	623	622	618	612	610	603	
		609	608	608	597	596	596	
	B <sub>2</sub>	5	980	(978)	(950)*	(950)	(944)*	(883)*
			976	975	944	956	944	930
		11	(956)	(944)*	(845)	(916)*	(891)	655
			956	940	892	897	892	633
10в		(811)	719	637	719	650	(—)	
		816	702	644	815	644	780	
4		708	650	599	618	567	553	
		701	641	615	576	570	537	
16в		344	326	318	324	313	304	
		349	337	310	341	330	305	
A <sub>2</sub>		17a	—	—	—	801	801	801
			935	935	935	796	796	796
	16a	398,5	398,5	399	367	368	369	
		406	406	406	360	360	360	

П р и м е ч а н и е. В скобках даны частоты, отнесение которых изменено по сравнению с частотами, приведенными в работе [10].

несколько уменьшается — КСNC < КССC < КССN < КNCN). Аналогичные изменения наблюдаются и в случае валентно-силового поля при расчетах хлорпиримидина [11]. Для диагональных силовых постоянных углов, одной из образующих которых является связь СН, характерно, как и в молекуле пиридина, незначительное изменение значений по сравнению с таковыми в молекуле бензола. Взаимодействие связей кольца при атомах С<sub>1</sub>, С<sub>2</sub>, С<sub>4</sub> увеличивается, а при

атоме N — уменьшается (Н<sub>3</sub>). В пиридине взаимодействие связей при атоме N также наименьшее. Что касается силовых постоянных взаимодействия связей с внутренними углами, то уменьшение значения свойственно только для связей CN с прилежащими внутренними углами, остальные — равны силовым постоянным молекулы бензола (для пиридина все соответствующие значения совпадают с постоянными бензола).

Значения силовых постоянных молекулы пиримидина ( $\cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ )

Силовая постоянная	Значение	Силовая постоянная	Значение
$K_1$	11,0807 (11,0955)	$\rho_{1,7}^{3,8}$	-0,0482 (-0,0219)
$K_2$	11,4111 (11,0955)	$\rho_{1,7}^{5,9}$	-0,0624 (-0,0219)
$K_3$	11,0898 (11,0955)	$\rho_{1,7}^{6,10}$	0,0143 (0,0227)
$K_{1,2}$	1,1250 (1,1295)	$\rho_{2,7}^{4,8}$	-0,1076 (-0,0219)
$K_{2,3}$	1,0433 (1,1295)	$\rho_{2,7}^{1,10}$	0,0440 (0,0227)
$K_{3,4}$	1,3000 (1,1295)	$\rho_{3,8}^{4,8}$	-0,0977 (-0,0642)
$K_{1,6}$	1,0632 (1,1295)	$\rho_{3,8}^{6,10}$	-0,0501 (-0,0288)
$K_{1,7}$	0,6857 (0,6687)	$\rho_{1,10}^{6,10}$	-0,0360 (-0,0642)
$K_{2,7}$	0,6795 (0,6687)	$\rho_7^{1,2}$	0,6000 (0,6430)
$K_{3,8}$	0,6666 (0,6687)	$\rho_8^{3,4}$	0,6000 (0,6430)
$K_{1,10}$	0,6773 (0,6687)	$\rho_{10}^{1,6}$	0,5520 (0,6430)
$H_1^2$	0,9950 (0,8349)	$\chi_{1,7}^{2,3}$	0,4000 (0,2490)
$H_1^3$	-0,6907 (-0,8349)	$\chi_{4,8}^{2,3}$	0,1900 (0,2490)
$H_1^4$	0,3548 (0,8349)	$\chi_{5,9}^{1,10}$	0,1900 (0,2490)
$H_1^5$	-0,4000 (-0,8349)	$\varphi_7^{1,2,3,4}$	0,0560 (0,00355)
$H_1^6$	0,9900 (0,8349)	$\varphi_9^{1,2,5,6}$	0,0388 (0,00355)
$H_2^3$	0,6800 (0,8349)	$\varphi_{10}^{1,2,1,6}$	0,1175 (0,1071)
$H_3^4$	0,9950 (0,8349)	$\delta_7^{1,2,2,3,1,7}$	0,1464 (0,2120)
$A_2^{1,2}$	0,3000 (0,5438)	$\delta_7^{1,2,4,8,2,3}$	0,1096 (0,0936)
$A_3^{3,4}$	0,2000 (0,5438)	$\delta_7^{1,2,5,4,3,8}$	0,0541 (-0,0250)
$A_1^{1,7}$	0,1500 (0,1150)	$\delta_7^{1,2,6,9,4,5}$	0,0277 (-0,0250)
$A_1^{2,7}$	-0,4305 (-0,3966)	$\delta_7^{1,2,6,1,10,5,9}$	0,1885 (0,0936)
$A_1^{1,10}$	-0,4099 (-0,3966)	$\delta_7^{1,2,6,2,7,6,10}$	0,1868 (0,2120)
$A_1^{6,10}$	0,1289 (0,1150)	$\delta_8^{3,4,6,2,3,1,7}$	0,2774 (0,0936)
$A_2^{1,7}$	-0,4421 (-0,3966)	$\delta_8^{3,4,4,8,6,2,3}$	0,1688 (0,2120)
$A_2^{2,7}$	0,2039 (0,1150)	$\delta_8^{3,4,6,1,10,5,9}$	-0,0706 (-0,0250)
$A_3^{3,8}$	0,2396 (0,1150)	$\delta_{10}^{1,6,6,2,3,1,7}$	0,1239 (0,0936)
$A_3^{4,8}$	-0,5006 (-0,3966)	$\delta_{10}^{1,6,6,4,8,10,2,3}$	0,0181 (-0,0250)
$\rho_{1,2}^{2,3}$	-0,1664 (-0,1603)	$\delta_{10}^{1,6,6,1,10,10,5,9}$	0,1209 (0,2120)
$\rho_{1,2}^{1,6}$	-0,3261 (-0,1603)	$\delta_{1,7}^{2,3,6,4,8,1,7,2,3}$	0,1370 (0,1715)
$\rho_{2,3}^{3,4}$	-0,0208 (-0,1603)	$\delta_{1,7}^{2,3,6,3,8,1,7,5,4}$	0,0516 (0,0167)
$\rho_{1,2}^{1,7}$	-0,0627 (0,0179)	$\delta_{1,7}^{2,3,6,6,9,1,7,4,5}$	0,1239 (-0,0605)
$\rho_{1,2}^{2,7}$	-0,2683 (0,0179)	$\delta_{1,7}^{2,3,6,1,10,1,7,5,9}$	0,0560 (0,0167)
$\rho_{3,4}^{3,8}$	-0,5297 (0,0179)	$\delta_{1,7}^{2,3,6,2,7,1,7,6,10}$	0,1370 (0,1715)
$\rho_{1,6}^{1,10}$	0,0279 (0,0179)	$\delta_{2,3}^{4,8,1,10,2,3,6,5,9}$	0,0317 (-0,0605)
$\rho_{1,7}^{2,7}$	-0,0381 (-0,0642)		

Неплоские колебания. В теоретических и экспериментальных работах по характеру отнесения частот неплоских коле-

баний пиримидина можно выделить две группы: в одной — частоты  $\nu_{17a}$  ( $A_2$ ) и  $\nu_{10b}$  ( $B_2$ ) имеют более низкие значения — соот-

ответственно 870 и 720 см<sup>-1</sup> [8, 9, 12], в другой — более высокие — соответственно 927 и 955 см<sup>-1</sup> [5]. Это связано с тем, что для типа симметрии A<sub>2</sub> колебательные переходы запрещены по симметрии и колебание 17a либо совсем не проявляется в спектре, либо интенсивность его мала, отсюда трудности его отождествления. Вызывает сомнение и отнесение колебаний 10в и 4 к экспериментальным частотам — соответственно 719 и 709 см<sup>-1</sup> [10].

Результаты проведенных расчетов неплоских колебаний пиримидина и его дейтерозамещенных представлены в табл. 3. Соответствующие частоты для изотопозамещенных молекул так же, как в расчете, выполненном в работе [7], повышаются. Однако в наших расчетах увеличивается значение двух частот каждой из дейтерозамещенных молекул (табл. 3). Одна из них, отвечающая симметрии B<sub>2</sub> (в табл. 3 помечена звездочкой), совпадает с одной из экспериментальных частот, отнесенных в работе [10] к колебаниям симметрии B<sub>1</sub> (помечена таким же символом). По-видимому, необходимо изменить предложенное в работе [10] отнесение экспериментальных частот. При этом, как видно из табл. 3, существенно улучшится согласие расчетных частот

плоских колебаний симметрии B<sub>1</sub> с экспериментальными.

Таким образом, проведенный расчет позволил уточнить интерпретацию имеющихся экспериментальных данных о колебаниях пиримидина и его дейтерозамещенных, причем отнесение частот колебаний, вероятно, является первой попыткой полного их отнесения одновременно для всех рассмотренных молекул.

Полученные в результате решения обратных колебательных задач силовые постоянные молекул пиримидина и пиразина позволили вычислить частоты и формы колебаний этих молекул, в целом хорошо согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными. Более того, изменения силовых постоянных при переходе от молекулы пиридина к молекулам пиразина и пиримидина (а также от молекулы бензола к пирдину, пиразину и пиримидину) хорошо коррелируют с соответствующими изменениями распределения электронной плотности, рассчитанными квантовохимическим методом CNDO/S. Все это в целом свидетельствует о надежности полученных силовых постоянных, частот и форм колебаний и возможности их использования для расчета и интерпретации колебательной структуры электронных спектров этих молекул.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. И., Тен Г. Н. Расчет нормальных колебаний молекулы пиридина. — Изв. ТСХА, 1985, вып. 2, с. 168—172. — 2. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Изд-во АН СССР, вып. 1, 1979. — 3. Березин В. И. Расчет и интерпретация колебательных спектров пиразина, s-триазина, s-тетразина и некоторых их дейтерозамещенных. Плоские колебания. — Опт. и спектр., 1964, т. 16, с. 240—245. — 4. Березин В. И. Расчет и интерпретация колебательных спектров пиразина и s-триазина. Неплоские колебания. — Тр. молодых ученых. Выпуск физический. Саратов: Саратовский гос. университет, 1965, с. 86—94. — 5. Bokobza-Sebagh L., Zarembowich J. — Spectrochim. Acta, 1976, vol. 32A, p. 797—805. — 6. Califano S., Adembri G., Sbrana G. — Spectrochim. Acta, 1964, vol. 20, p. 385—396. — 7. Chappell P. J., Ross I. G. — J. Mol. Spectrosc., 1977, vol. 66, p. 192—205. — 8. Knight A. E., Lawburgh C. M., Parmenter C. S. — J. Chem. Phys., 1975,

vol. 63, p. 4336—4351. — 9. Lord R. C., Marston A. L., Miller F. A. — Spectrochim. Acta, 1957, vol. 9, p. 113—125. — 10. Milani-Nejad F., Stidham H. D. — Spectrochim. Acta, 1975, vol. 31A, p. 1433—1453. — 11. Sargma Y. A. — Spectrochim. Acta, 1974, vol. 30A, p. 1801—1806. — 12. Sbrana G., Adembri G., Califano S. — Spectrochim. Acta, 1966, vol. 22, p. 1831—1834. — 13. Sbrana G., Scettino V., Righini R. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 2441—2450. — 14. Scrocco M., C. di Lauro, Califano S. — Spectrochim. Acta, 1965, vol. 21, p. 571—577. — 15. Simmons J. D., Innes K. K. — J. Mol. Spectrosc., 1964, vol. 13, p. 435—437. — 16. Simmons J. D., Innes K. K., Begun G. M. — J. Mol. Spectrosc., 1964, vol. 14, p. 190—197. — 17. Udagawa Y., Ito M., Suzuka I. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 46, p. 237—249. — 18. Zarembowich J., Bokobza-Sebagh L. — Spectrochim. Acta, 1975, vol. 32A, p. 605—615.

Статья поступила 20 июня 1984 г.

## SUMMARY

Calculation of normal oscillations of pyridine and pyrimidine molecules as well as their deuterostitutes has been carried out. Experimental and calculated frequencies and forms of oscillations have been compared. Obtained potential fields of molecules have been analyzed.