



UDK:535.36:535.375

Dilafroz XUDOYBERDIYEVA,
Chirchiq davlat pedagogika universiteti Fizika kafedrası dotsenti v.b.
E-mail: xudoyberdiyevadilafroz915@gmail.com
Asadbek USMONJONOV,
Chirchiq davlat pedagogika universiteti Fizika kafedrası magistranti

O'zbekiston Milliy universiteti Fotonika kafedrası professori f.-m. f.d. Sh.Otajonov taqrizi asosida

VIBRATIONAL DYNAMICS OF THE 3-METHYLPYRIDINE MOLECULE AND THE REGULARITIES OF THE MANIFESTATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN RAMAN SPECTRA.

Annotation

In this work, the vibrational dynamics of the 3-methylpyridine molecule and the regularities of the manifestation of intermolecular interactions in the Raman spectra were studied. Based on Raman spectroscopy, the changes in the frequencies, intensities, and shapes of the main vibrational modes under the influence of the environment were analyzed. Special attention was paid to the spectral features of H-bonds formed due to the nitrogen atom and methyl group in the molecule. The experimental results showed a shift in the frequencies of some modes, a broadening of the lines, and a redistribution of intensities. These changes were explained by intermolecular association processes. The results obtained indicate a close relationship between intramolecular vibrations and intermolecular interactions. The results of the study serve to provide a deeper understanding of the structural-dynamic properties of nitrogen-containing aromatic compounds.

Key words: Raman scattering, 3-methylpyridine, intermolecular interaction, H-bond, low frequency.

ДИНАМИКА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ 3-МЕТИЛПИРИДИНА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СПЕКТРАХ РАМАНА

Аннотация

В данной работе исследована колебательная динамика молекулы 3-метилпиридина и закономерности проявления межмолекулярных взаимодействий в спектрах Рамана. На основе спектроскопии Рамана проанализированы изменения частот, интенсивностей и форм основных колебательных мод под воздействием окружающей среды. Особое внимание уделено спектральным особенностям водородных связей, образованных атомом азота и метильной группой в молекуле. Экспериментальные результаты показали сдвиг частот некоторых мод, уширение линий и перераспределение интенсивностей. Эти изменения были объяснены процессами межмолекулярной ассоциации. Полученные результаты указывают на тесную взаимосвязь между внутримолекулярными колебаниями и межмолекулярными взаимодействиями. Результаты исследования способствуют более глубокому пониманию структурно-динамических свойств азотсодержащих ароматических соединений.

Ключевые слова: Рамановское рассеяние, 3-метилпиридин, межмолекулярное взаимодействие, водородная связь, низкая частота.

3-METILPIRIDIN MOLEKULASINING TEBRANISH DINAMIKASI VA MOLEKULARARO TA'SIRLASHUVLARNING RAMAN SPEKTRLARIDA NAMOYON BO'LISH QONUNIYATLARI.

Annotatsiya

Ushbu ishda 3-metilpiridin molekulasining tebranish dinamikasi va molekulararo ta'sirlashuvlarning Raman spektrlarida namoyon bo'lish qonuniyatlari tadqiq qilindi. Raman spektroskopiyasi asosida asosiy tebranma modalar chastotalari, intensivliklari va spektral chiziqlar shaklining muhit ta'sirida o'zgarishi tahlil etildi. Molekula tarkibidagi azot atomi va metil guruhi tufayli yuzaga keladigan H - bog'lanishlarning spektral belgilariga alohida e'tibor qaratildi. Tajriba natijalarida ayrim modalar chastotalarining siljishi, chiziqlarning kengayishi va intensivliklarning qayta taqsimlanishi kuzatildi. Ushbu o'zgarishlar molekulararo assotsiatsiya jarayonlari bilan izohlandi. Olingan natijalar ichki molekulyar tebranishlar va molekulararo o'zaro ta'sirlar o'rtasidagi uzviy bog'liqlikni ko'rsatadi. Tadqiqot natijalari azot saqlovchi aromatik birikmalarning strukturaviy-dinamik xossalarni chuqurroq tushinishga xizmat qiladi.

Kalit so'zlar: Raman sochilish, 3-metilpiridin, molekulararo ta'sirlashuv, H-bog'lanish, quyi chastota.

Kirish. Molekulyar tizimlarda molekulararo o'zaro ta'sirlarni o'rganish zamonaviy molekulyar spektroskopiya va fizik kimyoning muhim masalalaridan biri hisoblanadi. Vodorod bog'lanishi, dipol-dipol o'zaro ta'siri hamda dispersiya kuchlari kabi zaif molekulararo kuchlar kondensirlangan fazadagi molekulyar tizimlarning tuzilishi, barqarorligi va dinamik xususiyatlarini belgilashda muhim rol o'ynaydi. Ushbu o'zaro ta'sirlar molekularaning tebranish xususiyatlariga sezilarli ta'sir ko'rsatadi va spektroskopik xarakteristikalarida kuzatiladigan o'zgarishlarga olib keladi. Shu sababli tebranish spektrlarini tahlil qilish molekulyar tizimlarda molekulararo o'zaro ta'sirlarning tabiati va kuchi haqida muhim ma'lumotlar beradi [1-2].

Zamonaviy spektroskopik usullar orasida Raman spektroskopiyasi molekularaning tebranish dinamikasi hamda molekulararo o'zaro ta'sirlarni o'rganishda alohida ahamiyatga ega. Raman sochilishi molekulaning tebranish harakati jarayonida qutblanishining o'zgarishiga sezgir bo'lib, bu usul turli muhitlarda molekularaning strukturaviy va dinamik xususiyatlarini tadqiq

qilish imkonini beradi. Raman spektrlaridagi chastota siljishlari, chiziqlarning kengayishi va intensivlikning qayta taqsimlanishi kabi spektral parametrlarning o'zgarishi ko'pincha muhitdagi molekulararo ta'sirlar hamda suyuq eritmalarida vodorod bog'lari hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'ladi [3-5].

Tarkibida azot atomi mavjud bo'lgan aromatik geterotsiklik birikmalar turli xil molekulararo o'zaro ta'sirlarda qatnashish qobiliyati tufayli katta ilmiy qiziqish uyg'otadi. Piridin va uning hosilalari shunday birikmalar sinfiga kiradi. Piridin halqasidagi azot atomida mavjud bo'lgan erkin elektron jufti proton donor molekular bilan vodorod bog'lanish hosil qilishi mumkin. Bunday o'zaro ta'sirlar molekulaning elektron tuzilishi hamda tebranish xususiyatlariga sezilarli ta'sir ko'rsatadi, ayniqsa suv kabi qutbli erituvchilarda [6].

3-metilpiridin (3-MP) piridinining hosilalaridan biri hisoblanadi. Metil guruhining mavjudligi halqa tizimidagi elektron zichlik taqsimotini o'zgartiradi hamda molekula ichidagi va molekulararo o'zaro ta'sirlarga ta'sir ko'rsatishi mumkin. Suvli muhitda piridin halqasidagi azot atomi suv molekulari bilan vodorod bog'lari hosil qilib, vodorod bog'langan komplekslar yoki molekulyar agregatlar shakllanishiga olib kelishi mumkin. Bunday o'zaro ta'sirlar molekulaning tebranish dinamikasiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi va Raman spektrlarida kuzatiladigan spektral chiziqlarning siljishi yoki intensivligining o'zgarishiga sabab bo'lishi mumkin [7].

Spektroskopik tadqiqotlar metilpiridinlarning tebranish spektrlari molekulyar muhitdagi o'zgarishlarga sezgir ekanligini ko'rsatgan. Ayniqsa aromatik halqaning "nafas olish" tebranishi molekulararo o'zaro ta'sirlar natijasida sezilarli chastota siljishini namoyon qiladi [8,9].

Shunga qaramay, 3-MP molekulasining tebranish dinamikasi hamda uning suvli eritmalarida molekulararo o'zaro ta'sirlarning Raman spektrlarida namoyon bo'lish qonuniyatlari yetarli darajada o'rganilmagan. Xususan, vodorod bog'lanishning halqa tebranishlari, jumladan "nafas olish" tebranishlariga ta'siri yanada batafsil tadqiq etishni talab qiladi. Shu nuqtai nazardan, 3-MP molekulasining tebranish dinamikasini hamda uning suvli eritmalarida molekulararo o'zaro ta'sirlarning namoyon bo'lish qonuniyatlarini o'rganish muhim ilmiy ahamiyatga ega. Raman spektroskopiyasi ushbu tizimda vodorod bog'lanishi va boshqa molekulararo effektlarning namoyon bo'lishini aniqlash uchun samarali usul hisoblanadi.

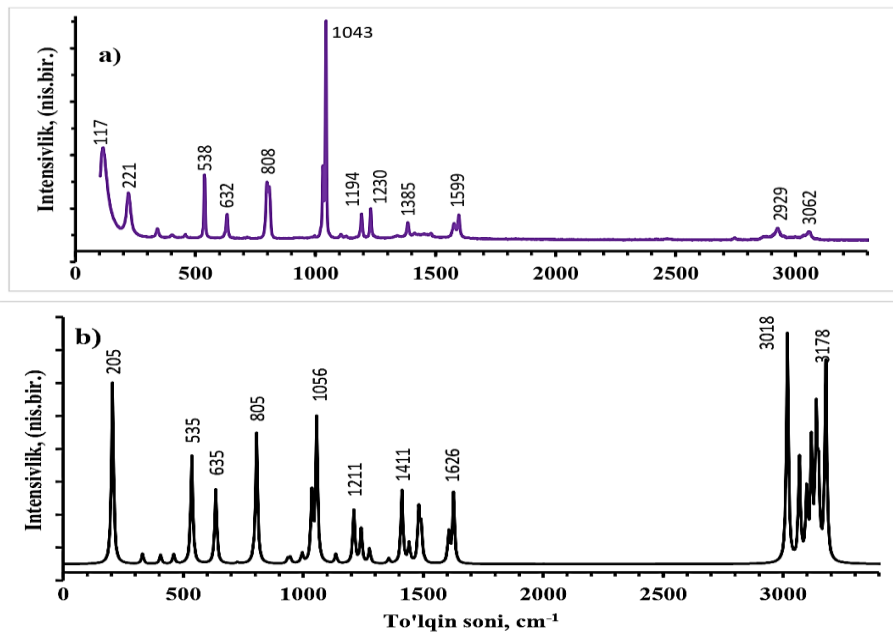
Mazkur ishning maqsadi 3-MP molekulasining tebranish dinamikasini tadqiq qilish hamda 3-MP+suv tizimining Raman spektrlarida molekulararo o'zaro ta'sirlarning namoyon bo'lish qonuniyatlarini aniqlashdan iborat.

Tadqiqot metodologiyasi. 3-MP AQShning Sigma-Aldrich kompaniyasidan sotib olindi. Uning tozaligi 99,5% bo'lib u qo'shimcha tozalashsiz spektrlarni yozib olish uchun ishlatilgan.

O'rganilayotgan namunaning Raman spektri Renishaw InVia Raman spektrometrida xona haroratida $100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ chastota diapazonida qayd etildi. Yorug'lik manbai sifatida 785 nm to'lqin uzunligiga ega 100 mVt lazer ishlatilgan.

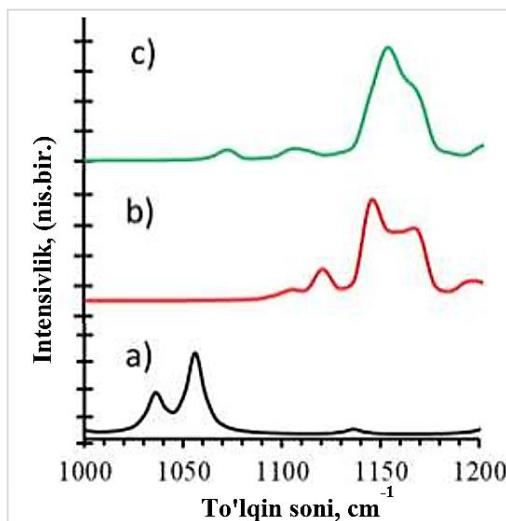
3-MP molekulasining optimal geometrik parametrlari va nazariy jihatdan hisoblangan Raman spektri ORCA dasturida zichlik funktsional nazariyasi (DFT) usuli va HF/6-311G** asos to'plami (B3LYP) yordamida olingan [10].

Tahlil va natijalar. 3-MP suyuqligida molekulararo ta'sirlashuvlarning piridin halqasi tebranish rejimlariga ta'sirini baholash uchun eksperimental va nazariy hisoblashlar bo'yicha tadqiqotlar olib borildi. 1-rasmda 3-MP suyuqligi uchun eksperimental olingan va nazariy hisoblangan Raman spektrlari keltirilgan. Eksperimental olingan spektr bilan nazariy hisoblangan spektr solishtirilganda, eksperimentda piridin halqasining simmetrik valent (nafas olish) tebranish rejimi bilan bog'liq spektral chizig'i 1043 cm^{-1} ga to'g'ri kelgan bo'lsa, nazariy hisoblanganda esa bu spektral chiziq 1056 cm^{-1} qiymatga to'g'ri keldi. Eksperiment va nazariy hisoblashlar qiymati farqi 13 cm^{-1} ga teng bo'ib, boshqa ayrim tebranishlar bilan bog'liq chastotalarda kichik siljishlar kuzatildi. Odatda, nazariy hisoblangan chastota qiymatlari elektronlar korelyatsiyasining ta'siri va bazislar to'plami kamchiliklari sababli, to'g'ri keladigan eksperimental olingan chastota qiymatlaridan yuqori bo'ladi.



1-rasm. 3-MP uchun eksperimental olingan (a) va nazariy hisoblangan (b) Raman spektrlarining umumiy ko'rinishi.

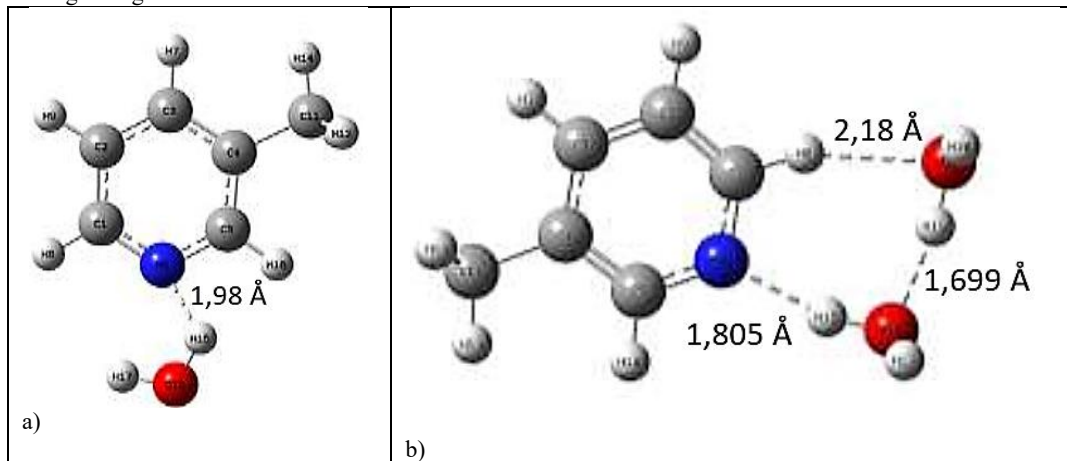
3-MP suyuqligida molekulararo ta'sirlashuvlarni tushuntirish uchun, toza 3-MP va suvli eritmasining nazariy Raman spektrlari hisoblandi. 3-MP molekulasi piridin halqasi simmetrik valent tebranish rejimiga tegishli nazariy hisoblash natijalari 2-rasmda keltirilgan.



2-rasm. 3-MP molekulasi piridin halqasi tebranishini nazariy hisoblangan Raman spektri: a) 3-MP monomeri, b) 3-MP+suv, c) 3-MP+2suv

3-MP monomerida bu tebranish rejimi bilan bog'liq spektral chiziq 1056 cm^{-1} qiymatga to'g'ri kelib, 3-MP monomeriga bitta suv molekulasini qo'shildi spektral chiziq yuqori chastota tomonga siljigan. Ikkita suv molekulasini qo'shildi siljish yana davom etgan. Bunday siljishga sabab 3-MP va suv kompleksi orasidagi C-N...H bog'lanish tufayli, halqaning zaryadlar taqsimoti o'zgarib, C-N bog' uzunliklari kamaygan.

3-MP va suv molekulari turli komplekslari uchun kvant-kimyoviy hisoblangan natijalar 3-rasmda ko'rsatilgan. 3a-rasmda 3-MP va suv molekulari hosil qilgan dimer keltirilgan bo'lib, 3-MP ning N₆ atomi bilan suv molekulasining H₁₅ atomi orasida C-N...H ko'rinishida ochiq shakldagi noodatiy vodorod bog'lanishli kompleks hosil bo'lar ekan, 2b-rasmdagi spektrning piridin halqasini tebranish chastotasi yuqori chastota tomonga siljishi shu bog'lanish tufaylidir. 3b-rasmda 3-MP va 2 ta suv molekulasini hosil qilgan kompleks ko'rsatilgan. Bu molekulyar kompleks yopiq shakldagi 3 ta vodorod bog'lanish batijasidir. Bunday holat eritma muhitida kechadigan jarayonlarni tadqiq qilish orqali ham molekula tuzilishi va xususiyatlari haqida muhim ma'lumotlar olish mumkinligini anglatadi.



3-rasm. 3-MP va suv molekulari kompleksi a) dimer, b) trimer.

Xulosa. Olingan natijalar 3-MP ning suvli eritmasida vodorod bog'langan strukturalar hosil bo'lishini ko'rsatdi. Ushbu o'zaro ta'sirlar asosan piridin halqasidagi azot atomi va suv molekulasining vodorod atomlari o'rtasida yuzaga keladi. Vodorod bog'lanish hosil bo'lishi molekulyar tizimning tebranish dinamikasiga ta'sir ko'rsatib, Raman spektrlarida ayrim chiziqlarning siljishi hamda intensivligining o'zgarishiga olib keladi.

Tadqiqot davomida 3-MP molekulasi piridin halqasi tebranishlarini tahlili, halqaning nafas olish tebranish rejimi molekulararo o'zaro ta'sirlarga sezgir ekanligini ko'rsatdi. 3-MP ning suvli eritmasi Raman spektridagi halqani nafas olish tebranishiga tegishli spektral polosaning yuqori chastota tomonga siljishi C-N...H ko'rinishidagi noodatiy vodorod bog'lanish sababli ekanligi aniqlandi.

Kuzatilgan spektral siljishlar va intensivlikdagi o'zgarishlar vodorod bog'lanish molekula skeletining kuch konstantalariga ta'sir ko'rsatishini tasdiqlaydi.

Olingan natijalar Raman spektroskopiyasi molekulyar eritmalarida molekulararo o'zaro ta'sirlarni o'rganishda samarali usul ekanligini ko'rsatadi. Tebranish spektrlarini tahlil qilish vodorod bog'langan komplekslarning hosil bo'lishini aniqlash hamda ularning Raman spektrlarida namoyon bo'lish qonuniyatlarini tushuntirish imkonini beradi.

Shunday qilib, 3-metilpiridin–suv tizimini o'rganish molekulaning tebranish xususiyatlari hamda eritmadagi molekulararo o'zaro ta'sir mexanizmlari haqida muhim ma'lumotlar beradi. Ushbu tadqiqot natijalari geterotsiklik molekullarda vodorod bog'lanish jarayonlarini chuqurroq tushunishga hamda kelgusidagi spektroskopik va nazariy tadqiqotlar uchun asos bo'lib xizmat qilishi mumkin.

ADABIYOTLAR

1. Jeffrey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press, 1997. P.299.
2. Desiraju G.R., Steiner T. The Weak Hydrogen Bond. Oxford University Press, 1999. P.507.
3. Long D.A. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering. Wiley, 2002. P.610.
4. Schrader B. Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications. VCH Publishers, 1995. P.787.
5. Ferraro J.R., Nakamoto K., Brown C.W. Introductory Raman Spectroscopy. Academic Press, 2003. P. 435.
6. Katritzky A.R., Rees C.W. Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Pergamon Press, 1984. P.371.
7. Marcus Y. The Properties of Solvents. Wiley, 1998. P.399.
8. Fukushima, K., Yamaji, M. Temperature dependence of Raman spectra of pyridine in hydrogen-bonding solvents. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1982, 55, 2779–2782.
9. Berg, E. R. Freeman, S. A.; Green, D. D.; Ulness, D. J. Hydrogen bonding effects on pyridine ring vibrational modes studied by Raman spectroscopy. Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110, 13434–13446.
10. Neese F. The ORCA program system. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2012. V.2. N.1. P. 73–78.