

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЦИКЛОПРОПЕНА И ЕГО 1-МЕТИЛ- И 1,2-ДИМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ*

© Ж.Р.Де Марэ¹, С.В.Краснощечков², Ю.Н.Панченко², Н.Ф.Степанов²

G.R.De Mare, Universite Libre de Bruxelles, Faculte des Sciences, Chimie Physique Moleculaire, CP160/09, Av. F.D.Roosevelt 50 B-1050 Bruxelles, Belgium, e-mail: gdemare@ulb.ac.bez

² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

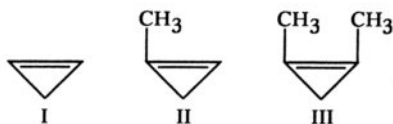
119899, Москва, В-234, Воробьевы горы;

факс (095) 932-8846, e-mail: panchenk@physch.chem.msu.su

Поступило 25 XI 1996

Выполнен анализ экспериментальных частот колебаний циклопропена и его 1-метил- и 1,2-диметилпроизводных в теоретическом приближении ХФ/6-31 ГФ* с использованием техники масштабирования. Масштабирующие множители для силового поля циклопропена определены с привлечением экспериментальных частот только легкого (h_4) изотомера. Масштабированное квантово-механическое силовое поле использовано для предсказания колебательных спектров всех дейтерированных изотопомеров циклопропена. Для 1-метилциклопропена набор масштабирующих множителей дополнен пятью масштабирующими множителями (исходное значение 0.8) для координат, ответственных за колебания метильной группы. Эти пять масштабирующих множителей оптимизированы с помощью экспериментальных частот 1-метилциклопропена. Конечный набор масштабирующих множителей применен для эмпирической коррекции квантово-механического силового поля 1,2-диметилциклопропена. Выполнен колебательный анализ последних двух соединений.

Для циклопропена (I) определение структуры и колебательный анализ проведены в работах [1–12]. В то же время для 1-метил- и 1,2-диметилзамещенных циклопропенов (II, III) выполнено очень ограниченное число исследований, соответственно [13–15] и [8, 13, 16].



Два недавних колебательных анализа соединения (I) основаны на неэмпирическом расчете [10] и на эмпирической потенциальной функции (определенной решением обратной колебательной задачи [12]) соответственно. Первый [10] включал масштабирование квантово-механического силового поля. Каждой диагональной силовой постоянной был придан от-

дельный масштабирующий множитель, а для всех недиагональных силовых постоянных использован один и тот же масштабирующий множитель. Масштабирующие множители были определены по экспериментальным частотам четырех (легкого и дейтерированных) изотопомеров соединения (I), обладающих симметрией C_{2v} . Однако, как показано в работе [17], эта процедура имеет определенный недостаток: она основана на предположениях, что относительная точность диагональных и недиагональных силовых постоянных, определенных неэмпирическими методами для данного уровня теории, различна и что все недиагональные силовые постоянные могут быть исправлены одним и тем же масштабирующим множителем. Ранее эта схема масштабирования была использована в работе [18]. Во втором случае эмпирическая потенциальная функция [12] подогнана к основным колебательным частотам восьми из девяти возможных водородно-дейтериевых изотопомеров (I). Сравнение результатов, полученных в результате этих двух колебательных анализов, обнаруживает некоторые

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-03-34085).

противоречия в отнесениях ряда основных колебаний. Они будут обсуждены ниже.

Насколько нам известно, колебательный анализ соединений (II) и (III) на современном (ХФ/6-31 ГФ* [19]) теоретическом уровне не был проведен. Следовательно, целесообразно выполнить совместный колебательный анализ этих трех родственных молекул и получить информацию о возможном влиянии метильного замещения на колебательные частоты циклопропенового кольца.

Методы и результаты. Геометрия соединений (I—III) полностью оптимизирована с помощью программы ГАУССИАН-92 [20] в приближении Хартри—Фока с валентнорасщепленным базисом 6-31 ГФ* [19] (ХФ/6-31 ГФ*). Оптимизация проведена без замораживания основных орбиталей. Геометрические параметры представлены в табл. 1 с соответствующими экспериментальными данными для соединений (I) и (II). Силовые постоянные в декартовых координатах рассчитаны в приближении ХФ/6-31 ГФ* // ХФ/6-31 ГФ*. Они преобразованы в локальные (валентные) координаты симметрии [21] и масштабированы согласно методу Пулаи [22—24]. К процедуре масштабирования привлечены только экспериментальные частоты легкого (h_4) изотомера (I) (табл. 2). Оптимизированная неэмпирическая геометрия использовалась без эмпирической коррекции. Теоретическое обоснование этой техники [22—24] приведено в работах [25] и [26]. Полученные масштабированные множители даны в табл. 3. Колебательные частоты легкого и всех дейтерированных изотопомеров соединения (I) рассчитаны с масштабированным силовым полем и перечислены в табл. 2. Масштабирующие множители для циклопропена (I) перенесены на соответствующую часть квантово-механического силового поля метильного производного (II) без изменения. Другая часть масштабированных множителей, которые ответственны за метильную группу, принята равной 0.8. Соответствующее масштабированное силовое поле соединения (II) привлечено для решения колебательной задачи. Полученные при этом колебательные частоты позволили переотнести некоторые экспериментальные полосы, измеренные в работе [15]. Эти уточненные отнесения полос соединения (II) использованы для оптимизации пяти дополнительных масштабированных множителей. Масштабирующий множитель для торсионной координаты группы CH_3 не варьировался и принят равным 1.0. Окончательный набор масштабированных множителей (табл. 3) использован для исправления силового поля диметильного производного (III),

рассчитанного в приближении ХФ/6-31 ГФ* // ХФ/6-31 ГФ*. Рассчитанные и экспериментальные частоты этих двух молекул собраны в табл. 4 и 5. Рисунки, содержащие нумерацию атомов, и таблицы, содержащие определение координат и масштабированные силовые постоянные, могут быть получены от авторов по требованию.

Порядки связей рассчитаны в приближении ХФ/6-31 ГФ* // ХФ/6-31 ГФ* по программе MONSTERGAUSS [27] по методу Майера [28].

Обсуждение. Согласие между рассчитанными и экспериментальными геометрическими параметрами циклопропенов (I) и (II), очевидно, можно считать удовлетворительным (см. табл. 1). Однако наиболее важная особенность результатов табл. 1 состоит в малом изменении оптимизированных структурных параметров трехчленных циклов при переходе от одного члена к другому в этом ряду молекул. Такое же утверждение справедливо также для метильных групп в этих молекулах.

Предыдущие колебательные анализы соединения (I) в работах [10] и [12] привели к надежному отнесению частот для изотомера d_0 (см. табл. 2). Это стало очевидным из наших предварительных расчетов с квантово-механическим силовым полем, исправленным при помощи одного масштабировющего множителя 0.8, и с масштабированным силовым полем, полученным по хорошо известному методу Пулаи [22—26] с полностью оптимизированными масштабированными множителями.

Как было показано ранее [26], масштабированное квантово-механическое силовое поле для изотомера d_0 может быть использовано для точного предсказания колебательных частот всех дейтерированных изотопомеров молекулы, даже если их частоты не были привлечены для определения масштабированных множителей. Это в общем вновь подтверждено результатами табл. 2: большинство предсказанных частот дейтерированных изотопомеров соединения (I) подтверждают отнесения, данные в работах [7, 10, 12]. Однако наш расчет позволяет сделать выбор между двумя версиями отнесений, предложенных в работах [10] и [12]. Например, в работе [10] частота 863 см^{-1} отнесена к основным колебаниям ν_{10} и ν_{14} в соединении 3,3- d_2 -(I) и к ν_{11} и ν_{14} в производном d_4 -(I). С другой стороны, в работе [12] предложено полосы при $\sim 858, 853, 839$ и 839 см^{-1} приписать соответственно вышеупомянутым основным колебаниям. Результаты настоящих расчетов показывают, что полоса при 839 см^{-1} действительно должна быть отнесена к ν_{11} в производном d_4 -(I). Однако отнесение той же самой по-

лосы 839 см^{-1} к ν_{14} этого изотопомера [12] представляется сомнительным. Настоящая работа подтверждает отнесение полосы 853 см^{-1}

к ν_{14} в производном 3,3- d_2 -(I). Отметим чрезвычайно хорошее согласие между рассчитанными и экспериментальными частотами как для

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные геометрические параметры циклопропена (I), 1-метилциклопропена (II) и 1,2-диметилциклопропена (III)

Параметр	I			II		III
	МВ [4]	ХФ/6-31ГФ*	ХФ/6-31ГФ** [10]	МВ [14]	ХФ/6-31ГФ*	ХФ/6-31ГФ*
$r(\text{C}=\text{C})$, Å	1.296	1.276	1.275	1.300	1.277	1.278
$r(\text{C}-\text{C})\text{H}$, Å	1.509	1.495	1.496	1.515	1.495	—
$r(\text{C}=\text{H})$, Å	1.072	1.068	1.067	1.070	1.068	—
$r(\text{C}-\text{H})$, Å	1.088	1.083	1.084	1.087	1.084	1.086
$\angle \text{C}=\text{C}-\text{H}$, град	149.885	150.17	150.1	150.	150.40	—
$\angle \text{H}-\text{C}-\text{H}$, град	114.657	112.93	113.0	114.7	112.70	112.50
$r(\text{C}-\text{C})\text{CH}_3$, Å	—	—	—	—	1.496	1.496
$r(\text{C}-\text{CH}_3)$, Å	—	—	—	1.476	1.482	1.484
$r(\text{C}-\text{H}_{\text{пл.}})$, Å	—	—	—	1.085	1.084	1.084
$r(\text{C}-\text{H}_{\text{непл.}})$, Å	—	—	—	1.098	1.086	1.086
$\angle \text{CCH}_{\text{пл.}}$, град	—	—	—	111.	111.21	111.27
$\angle \text{CCH}_{\text{непл.}}$, град	—	—	—	—	110.33	110.48
$\angle \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$, град	—	—	—	152.8	151.73	151.90
$\angle \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$, град	—	—	—	50.8	50.55	50.57
$\angle \text{H}_{\text{пл.}}-\text{C}-\text{H}_{\text{непл.}}$, град	—	—	—	109.	108.74	108.57

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний циклопропена (I) и его дейтеропроизводных (см^{-1})^a

Отнесение	C_2V Тип	d_0		$1,2-d_2$		$3,3-d_2$		d_4	
		Эксперимент [12]	Расчет	Эксперимент [12]	Расчет	Эксперимент [12]	Расчет	Эксперимент [12]	Расчет
$\nu(\text{C}-\text{H})\text{с. вал.}$	a_1	3158	3162	2435	2418	3151	3162	2435	2419
$\nu(\text{CH}_2)\text{с. вал.}$		2909	2926	2904	2927	2144	2119	2142	2118
$\nu(\text{C}-\text{C})\text{вал.}$		1653	1653	1572	1563	1648	1642	1548	1534
$\delta(\text{CH}_2)\text{нож.}$		1483	1490	1460	1471	1154	1148	1147	1145
$\nu(\text{C}-\text{C})\text{с. вал.}$		1110	1106	1094	1083	1048	1045	1023	1010
$\rho(\text{C}-\text{H})\text{с. маятн.}$		905	893	669	655	890	876	639	651
$\tau(\text{CH}_2)\text{крут.}$	a_2	(996)	991	986	991	736	727	749	764
$\chi(\text{C}-\text{H})\text{с. веерн.}$		820	813	(665)	656	815	822	(637)	625
$\nu(\text{C}-\text{H})\text{а. вал.}$	b_1	3124	3120	2320	2294	3118	3120	2313	2294
$\chi(\text{CH}_2)\text{веерн.}$		1043	1043	1042	1042	—	885	885	907
$\rho(\text{C}-\text{H})\text{а. маятн.}$		1011	1021	880	891	1014	1021	839	840
$\nu(\text{C}-\text{C})\text{а. вал.}$		769	774	680	676	710	699	637	627
$\nu(\text{CH}_2)\text{а. вал.}$	b_2	2995	2977	2995	2977	2260?	2218	2262?	2218
$\rho(\text{CH}_2)\text{маятн.}$		1088	1084	1080	1083	853	850	—	847
$\chi(\text{C}-\text{H})\text{а. веерн.}$		569	579	431	438	562	570	424	430

Примечание. ^a Частоты в скобках получены из косвенных экспериментальных данных, включая расчеты с использованием правила произведений или комбинационных частот [12].

Таблица 2 (продолжение)

Отнесение	C_s Тип	1-d ₁		1,3,3-d ₃		C_s Тип	3-d ₁		C_i Тип	1,3-d ₂	
		Эксперимент [12]	Расчет	Эксперимент [12]	Расчет		Эксперимент [12]	Расчет		Эксперимент [12]	Расчет
$\nu(C-H)_{с. вал.}$	a'	3133	3142	3133	3142	a'	3149	3162	a	3134	3142
$\nu(CH_2)_{с. вал.}$		2905	2927	2144	2118		2963	2953		2972	2953
$\nu(C=C)_{вал.}$		1607	1602	1593	1585		1649	1646		1598	1590
$\delta(CH_2)_{нож.}$		1480	1483	1148	1146		1354	1359		1348	1357
$\nu(C-C)_{с. вал.}$		1106	1097	1044	1038		1102	1102		1104	1093
$\rho(C-H)_{с. маятн.}$		678	671	647	636		880	870		771	773
$\tau(CH_2)_{крут.}$	a''	(991)	991	725	707	a''	—	840		(821)	837
$\chi(C-H)_{с. веерн.}$		760	756	770	785		817	807		749	734
$\nu(C-H)_{а. вал.}$	a'	2376	2358	2379	2359		3117	3120		2384	2359
$\chi(CH_2)_{веерн.}$		1041	1042	862	882		1021	1023		1020	1022
$\rho(C-H)_{а. маятн.}$		974	980	966	966		1009	1020		979	982
$\nu(C-C)_{а. вал.}$		801	802	(770)	758		718	708		657	648
$\nu(CH_2)_{а. вал.}$	a''	2994	2977	2261?	2218	a'	2203?	2167		2184	2167
$\rho(CH_2)_{маятн.}$		1087	1083	850	849		927	922		903	899
$\chi(C-H)_{а. веерн.}$		479	487	471	477		565	574		475	481

ν_{11} , так и для ν_{14} других изотопомеров. Рассчитанная частота, 885 см^{-1} , для ν_{10} в производном 3,3-d₂-(I) выше, чем предложенные полосы при 863 и $\sim 858\text{ см}^{-1}$ [12]. Согласно приведенному выше рассмотрению частоты, предложенные в работах [10] и [12] как ν_{10} в соединении 3,3-d₂-(I) и ν_{14} в производном d₄-(I), не представляются разумными экспериментальными аналогами для рассчитанных значений. Некоторые неточные отнесения в работе [10] возможно вызваны примененной схемой масштабирования и, как результат этого, большим числом масштабирующих множителей (16) и использованных экспериментальных частот. Однако экспериментальные отнесения ν_{10} в соединении 3,3-d₂-(I) и ν_{14} в производном d₄-(I), по-видимому, остаются невыясненными.

То же самое, очевидно, справедливо для антисимметричных валентных колебаний фрагментов $>CD_2$ и $>CHD$. Действительно, все рассчитанные частоты для антисимметричных валентных колебаний, ν_{13} , этих молекулярных фрагментов представляются заниженными. К сожалению, можно было проанализировать только экспериментальный спектр соединения 1,3-d₂-(I) в работе [12]. Область ИК спектра этой молекулы в газовой фазе, соответствующая антисимметричным валентным колебаниям, обладает тремя максимумами средней интенсивности с контурами типа С при 2194 , 2203 и 2211 см^{-1} . Спектр КРС состоит из двух поляризованных полос, 2184 и 2201 см^{-1} , интенсивности

которых были оценены как, соответственно, сильная и средняя [12]. Эта экспериментальная особенность позволяет отнести полосу при 2184 см^{-1} к $\nu(CHD)_{вал.}$ (см. ν_{13} в табл. 2). Очевидно соответствующие области спектров других частично дейтерированных изотопомеров также следует подвергнуть подобному анализу (см. табл. 2). Однако необходимо иметь в виду большую ангармоничность, присущую валентным колебаниям связей C—H и C—D.

Теоретический колебательный анализ, выполненный для 1-метилпроизводного (II) (см. табл. 4), показывает, что некоторые экспериментальные полосы этой молекулы следует переотнести в рамках того же самого типа симметрии по сравнению с экспериментальным отнесением работы [15]. Они соответствуют основным колебаниям ν_3 , ν_{10} — ν_{14} типа симметрии a_z и основным колебаниям ν_{16} , ν_{18} , ν_{19} , ν_{21} и ν_{22} типа симметрии a_{zz} . Кроме того, четыре очень слабых полосы (3070.9 , 3049 , 1400 и 1308 см^{-1}) исключены нами из списка основных частот. Полоса при 1168 см^{-1} приписана колебанию ν_9 симметрии a_z (см. табл. 4). Отнесения, предложенные в настоящей работе, подтверждены такими экспериментальными данными, как контуры ИК полос (табл. 4) и степенями депolarизации. К сожалению, эти параметры не могут быть получены с достаточной степенью надежности для некоторых слабых полос. Следует подчеркнуть, что большинство частот в спектрах соединения (II) предсказаны путем пе-

реноса масштабирующих множителей из циклопропена (I) и что практически только частоты, принадлежащие группе CH_3 , использованы при оптимизации остальных масштабирующих множителей (см. масштабирующие множители в табл. 2 под горизонтальной линией). Набор масштабирующих множителей, полученных при этой последней оптимизации, был использован для коррекции силового поля молекулы 1,2-диметилциклопропена (III), найденного в приближении $\text{ХФ/6-31 ГФ}^* // \text{ХФ/6-31 ГФ}^*$, и для проведения теоретического колебательного анализа этой молекулы. Отнесения частот, принадлежащих фрагменту CH_3 , находятся в хорошем согласии с результатами колебательного анализа пропена (см., например, [29]).

Таблица 3

Масштабирующие множители для циклопропена (I), 1-метил- и 1,2-диметилциклопропенов (II, III)

Тип координат	Масштабирующий множитель
C=C вал., C-C вал., C=C-H маятн.	0.7649
C-H вал.	0.8132
CH_2 вал.	0.8255
CH_2 деформ.	0.7967
CH_2 веерн.	0.7554
C-H веерн.	0.6896
CH_3 вал.	0.8193
C- CH_3 вал.	0.8584
=C-C маятн.	0.9197
CH_3 деформ.	0.7971
C- CH_3 неплоск.	0.7197
C- CH_3 крут.	1.0

Табл. 5 содержит предсказанные теоретические частоты колебаний соединения (III) и несколько экспериментальных ИК полос, измеренных в 1960 г. [16]. К сожалению, данные о контурах полос в работе [16] отсутствуют. Тем не менее, хорошее совпадение рассчитанных частот с этим небольшим количеством экспериментальных данных позволяет предположить, что проведенные расчеты точно воспроизводят колебательный спектр соединения (III). Имея это в виду, целесообразно рассмотреть некоторые закономерности в колебательных спектрах циклопропенов (I—III).

Положения полос метиленовой группы CH_2 довольно характеристичны (см. табл. 2, 4 и 5). Сопоставление отнесения частот колебаний метиленовой группы CH_2 в циклопропенах (I—III) с отнесением соответствующих частот пропана,

Таблица 4

Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний 1-метилциклопропена (II) (см^{-1})

Отнесение	C_s Тип	Эксперимент [15]	Тип контура	Расчет
$\nu(\text{C-H})$ вал.	a'	3133		3135
$\nu(\text{CH}_3)$ а. вал.		2958.1	A	2974
$\nu(\text{CH}_2)$ с. вал.		2929	A	2912
$\nu(-\text{CH}_3)$ с. вал.		2894.6	A	2901
$\nu(\text{C=C})$ вал.		1788	B	1788
$\delta(\text{CH}_2)$ нож.		1486.5	A	1497
$\delta(-\text{CH}_3)$ а. деф.		1449.9	A/B	1452
$\delta(-\text{CH}_3)$ с. деф.		1390.1	A	1390
$\nu(\text{C-CH}_3)$ вал.		1168		1163
$\nu(\text{C-C})$ с. вал., кольцо		1059		1063
$\chi(\text{CH}_2)$ веерн.		1031.7	A	1044
$\rho(\text{CH}_3)$ маятн.		964.0	B	952
$\rho(\text{C-H})$ маятн.		919.0	A	914
$\nu(\text{C-C})$ а. вал., кольцо		665		661
$\rho(\text{C=C-H}_3)$ маятн.		331		332
$\nu(\text{CH}_2)$ а. вал.	a''	2973.1	C	2960
$\nu(\text{CH}_3)$ а. вал.		(2973)		2953
$\delta(-\text{CH}_3)$ а. деф.		(1450)		1449
$\rho(\text{CH}_2)$ маятн.		1096.6	C	1095
$\rho(\text{CH}_3)$ маятн.		(1032)		1033
$\tau(\text{CH}_2)$ крут.		949.6	C	963
$\chi(\text{C-H})$ веерн.		696.0	C	699
$\chi(\text{C-CH}_3)$ веерн.		283		283
$\tau(-\text{CH}_3)$ торс.		-		160

принятом, например, в работе [30], обнаруживает очень хорошее совпадение только для частот колебаний $\delta(\text{CH}_2)$ нож. и $\nu(\text{CH}_2)$ с.вал. Более интересно поведение полос, непосредственно принадлежащих трехчленным циклам в соединениях (I—III). Действительно, положение полос, отнесенных как симметричные и антисимметричные колебания формальных ординарных связей C—C, в кольцах этих трех молекул довольно необычны (см. табл. 2, 4 и 5). Сравнение значений частот антисимметричных валентных колебаний связи C—C молекул соединений (I—III) (ν_{12} в табл. 2, ν_{14} в табл. 4 и ν_{25} в табл. 5 соответственно) показывает, что замещение кольца одной метильной группой при двойной связи понижает частоту на 100 см^{-1} , в то время как замещение второй метильной группой при двойной связи не приводит к какому-либо явному дополнительному влиянию на частоту этой фундаментальной полосы. Напротив, частота соответствующего симметричного колебания [$\nu(\text{C-C})$ с.вал.] понижается на 50 см^{-1} (см. ν_{10} в табл. 4), а затем повышается на

100 см⁻¹ (см. ν_8 в табл. 5) соответственно при замещении одной или двумя метильными группами при двойной связи.

Таблица 5

Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний 1,2-диметилциклопропена (III) (см⁻¹)

Отнесение	C _{2v} Тип	Эксперимент [16]	Расчет
$\nu(\text{CH}_3)$ а. вал.	a ₁	—	2968
$\nu(\text{CH}_2)$ с. вал.		2907	2900
$\nu(\text{CH}_3)$ с. вал.		—	2897
$\nu(\text{C}=\text{C})$ вал.		1890	1886
$\delta(\text{CH}_2)$ нож.		1481	1496
$\delta(-\text{CH}_3)$ а. деф.		1443	1455
$\delta(-\text{CH}_3)$ с. деф.		—	1393
$\nu(\text{C}-\text{C})$ с. вал.		1159	1165
$\rho(\text{CH}_3)$ с. маятн.		—	953
$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ с. вал.		—	706
$\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$ с. маятн.	a ₂	—	212
$\nu(\text{CH}_3)$ а. вал.		—	2949
$\delta(\text{CH}_3)$ а. деф.		—	1450
$\rho(\text{CH}_3)$ с. маятн.		—	1057
$\tau(\text{CH}_2)$ крут.		—	953
$\chi(\text{C}-\text{CH}_3)$ с. веерн.		—	399
$\tau(\text{C}-\text{CH}_3)$ с. крут.		—	152
$\nu(\text{CH}_3)$ а. вал.	b ₁	—	2967
$\nu(\text{CH}_3)$ с. вал.		(2907)	2898
$\delta(\text{CH}_3)$ а. деф.		(1443)	1454
$\delta(\text{CH}_3)$ с. деф.		—	1393
$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ а. вал.		1182	1201
$\rho(\text{CH}_3)$ маятн.		—	1089
$\chi(\text{CH}_2)$ веерн.		—	1015
$\nu(\text{C}-\text{C})$ а. вал.		—	676
$\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$ а. маятн.		—	397
$\nu(\text{CH}_3)$ а. вал.	b ₂	—	2949
$\nu(\text{CH}_2)$ а. вал.		—	2942
$\delta(\text{CH}_3)$ а. деф.		—	1450
$\rho(\text{CH}_2)$ маятн.		—	1102
$\rho(\text{CH}_3)$ маятн.		1009	991
$\chi(\text{C}-\text{CH}_3)$ веерн.		—	210
$\tau(\text{C}-\text{CH}_3)$ а. крут.		—	143

Важной особенностью рассчитанных наборов частот является очень хорошее согласие предсказанных и экспериментальных частот валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ вал. (см. ν_3 в табл. 2, ν_5 в табл. 4 и ν_4 в табл. 5). Отметим регулярное большое увеличение этой частоты в ряду (I)—(II)—(III): 1653 см⁻¹ [12], 1788 см⁻¹ [15] и 1890 см⁻¹ [16] соответственно. Замещение метильными группами в положениях 1 и 2 вызывает небольшое изменение в длинах связей C=C и C—C в циклопропеновом кольце (см. табл. 1).

Это показывает, что увеличение частоты валентного колебания $\nu(\text{C}=\text{C})$ при переходе от незамещенного соединения (I) к (II) и (III), очевидно, не связано с перестройкой электронной структуры связи C=C, которая могла бы проявить себя в виде изменения длин связей C=C и C—C этих трехчленных циклов. Такое положение подтверждается рассчитанными значениями порядков связей [28] для всех связей молекул. Очень небольшое регулярное уменьшение наблюдается только для порядка связи C=C. Действительно, соответствующие значения составляют 1.97, 1.94 и 1.91 для соединений (I)—(III).

Интересно отметить, что диагональные силовые постоянные для координат $\nu(\text{C}=\text{C})$ в этом ряду молекул также очень медленно уменьшаются: 10.16, 10.06 и 9.99 мдин соответственно. Кроме того, диагональные силовые постоянные в матрицах F [31] молекул (II) и (III), соответствующие координатам $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ вал. и $\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$ маятн., и недиагональные, соответствующие перекрестным элементам для этих координат с координатой $\nu(\text{C}=\text{C})$ вал., остаются по порядку величины неизменными по сравнению с аналогичными элементами F для координат $\nu(\text{C}=\text{H})$ вал. и $\rho(\text{C}=\text{H})$ маятн. в соединении (I). Основные вклады в величины частот валентных колебаний связей C=C дают как диагональные, так и недиагональные силовые постоянные, отвечающие координатам $\nu(\text{C}=\text{C})$ вал., четырем вышеуказанным координатам и их перекрестным элементам. В этом отношении весьма показательными являются элементы матрицы производных частоты валентного колебания связи C=C по силовым постоянным для молекулы (II), где присутствуют все упомянутые координаты: порядки величин всех этих производных одинаковы.

В то же время диагональные элементы матриц G [31] молекул (II) и (III) для координат $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ вал. и $\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$ маятн. уменьшаются на порядок по сравнению с диагональными элементами для координат $\nu(\text{C}=\text{H})$ вал. и $\rho(\text{C}=\text{H})$ маятн. в соединении (I). Но именно эти элементы (согласно значениям форм колебаний) дают значительные вклады в частоты $\nu(\text{C}=\text{C})$ вал. Следовательно, увеличение частот колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ вал. и изменения частот колебаний $\nu(\text{C}-\text{C})$ с. вал. и $\nu(\text{C}-\text{C})$ ас. вал. в ряду (I)—(II)—(III) вызвано, судя по всему, распределением масс в этих молекулярных системах, т.е. чисто кинематическими факторами. Тем не менее, только квантово-механический анализ геометрических параметров и силовых постоянных позволил дать удовлетворительное объяснение наблюдаемому необычному повышению частоты валентного колебания двойной

связи, когда масса молекулы (I) увеличивается при замещении атомов водорода на метильные группы.

Заключение. Совместный колебательный квантово-механический анализ циклопропенов (I—III) позволил предсказать точные теоретические частоты колебаний молекул и провести отнесения экспериментальных частот в ИК спектрах. Некоторые экспериментальные полосы дейтерированных изотопомеров (I) и (II) переотнесены. Необычно большое регулярное повышение положений полос $\nu(\text{C}=\text{C})$ вал. в ряду молекул (I)—(II)—(III) подтверждено проведенным анализом. Отмечено, что этот эффект обусловлен прежде всего кинематическими факторами, а не изменениями в электронной структуре трехчленных циклов.

Авторы глубоко признательны проф. П. Пулаи (университет Арканзаса) и проф. И.Г. Болесову (Московский государственный университет) за плодотворное обсуждение проблемы.

Список литературы

- [1] Kasai P.H., Meyers R.J., Eggers D.F., Wiberg K.B. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30. N 2. P. 512–516.
- [2] Eggers D.F., Schultz J.W., Wiberg K.B., Wagner E.L., Jackman L.M., Erskine R.L. // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. N 3. P. 946–955.
- [3] Mitchell R.W., Dorko E.A., Merritt J.A. // J. Mol. Spectrosc. 1968. Vol. 26. N 2. P. 197–212.
- [4] Stigliani W.M., Laurie V.W., Li J.C. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62. N 5. P. 1890–1892.
- [5] Wiberg K.B., Ellison G.B., Wendoloski J.J., Pratt W.E., Harmony M.D. // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol. 100. N 25. P. 7837–7840.
- [6] Wiberg K.B., Wendoloski J.J. // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83. N 4. P. 497–501.
- [7] Yum T.Y., Eggers, Jr. D.F. // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83. N 4. P. 501–506.
- [8] Eckert-Maksic M., Maksic Z.B. // J. Mol. Struct. 1982. Vol. 86. N 4. P. 325–340.
- [9] Hess B.A., Schaad L.J., Carsky P., Zahradnik R. // Chem. Rev. 1986. Vol. 86. N 4. P. 709–730.
- [10] Wiberg K.B., Dempsey R.C., Wendoloski J.J. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. N 23. P. 5596–5603.
- [11] Vrtilik J.M., Gottlieb C.A., Le Page T.E., Thaddeus, P. // Astrophys. J. 1987. Vol. 316. P. 826–829.
- [12] Craig N.C., Pranata J. // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91. N 7. P. 1764–1769.
- [13] Closs G.L. // Adv. in Alicyclic Chem. Academic Press, 1966. Vol. 1. P. 70–75.
- [14] Kemp M.K., Flygare W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. N 15. P. 3925–3926.
- [15] Mitchell R.W., Merritt J.A. // Spectrochim. Acta. 1969. Vol. 25A. N 12. P. 1881–1889.
- [16] von E.Doering W., Mole T. // Tetrahedron. 1960. Vol. 10. N 1–2. P. 65–70.
- [17] Панченко Ю.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 800–807.
- [18] Blom C.E., Altona C. // Mol. Phys. 1976. Vol. 31. N P. 1377.
- [19] Frisch M.J., Trucks G.W., Head-Gordon M., Gill P.M.W., Wong M.W., Foresman J.B., Johnson B.G., Schlegel H.B., Robb M.A., Replogle E.S., Gomperts R., Andres J.L., Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzalez C., Martin R.L., Fox, D.J., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.J.P., Pople J.A. // GAUSSIAN92, «Revision C.4», Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, 1992.
- [20] Hariharan P.C., Pople J.A. // Chem. Phys. Lett. 1972. Vol. 16. N 2. P. 217–219.
- [21] Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J.E. // J. Am. Chem. Soc. 1979. Vol. 101. N 10. P. 2550–2560.
- [22] Pulay P. // Applications of Electronic Structure Theory / Ed. H.F. Schaefer, III. N.Y.: Plenum Press, 1977. P. 153–185.
- [23] Fogarasi G., Pulay P. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1984. Vol. 35. N P. 191–213.
- [24] Fogarasi G., Pulay P. // Vibrational Spectra and Structure / Ed. J.R. Durig. Amsterdam: Elsevier, 1985. Vol. 14. P. 125–219.
- [25] Pupyshev V.I., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Pongor G. // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 94. N 2. P. 1247–1252.
- [26] Panchenko Yu.N., De Mare G.R., Pupyshev V.I. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. N 49. P. 17544–17550.
- [27] Peterson M.R., Poirier R.A. // MONSTERGAUSS 1986.
- [28] Mayer I. // Int. J. Quantum Chem. 1986. Vol. 29. N 1. P. 73–84.
- [29] Панченко Ю.Н., Мочалов В.И., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф., Терек Ф., Пулаи П., Фогараш Г., Понгор Г. // Вестн. МГУ, сер 2, химия, 1980. Т. 21. Вып. 5. С. 453–457.
- [30] Snyder R.G. // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. N 4. P. 1316–1360.
- [31] Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИИЛ, 1960, стр. 62.