

2-取代吡啶衍生物的CNDO/2 计算和分子光谱研究

罗明道* 徐 顺** 焦庚辛

(武汉大学化学系, 武汉)

本文用 CNDO/2 方法计算了吡啶及其 2-取代衍生物, 测了其紫外光谱。通过红外、紫外光谱和量子化学计算的综合分析, 确定 2-吡啶酮与 2-羟基吡啶是互变异构体, 并推断 2-氨基吡啶的互变异构体存在, 从而很好地得到了此系列紫外光谱的线性规律。

近年来化学工作者从经验法和量子化学计算法两个角度, 在寻求系列化合物的物理化学性质所遵循的普遍规律方面, 做了大量的工作^[1~8], 在某些问题上已取得较大进展。现阶段这两种方法相辅相成, 随着研究的深入发展, 有可能对同一客观事物的规律性得出统一的表达式。

计算方法及参数的选择

我们运用 CNDO/2 方法^[4]对吡啶及其九种 2-取代衍生物进行了计算, 所采用的构型, 吡啶和 2-吡啶酮引自文献[5], 其它分子与吡啶和 2-吡啶酮不同的部分采用 Pople 标准数据, 引自文献[4]。

光谱与能级

吡啶及其 2-取代衍生物的紫外光谱波数 ν 与我们用 CNDO/2 方法计算的前沿轨道能级差 ΔE 列在表 1 中。将表中前八个化合物的紫外光谱波数 ν (以 1.986×10^{-23} J 为单位, 下同) 与前沿轨道能级差 ΔE (以 1.6022×10^{-20} J 为单位, 下同) 进行线性回归, 结果为:

$$\nu \times 10^{-4} = 2.1049 \cdot \Delta E + 2.5049 \quad (1)$$

$$r = 0.255$$

由关系式(1)计算的波数值及其相对误差也列在表 1 中。

由表 1 所列数据可以看出, 在回归分析中 2-羟基吡啶和 2-氨基吡啶的误差较大, 分别为 -10.67% 和 -8.89% , 它们的紫外光谱波数小于由 ΔE 计算出来的理论波数值。

在寻找原因的过程中, 我们考虑到这两种化合物可能是以其互变异构体的形式存在, 为了检验这一设想, 故又选用氯仿为溶剂, 测量了 2-羟基吡啶的红外光谱, 同时也测量了氯仿的红外光谱作为背景扣除。结果发现 2-羟基吡啶在 $1700 \sim 1600$ (1.986×10^{-23} J) 之间有强的羰基

1985 年 3 月 16 日收到。修改稿于 1986 年 2 月 13 日收到。

** 现在郑州大学化学系工作。

表 1 吡啶的 2-取代衍生物紫外光谱*波数及前沿轨道能级差

名 称	ΔE (1.6022×10^{-19} J)	ν (1.986×10^{-23} J)		
		实 验 值	理 论 值	相对误差(%)
吡 啶	0.6037	39063	37756	3.35
2-氟 吡 啶	0.6007	38835	37692	2.94
2-甲基吡啶	0.5935	38241	37541	1.83
2-氯 吡 啶	0.5660	37951	36962	2.61
2-吡啶甲酸	0.5516	37807	36659	3.04
2-乙酰吡啶	0.5333	37594	36272	3.52
2-羟基吡啶	0.5863	33784	37389	-10.67
2-氨基吡啶	0.5577	33784	36787	-8.89
2-吡 啶 酮	0.4883	33784	34671	-2.63
2-吡啶亚胺	0.4683	33784	33882	-0.29

* 1. 溶剂: 甲醇;

2. 紫外光谱仪: Shimadzu Recording Spectrophotometer UV-240(日本岛津)。

伸缩振动吸收, 此碳基的峰位向低波数移动, 可以断定它与共轭体系相连。由 2-羟基吡啶的红外光谱、紫外光谱以及 2-羟基吡啶、吡啶酮的 CNDO/2 计算, 可以确定在测量条件下, 试样主要是以互变异构体吡啶酮的形式存在。

2-氨基吡啶和 2-羟基吡啶的紫外光谱波数相同, 我们认为 2-氨基吡啶也应该有类似的结构。我们对 2-氨基吡啶设想的互变异构体也进行了 CNDO/2 处理, 并且认为测得的紫外光谱主要是它们的互变异构体产生的。根据这一想法, 我们运用 2-吡啶酮和 2-吡啶亚胺的前沿轨道能级差(具体数值也列在表 1 中)代替 2-羟基吡啶和 2-氨基吡啶的数据, 再进行线性回归, 结果为:

$$\nu \times 10^{-4} = 3.9465 \cdot \Delta E + 1.5400 \quad (2)$$

$$r = 0.951$$

由关系式(2)计算的部分波数值及其相对误差也列在表 1 中。

考虑互变异构体后的线性回归方程的相关系数由原来的 0.255 提高到 0.951, 最大相对误差由原来的 -10.67% 减小到 3.06%, 这进一步证实我们对 2-羟基吡啶和 2-氨基吡啶存在互变异构体推断的正确性。

关系式(2)说明吡啶的 2-取代衍生物的紫外光谱波长的位置与 HOMO 到 LUMO 的跃迁相联系, 因此前沿轨道能级的变化和紫外光谱 ν 的变化相一致。

参 考 文 献

- [1] 蔡遵生, 林少凡, 赵学庄, 高振衡, 高等学校化学学报, 1981, 463.
- [2] 蔡遵生, 吴本湘, 周一民, 赵学庄, 高振衡, 高等学校化学学报, 1982, 217.
- [3] 李 翔, 程津培, 赵学庄, 高振衡, 高等学校化学学报, 1983, 715.
- [4] Pople, J. A.; Beveridge, D. L., "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, London, 1970, p. 111, 163.
- [5] Bowen, H. J. M.; Donohue, J.; Jenkin, D. G.; Kennard, Oiga; Wheatley, P. J.; Whiffen, D. H., "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Chemical Society, London, 1958.

CNDO/2 Calculation and Spectral Studies on 2-Substituted Pyridines

Luo Ming-Dao* Xu Shun Jiao Gen-Xing

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

Abstract

Pyridine and some of its 2-substituted derivatives were calculated with CNDO/2 method. It was found that 2-pyridinol and 2(1H)-pyridone exist in the tautomeric equilibrium according to their IR, UV spectral analyses and the quantum chemical calculations. A similar tautomeric equilibrium was shown to exist in 2-aminopyridine.