

ВТОРИЧНАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ В СТРУКТУРНЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ 3,3-ДИМЕТИЛЦИКЛОПРОПЕНОВ, ДИ- И МОНОЗАМЕЩЁННЫХ ГРУППАМИ X(CH₃)₃ (X = C, SI, GE, SN И PB)

¹Панченко Ю.Н., ²Де Марэ Дж.Р., ¹Абраменков А.В.

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г.Москва

²Свободный университет Брюсселя, факультет наук, г.Брюссель

panchenk@phys.chem.msu.ru

Посвящается 175-летию со дня рождения профессора Д.И. Менделеева.

Закономерности в изменениях структурных параметров и колебательных волновых числах прослежены для определённых групп указанных соединений. Оптимизированные геометрические параметры и силовые поля дизамещённых 3,3-диметилциклопропенов и монозамещённых 3,3-диметилциклопропенов определены на уровнях HF/3-21G и DDAll, соответственно. Выбор указанных теоретических уровней обусловлен особенностями комплекса программ G03 для атомов Sn и Pb. Теоретические колебательные волновые числа рассчитаны с соответствующими масштабированными силовыми полями. Закономерности, имеющие на графиках форму зигзагообразных линий, аналогичны закономерностям, которые характерны для атомов 14 (IVA) группы периодической системы Менделеева. Эта закономерность известна как явление вторичной периодичности.*

Термин «вторичная периодичность» введен русским физико-химиком Евгением Владимировичем Бироном в статье, опубликованной в 1915 году [1]. Он рассмотрел способность элементов 15 группы (N, P, As, Sb и Bi) переходить из трёхвалентного состояния в пятивалентное на примере ряда реакций. Повышение и понижение такой способности Бирон представил в виде схемы



Рис.1. Схема Бирона.

Зигзагообразный ход изменения этой способности в зависимости от атомного номера элементов 15 группы Бирон назвал «вторичной периодичностью». Он также отметил, что физические свойства атомов и соединений должны следовать вторичной периодичности. Действительно, сумма первых четырёх потенциалов ионизации элементов 14 группы даёт аналогичную ломаную линию.

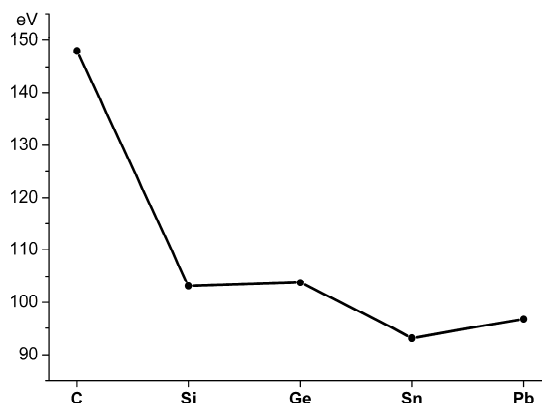


Рис.2. Суммы первых четырёх потенциалов ионизации элементов 14 группы.

Теперь известно, что изменения в некоторых свойствах молекул немонотонны при переходе от одного элемента к другому в группе периодической системы Менделеева. Эту закономерность для p -элементов 14 группы объясняют экранированием заряда ядра от валентных электронов полностью заполненными оболочками $3d$ и $4f$ и корреляционными эффектами электронов.

Представляло интерес проверить выполнимость этой закономерности для результатов квантово-химических расчётов длин классических связей и волновых чисел. Первой серией исследованных молекул явились дизамещённые 3,3-диметилциклопропена, где $X = C, Si, Ge$ и Sn .

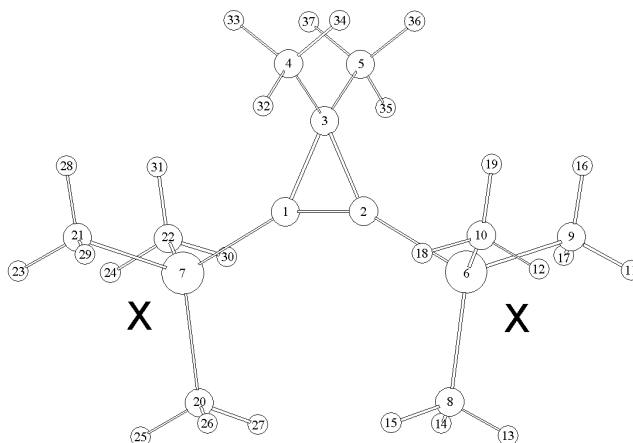


Рис.3. Модель молекулы дизамещённого 3,3-диметилциклопропена, где $X = C, Si, Ge$ или Sn .

Программа Gaussian включает для атома Sn только базисный набор HF/3-21G*. Поэтому расчёты гармонических силовых полей и волновых чисел для всех упомянутых молекул проведены на уровне HF/3-21G**/HF/3-21G*. Рассчитанные матрицы силовых полей F во внутренних естественных координатах для всех упомянутых молекул подвергнуты масштабированию согласно соотношению $F = DFD$, где D — диагональная матрица масштабирующих множителей. Последние определены по экспериментальным волновым числам моносиллилпроизводного 3,3-диметилциклопропена. Следующие рисунки содержат сопоставления рассчитанных межъядерных расстояний, диагональных силовых постоянных и экспериментальных или рассчитанных волновых чисел структурных фрагментов, включающих изовалентные гетероатомы [2].

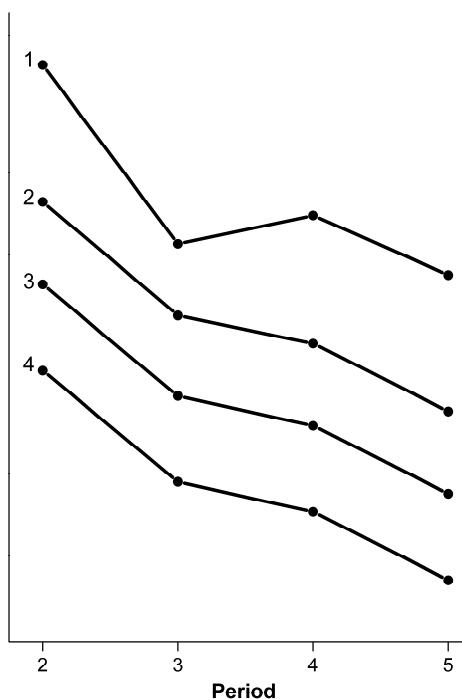


Рис.4. Некоторые оптимизированные межъядерные расстояния дизамещённого 3,3-диметилциклопропена.

Направление увеличения межъядерных расстояний на рис. 4 идёт сверху вниз. Первая ломаная линия соответствует оптимизированным длинам классических двойных связей C1=C2, а вторая, третья и четвёртая — классическим ординарным связям гетероатомов X6 и X7 с атомами C.

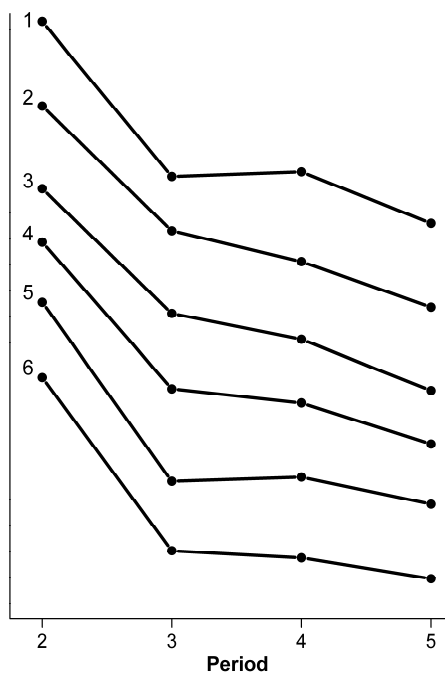


Рис.5. Некоторые масштабированные диагональные силовые постоянные дизамещённого 3,3-диметилциклопропена.

На рис. 5 значения масштабированных диагональных валентных силовых постоянных увеличиваются снизу вверх. Вновь первая ломаная соответствует координате классических двойных связей $C1=C2$, а две следующие — валентным координатам связей $X6$ или $X7$ с атомами C . Ломаная 4 соответствует координатам верных колебаний структурных групп $C2-X6C_3$ и $C1-X7C_3$. Оставшиеся две ломаные принадлежат координатам маятниковых колебаний групп $-X6(CH_3)_3$ и $-X7(CH_3)_3$.

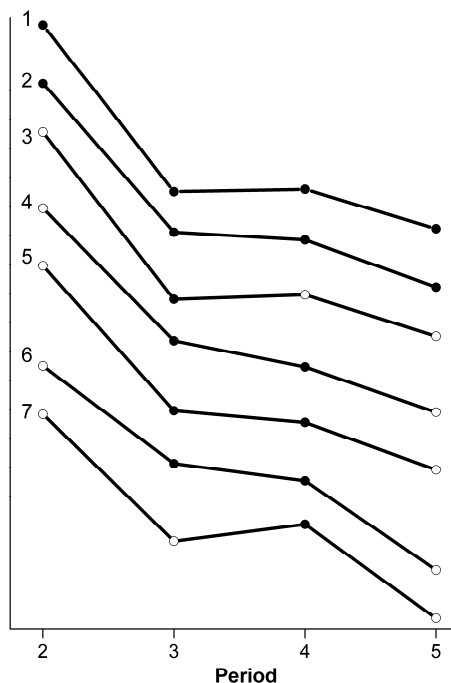


Рис.6. Волновые числа некоторых колебаний дизамещённого 3,3-диметилциклопропена.

Здесь приведены экспериментальные (точки) и рассчитанные (кружки) волновые числа указанных соединений. Первая ломаная линия вновь показывает суммы первых четырёх потенциалов ионизации атомов C , Si , Ge и Sn . Значения волновых чисел возрастают снизу вверх. Ломаная линия 2 представляет волновые числа валентных колебаний классических связей $C1=C2$ рассматриваемых циклов. Линия 3 — для волновых чисел симметричных маятниковых колебаний атомов X вместе с их метильными группами. Ломаная линия 4 принадлежит волновым числам асимметричных валентных колебаний классических связей $X6-C2$ и $X7-C1$ с циклами. Линия 5 — для волновых чисел симметричных деформационных колебаний метильных групп, связанных с атомами X . Ломаные линии 6 и 7 представляют волновые числа симметричного и асимметричного крутильных колебаний групп $-X(CH_3)_3$.

Второй серией молекул являются монозамещённые производные 3,3-диметилциклопропена.

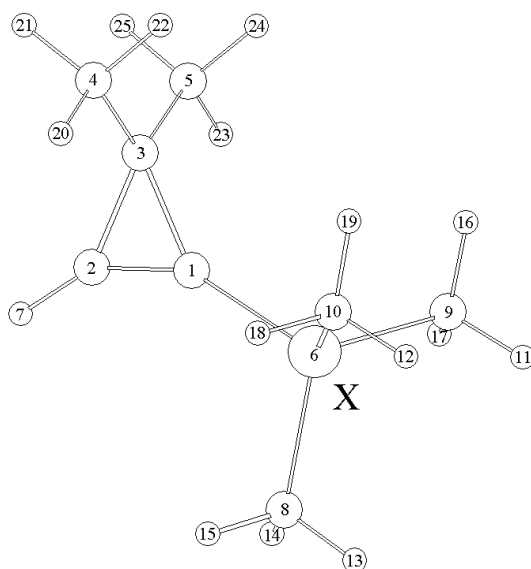


Рис.7. Модель молекулы монозамещённого 3,3-диметилциклопропена, где $X = C, Si, Ge, Sn$ или Pb .

Для атома свинца программа Gaussian включает только псевдопотенциал HF/DDAll. Поэтому расчёты для всех монозамещённых 3,3-диметилциклопропена. проведены на уровне HF/DDAll. Вновь масштабирующие множители определены по экспериментальным волновым числам моносилилпроизводного 3,3-диметилциклопропена.

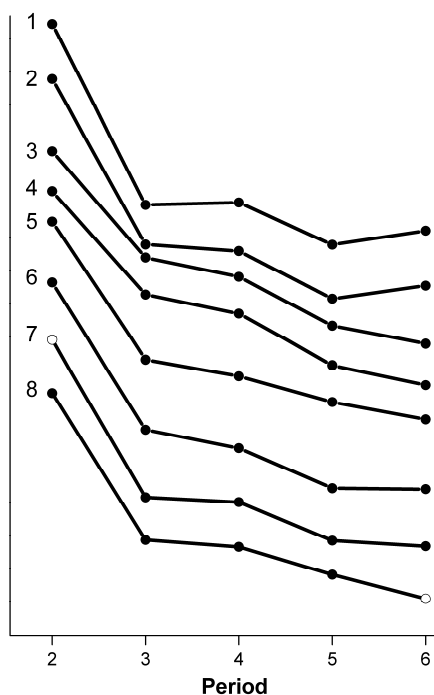


Рис.8. Оптимизированные межъядерные расстояния, масштабированные диагональные силовые постоянные и волновые числа монозамещённого 3,3-диметилциклопропена.

Ломаная линия 1 воспроизводит суммы первых четырёх потенциалов ионизации для пяти элементов 14 группы периодической системы Менделеева. Последующие три линии (2, 3 и 4) отвечают оптимизированным длинам классических связей $C1=C2$, $C1-X6$ и $X6-C8$. Следующие две линии (5 и 6) — для диагональных масштабированных валентных силовых постоянных групп $X6C_3$ и $C1=C2$. Две последние — волновые числа маятниковых колебаний групп $-CH_3$ при атомах $X6$ и валентных колебаний классических двойных связей $C1=C2$.

Рассмотренные ломаные линии проявляют, в большей или меньшей степени, типичный зигзагообразный характер. Действительно, наблюдаются характерные изломы этих линий. Результаты, полученные для классических двойных связей $C1=C2$ (рис. 3 и 7), оказываются в наибольшей мере схожими с линией графика для сумм первых четырёх потенциалов ионизации атомов C , Si , Ge , Sn и Pb (рис. 4, 5, 6 и 8). Это справедливо для оптимизированных межъядерных расстояний между $C1$ и $C2$, соответствующих масштабированных валентных силовых постоянных, а также для волновых чисел валентных колебаний $\nu(C1=C2)$. В остальных случаях сходство с ломаной линией на рис. 2 менее выражено. Тем не менее, характерные изломы наблюдаются и для них. Действительно, существуют почти горизонтальные участки на всех этих линиях между 3-м и 4-м периодами.

Таким образом, найденные немонотонные изменения в некоторых геометрических параметрах и в экспериментальных (и рассчитанных) волновых числах в ряду элементоорганических молекул, содержащих изовалентные атомы 14 группы периодической системы Менделеева, соответствуют явлению вторичной периодичности. Поэтому при исследовании экспериментальных колебательных спектров элементоорганических соединений следует учитывать возможность немонотонного изменения волновых чисел в связи со вторичной периодичностью.

Литература

1. Бирон Е.В. Явления вторичной периодичности // Журн. русск. физ.-хим. общ. 1915. № 47. С. 964-988.
2. Panchenko Yu.N., Abramnikov A.V., De Maré G.R. Vibrational spectra and ab initio analysis of *tert*-butyl, trimetyulsilyl, trimethylgermyl, trimethylstannyl and trimethylplumbyl derivatives of 3,3-dimethylcyclopropene. XI. Secondary periodicity // Spectrochim. Acta A. 2009. No. 73. P. 782-786.