

В. Д. Юматов, Н. П. Ерчак, Э. Лукевич

РЕНТГЕНОВСКАЯ ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

4*. ПИРИДИН

Методом рентгеновской эмиссии исследовано электронное строение молекулы пиридина. Получены $NK\alpha$ - и $СК\alpha$ -спектры эмиссии. Проведены квантовохимические расчеты методом *ab initio* и MNDO и на их основе идентификация отдельных полос спектров. Показано, что расчеты дают контуры спектров, приближающихся к экспериментальным.

Исследование молекулы пиридина методом ФЭ спектроскопии и квантовохимическими расчетами проведено в значительном числе публикаций. Результаты этих работ получили свое дальнейшее обобщение (см. [2, 3] и литературные ссылки в них). Данные по рентгеноэлектронной (РЭ) спектроскопии пиридина приведены в работе [4].

Целью настоящей работы является изучение электронного строения пиридина методами квантовой химии и проявление тех или иных его особенностей в спектрах рентгеновской эмиссии. Как уже отмечалось в предыдущем сообщении [1], основной трудностью в работах такого типа является необходимость создания методики рентгеновской спектроскопии азота. Только после того, как была разработана методика регистрации $NK\alpha$ -спектров, стало возможным проводить рентгеноспектральное исследование азотсодержащих соединений в полном объеме. Естественно, без $NK\alpha$ -эмиссии получаемая информация явилась бы недостаточной для создания общей картины электронного строения молекул, содержащих в своем составе атомы азота.

Рентгеновские эмиссионные спектры пиридина представлены на рис. 1. Здесь же дан и ФЭ спектр, воспроизведенный из [5]. Спектры привязаны к единой энергетической шкале потенциалов ионизации (I) по методике [6]. При этом использовалось энергетическое положение внутренних уровней, определенное методом РЭ спектроскопии. К сожалению, в литературе имеется только значение $N1s$ пиридина, измеренное для соединения в газовой фазе ($I(N1s) = 404,9$ эВ) [4]. Поскольку такие данные отсутствуют для $C1s$, эта величина была взята из работы по спектрам энергетических потерь электронов [7]. Определенная таким образом $I(C1s) = 290,8$ эВ имеет усредненное значение по отношению к атомам углерода с различным геометрическим положением относительно азота.

На рис. 3 (см. также табл.) приведены теоретические спектры, построенные на основании расчета *ab initio* в базисах 4-31G и STO-3G по программе GAUSSIAN-80 (версия В. Л. Бугаенко, В. Г. Закжевского, Н. Б. Кузьминского) и расчета MNDO [8].

Проведем идентификацию полученных спектров. Группа точечной симметрии молекулы пиридина — C_{2v} . Орбитали симметрии a_2 и b_1 формируют π -систему молекулы (перпендикулярно плоскости кольца), а орбитали a_1 и b_2 принадлежат σ -системе (в плоскости кольца). Согласно квантовохимическим расчетам, в порядке возрастания одноэлектронной

* Сообщение 3 см. [1].

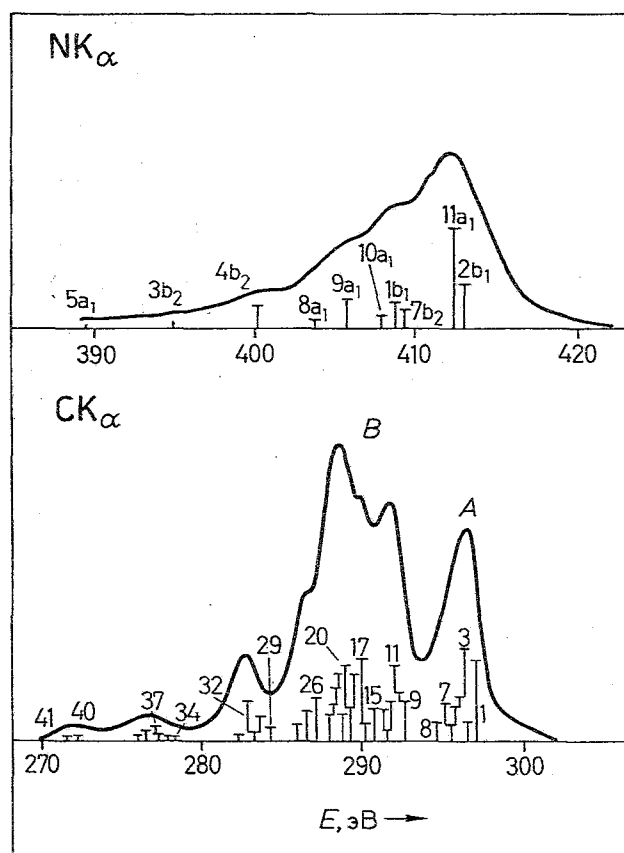


Рис. 3. Теоретические рентгеновские спектры пиридина. Расчет *ab initio* в базисе 4-31G

затянутых низкоэнергетических структур (шкала E) в $NK\alpha$ - и $CK\alpha$ -спектрах связано с тем, что в состав этих МО входят в виде небольшой примеси $2p$ -АО азота и углерода.

Орбитали $4a_1(C_{41}s)$, $2b_2(C_{3,51}s)$, $3a_1(C_{3,51}s)$, $2a_1(C_{2,61}s)$, $1b_2(C_{2,61}s)$ и $1a_1(N1s)$ по своему характеру подобны атомным.

Таким образом, на основании рентгеноспектральных данных (как экспериментальных, так и теоретических) можно сделать вывод, что

Идентификация отдельных линий теоретического $CK\alpha$ -спектра, приведенного на рис. 3

Линия	Переход	Линия	Переход	Линия	Переход
1	$1a_2 \rightarrow C_{2,61}s$	15	$10a_1 \rightarrow C_{2,61}s$	29	$8a_1 \rightarrow C_{41}s$
2	$2b_1 \rightarrow C_{2,61}s$	16	$10a_1 \rightarrow C_{3,51}s$	30	$4b_2 \rightarrow C_{2,61}s$
3	$1a_2 \rightarrow C_{3,51}s$	17	$10a_1 \rightarrow C_{41}s$	31	$7a_1 \rightarrow C_{2,61}s$
4	$2b_1 \rightarrow C_{3,51}s$	18	$6b_2 \rightarrow C_{2,61}s$	32	$4b_2 \rightarrow C_{3,51}s$
5	$11a_1 \rightarrow C_{2,61}s$	19	$6b_2 \rightarrow C_{3,51}s$	33	$4b_2 \rightarrow C_{41}s$
6	$2b_1 \rightarrow C_{41}s$	20	$6b_2 \rightarrow C_{41}s$	34	$7a_1 \rightarrow C_{3,51}s$
7	$11a_1 \rightarrow C_{3,51}s$	21	$9a_1 \rightarrow C_{2,61}s$	35	$7a_1 \rightarrow C_{41}s$
8	$11a_1 \rightarrow C_{41}s$	22	$5b_2 \rightarrow C_{2,61}s$	36	$3b_2 \rightarrow C_{2,61}s$
9	$7b_2 \rightarrow C_{2,61}s$	23	$9a_1 \rightarrow C_{3,51}s$	37	$3b_2 \rightarrow C_{3,51}s$
10	$1b_1 \rightarrow C_{2,61}s$	24	$5b_2 \rightarrow C_{3,51}s$	38	$3b_2 \rightarrow C_{41}s$
11	$7b_2 \rightarrow C_{3,51}s$	25	$9a_1 \rightarrow C_{41}s$	39	$6a_1 \rightarrow C_{2,61}s$
12	$1b_1 \rightarrow C_{3,51}s$	26	$5b_2 \rightarrow C_{41}s$	40	$6a_1 \rightarrow C_{3,51}s$
13	$7b_2 \rightarrow C_{41}s$	27	$8a_1 \rightarrow C_{2,61}s$	41	$6a_1 \rightarrow C_{41}s$
14	$1b_1 \rightarrow C_{41}s$	28	$8a_1 \rightarrow C_{3,51}s$		

высшими занятыми МО пиридина являются две орбитали π -системы и одна орбиталь, близкая по своей структуре к неподеленной паре электронов, локализованных на азоте. Теоретические спектры, построенные на основании ряда расчетов (за исключением некоторых деталей), удовлетворительно описывают результаты эксперимента (см. рис. 1—3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разложения рентгеновского излучения в спектры были использованы кристаллы ОНМ. Подробное описание особенностей работы с этим кристаллом и его характеристики даны ранее [1]. Кроме того, спектр азота исследовали на псевдокристалле миридата свинца ($NK\alpha$ (MYR)) с $2d = 8,05$ нм [9]. По сравнению со спектром азота, который был получен на кристалле ОНМ ($NK\alpha$ (ОНМ)), этот спектр несколько уширен (см. рис. 1). Все рассмотренные выше спектры исследовали для соединения в твердой фазе при температуре, близкой к температуре жидкого азота. Спектр $СК\alpha$ (NH_4AP) получен для газовой фазы. При этом использовали кристалл-анализатор NH_4AP , особенности работы с которым и его характеристика даны также в работе [1]; там же представлена методика обработки спектров и калибровка.

Для совмещения теоретических спектров, которые были получены на основании расчета *ab initio*, со шкалой энергий переходов (E) использовали значения энергий $N1s$ - и $C_{2,6}1s$ -уровней, взятых из этих же расчетов, но поскольку MNDO таких данных не дает, использовали результаты из базиса 4-31G.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Д. С. Уэрча (Колледж королевы Мэри, Лондон) за предоставленные кристаллы ОНМ и Н. А. Осмакову (Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск) за помощь в проведении расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юматов В. Д., Ерчак Н. П., Лукевич Э. // ХГС. — 1993. — № 9. — С. 1188.
2. Von Niessen W., Diercksen G. H. F., Cederbaum L. S. // Chem. Phys. — 1975. — Vol. 10. — P. 345.
3. Von Niessen W., Kraemer W. P., Diercksen G. H. F. // Chem. Phys. — 1979. — Vol. 41. — P. 113.
4. Jolly W. L., Bomben K. D., Eyermann C. J. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1984. — Vol. 31. — P. 433.
5. Kimura K., Katsumata S., Achiba Y., Yamazaki T., Iwata S. Handbook of the HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules. — Tokyo: Japan Scientific Soc. Press; New York: Halsted Press, 1981. — P. 204.
6. Мазалов Л. Н., Юматов В. Д. Электронное строение экстрагентов. — Новосибирск: Наука, 1984. — 200 с.
7. Horsley J. A., Stöhr J., Hitchcock A. P., Newburg D. C., Johnson A. L., Sette F. // J. Chem. Phys. — 1985. — Vol. 83. — P. 6099.
8. Близнюк А. А., Войтюк А. А. // ЖСХ. — 1986. — Т. 27, № 4. — С. 190.
9. Charles M. W. // J. Appl. Phys. — 1971. — Vol. 42. — P. 3329.

Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск 630090

Поступило в редакцию 19.04.93

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006