ПЕРЕНОСИМОСТЬ МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ КОРРЕКЦИИ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ МОЛЕКУЛ С ГЕТЕРОАТОМАМИ ИЗ ГРУППЫ IVA

[1]Панченко Ю.Н., [2]Де Марэ Ж.Р., [1]Абраменков А.В., [3]Бэрд М., [1]Болесов И.Г.
[1]Московский госуниверситет, г. Москва
[2]Свободный университет Брюсселя, г. Брюссель
[3]Университет Уэльса, г. Бангор

[1]Панченко Ю.Н.
[2]Де Маре Ж.Р.
[1]Абраменков А.В.
[3]Бэрд М.
[1]Болесов И.Г.
[1]Московский госуниверситет
[2]Свободный университет Брюсселя
[3]Университет Уэльса

Выполнены квантово-механические расчёты структур и силовых полей (ХФ/6-31ГФ*//ХФ/6-31ГФ*) 3,3-диметилбутена-1 [1], цикло-пропена, 1-метил-, 1,2-диметил- и 3,3-диметил-циклопропена [2, 3], а также 3,3-диметил-1,2-бис(трет-бутил)циклопропена [4], 3,3-диме-тил-1,2-бис(триметилсилил)циклопропена [5], 3,3-диметил-1,2-бис-(триметилгермил)циклопропена [6], 3,3-диметил-1-(триметилсилил)-циклопропена [7] и 3,3-диметил-1-(триметилгермил)циклопропена [8]. Определены масштабирующие множители [9, 10] для коррекции квантово-механических силовых полей первых четырёх соединений с использованием экспериментальных частот их лёгких изотопомеров. Полученный набор масштабирующих множителей перенесен на силовые поля остальных молекул. С масштабированными квантово-механическими силовыми полями этих молекул решены колебате-льные задачи. Проведены колебательные анализы для всех указанных молекул. В таблицах приведены значения некоторых геометрических параметров (табл. 1), масштабирующих множителей, масштабирован-ных силовых постоянных (табл. 2) и частот колебаний (табл. 3). Для колебаний одного типа во всех молекулах использован одинаковый масштабирующий множитель. Обнаружены существенные изменения в геометрических параметрах и силовых постоянных в указанном ряду молекул. Приведенные результаты колебательных анализов показывают переносимость масштабирующих множителей в ряду родственных производных циклопропена с гетероатомами из группы IVA периодической системы Менделеева, что объяснено подобным строением их внешних электронных оболочек. Предлагаемый подход открывает дополнительные возможности для этой широко применяемой процедуры предсказания колебательных спектров слож-ных молекул, основанной на предположении, что относительные ошибки квантово-механического расчёта силового поля одинаковы в ряду родственных молекул при одинаковом уровне расчётов.

Таблица 1. Некоторые оптимизированные геометрические параметры (Å и град.) 3,3-диметилбутена-1, 3,3-диметил-1,2-бис(трет-бутил)циклопропена, 3,3-диметил-1,2-бис(триметилсилил)циклопропена, 3,3-диметил-1,2-бис-(триметилгермил)циклопропена.

Параметр X = C, Si, Ge	r(=C–X(CH3)3)	r(X–CH3)	∠C=C–X
бутен-1 X = C	1.517	1.533	128.16
дибутил X = C	1.502	1.534	153.28
дисилил X = Si	1.866	1.889	151.39
дигермил X = Ge	1.916	1.948	151.48

Таблица 2. Некоторые масштабированные силовые постоянные (мдин/Å, мдин и мдин × Å) 3,3-диметилбутена-1, 3,3-диметил-1,2-бис(трет-бутил)циклопропена, 3,3-диметил-1,2-бис(триметилсилил)циклопропена, 3,3-диметил-1,2-бис-(триметилгермил)циклопропена.

Силовая постоян. X= C, Si, Ge	=C–X(CH3) вал.	X–CH3 с.вал.	C=C–X деф.	–X(CH3)3 с.деф.	–X(CH3)3 с.маят.
Масшт. множ.	0.8278	0.9075	0.9197	0.6863	0.7879
бутен X= C	4.157	4.631	1.211	0.968	1.164
дибутил X= C	4.178	4.643	0.620	0.949	1.036
дисилил X= Si	2.732	2.936	0.295	0.599	0.620
дигермил X= Ge	2.818	2.906	0.230	0.502	0.560

Таблица 3. Некоторые экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний (см–1) 3,3-диметилбутена-1 (I), 3,3-диметил-1,2-бис(трет-бутил)циклопропена (II), 3,3-диметил-1,2-бис(триметилсилил)циклопропена (III) и 3,3-диметил-1,2-бис(триметилгермил)-циклопропена (IV)

Отнесение X = C, Si, Ge	ν(=C–X)с. вал.	ν(=C–X)ас. вал	ν(–XC3)с. вал.	ν(–XC3)асвал.	δ(–XC3)с.деф.	δ(–XC3)ас. деф.	δ(–XC3)ас. деф.	ρ(–XC3)с. маят.	ρ(–XC3)ас. маят.
I (экс.)	883	-	718	927	355	318	355	-	298
I (рас.)	879	-	709	932	363	318	351	282	299
II (рас.)	567	716	833	931	376	336	360	285	288
III (экс.)	448	522	632	694	202	171	-	221	253
III (рас.)	427	524	624	688	212	174	188	229	241
IV (экс.)	413	491	574	604	184	153	-	188	203
IV (рас.)	398	500	589	623	172	158	159	182	202

Литература

1. *Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н., Абраменков А.В.,* Журн. физ. химии. 73 (1999) 1422-1428.
2. *Де Марэ Ж.Р., Краснощеков С.В., Панченко Ю.Н., Степанов Н.Ф.,* Журн. орг. химии., 33 (1997) 860-866.
3. *Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н., Абраменков А.В.,Бэрд М.С., Тверезовский В.В., Низовцев А.В., Болесов И.Г.,* Журн. физ. химии, 74 (2000) 432-440.
4. *Panchenko Yu.N., De Mare′G.R.*, Spectrochim. Acta, 59A (2003) 329-334.
5. *Panchenko Yu.N., De Mare′ G.R., Abramenkov A.V., Baird M.S., Tverezovsky V.V., Nizovtsev A.V., Bolesov I.G.,* Spectrochim. Acta, 59A (2003) 2087-2098.
6. *Panchenko Yu.N., De Mare′G.R., Abramenkov A.V., Baird M.S., Tverezovsky V.V., Nizovtsev A.V., Bolesov I.G.,* Spectrochim. Acta, 59A (2003) 1733-1744.
7. *De Mare′G.R., Panchenko Yu.N., Abramenkov A.V., Baird M.S., Tverezovsky V.V., Nizovtsev A.V., Bolesov I.G.*, Spectrochim. Acta, 59A (2003) 2063-2072.
8. *De Mare′ G.R., Panchenko Yu.N., Abramenkov A.V., Baird M.S., Tverezovsky V.V., Nizovtsev A.V., Bolesov I.G.,* Spectrochim. Acta, 59A (2004) 519-526.
9. *Панченко Ю.Н.*, Изв. РАН, сер. хим. (1996) № 4, 800-.
10. *Panchenko Yu.N.,* J. Mol. Struct., 567-568 (2001) 217-230.