

# НОВЫЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ППЭ ПСЕВДОВРАЩЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПЯТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Покровский О.И., Чертков В.А.

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра органической химии*

Мощным инструментом для построения модельных поверхностей потенциальной энергии внутреннего движения в молекуле могут служить квантовомеханические расчеты. Для осуществления этого типа расчетов разработано множество различных методик, наиболее общеупотребимой из которых является IRC [1]. Однако, в случае псевдовращения в незамещенных пятичленных гетероциклах этот и другие методы зачастую работают нестабильно или вообще не дают желаемого результата ввиду очень малых величин потенциальных барьеров [2]. Для получения надежной модели процесса необходимо прибегать к искусственному сканированию ППЭ путем пошагового изменения определенных геометрических параметров. Геометрические параметры в пятичленном цикле связаны между собой сложным образом, и непосредственное построение зависимости энергии молекулы от угла для него невозможно. С использованием метода сканирования двугранных углов ППЭ получаются искаженными, что проявляется в наличии точек разрыва на зависимостях амплитуд складчатости от угла псевдовращения.

Мы предлагаем новую методику построения ППЭ псевдовращения, основанную на совмещении нескольких искаженных расчетов. Суть метода заключается в следующем. Для каждого монотонного участка пробная ППЭ строится сканированием двух симметричных внутрикольцевых двугранных углов (например, S-C1-C2-C3 и S-C4-C3-C2 в тетрагидротиофене на участке от 0° до 90° угла псевдовращения). Исследуемый участок разбивается на равные интервалы, и на каждом между двумя пробными точками создается еще ряд точек, геометрические параметры которых – линейные комбинации параметров пробных точек с разными весовыми долями –  $(1/N : (N-1)/N)$ ,  $(2/N : (N-2)/N)$ , ...,  $((N-1)/N : 1/N)$ , где N – количество точек, на которые разбивается исходный интервал. Для каждой такой точки проводится расчет энергии, и для данного значения угла псевдовращения выбирается геометрия с минимальной энергией. Построенный таким образом поточечно потенциал не содержит искажений этого типа и соответствует траектории наискорейшего спуска по пути псевдовращения.

[1] C. Gonzalez, H.B.Shlegel. *J.Chem. Phys.* **90**, 2154 (1989)

[2] W. Quapp. *J. Theor. Comp. Chem.* **2**, № 3 (2003)