

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.338.41+541.634

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОЙ  
ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ ФТОРАНГИДРИДА И ХЛОРАНГИДРИДА  
ЦИКЛОПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ  
СОСТОЯНИИ<sup>1</sup>

© 2024 г. Г. А. Акимов<sup>a</sup>, В. А. Батаев<sup>a, \*</sup>, С. С. Степин<sup>a</sup>

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

\*e-mail: bataevva@ty.msu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

В работе представлены результаты теоретического исследования строения и конформационной динамики молекул фторангидрида ( $C_3H_5CFO$ ) и хлорангидрида ( $C_3H_5CClO$ ) циклопропановой кислоты. Рассчитаны геометрическое строение конформеров, их относительные энергии, барьеры внутреннего вращения и энергии переходов в низкочастотной области колебательного спектра. Рассмотрено влияние особенностей формы поверхности потенциальной энергии и поведения кинематических факторов на величины торсионных частот. Изучена возможность кинематической взаимосвязи между внутренним вращением и неплоским деформационным колебанием формильной группы.

*Ключевые слова:* внутреннее вращение, конформационный анализ, ангармоничность молекулярных колебаний, кинематическая взаимосвязь колебаний

DOI: 10.31857/S0044453724050153, EDN: PIRXBR

## ВВЕДЕНИЕ

Выводы о конформационном поведении в газовой фазе органических молекул с внутренним вращением часто основываются на результатах исследований методами колебательной спектроскопии. Из набора экспериментально измеренных энергий торсионных переходов и оценок разности энергий конформеров исследователи получают математические выражения для потенциалов внутреннего вращения [1, 2]. При этом следует учитывать, что получение потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) молекулы из энергий ее торсионных переходов является математически некорректно поставленной задачей [3]. Точность решения такой задачи может существенно зависеть от степени отделения внутреннего вращения от остальных колебаний молекулы. Для качественной оценки этого фактора традиционно используют анализ формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ), например, оценку кривизны соответствующего пути минимальной энергии. Поведение оператора кинетической энергии рассматривают редко.

Как было показано ранее на примере сравнения внутреннего вращения в молекулах бензальдегида ( $C_6H_5-CHO$ ) и бензоилфторида ( $C_6H_5-CFO$ ), кинематическая взаимосвязь колебаний, обусловленная поведением оператора кинетической энергии, может сильно различаться [4]. Например, в молекуле бензальдегида внутреннее вращение имеет сложную форму, а в молекуле бензоилфторида с большой точностью описывается только как поворот группы  $CFO$  относительно бензольного кольца. Кинематическая взаимосвязь внутреннего вращения с другими колебаниями может зависеть как от масс ядер, так и от пространственной ориентации оси внутреннего вращения [5]. Знание характера внутреннего вращения во многом определяет выбор корректной модели для описания конформационной динамики подавляющего числа органических молекул.

В представленной статье авторы делают попытку установить степень взаимосвязи внутреннего вращения с другими низкочастотными модами в молекулах фторангидрида  $C_3H_5CFO$  (CPFA) и хлорангидрида  $C_3H_5CClO$  (CPClA) циклопропанкарбонической кислоты в основном электронном состоянии с использованием методов квантовой химии. Для этого рассмотрено геометрическое строение молекул,

<sup>1</sup> Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

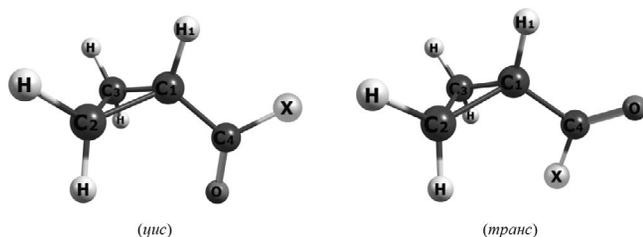


Рис. 1. Цис- и транс-изомеры молекул CPFA и CPFA (X = F, Cl).

построены теоретические ПФВВ, рассчитаны величины барьеров внутреннего вращения и энергий конформационных переходов.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основным методом квантово-химического расчета мы выбрали теорию возмущения Меллера–Плессета второго порядка (MP2) в приближении замороженного остова и базисном наборе АО *cc-pVTZ*. Такое сочетание метод-базис для небольших органических молекул обеспечивает хорошее качество предсказания их геометрического строения и данных о ППЭ. Для контроля получаемых результатов был использован метод связанных кластеров в том же базисном наборе *CCSD(T)/cc-pVTZ*. Все квантово-химические расчеты выполнены с помощью программного комплекса MOLPRO [6].

Расчет колебаний проводили как в гармоническом приближении, так и с помощью ангармонической квантово-механической модели. Для внутреннего вращения как движения большой амплитуды и предположительно связанного с ним неплоского антисимметричного деформационного колебания СХО-группы (X = F, Cl) колебательную задачу решали вариационным методом в одномерном (1D) и двумерном (2D) приближениях. В рамках выбранного подхода (более подробно он описан в работах [7–10]) решали колебательное уравнение Шрёдингера с гамильтонианом

$$\hat{H}(\tau, \chi) = -\frac{\partial}{\partial \tau} B_{\tau\tau} \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\partial}{\partial \chi} B_{\chi\chi} \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{\partial}{\partial \tau} B_{\tau\chi} \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{\partial}{\partial \chi} B_{\chi\tau} \frac{\partial}{\partial \tau} + V(\tau, \chi),$$

где  $\tau$  – торсионная координата (внутреннего вращения),  $\chi$  – координата неплоского деформационного колебания СХО-группы,  $B_{ij}$  – элементы симметричной матрицы кинематических параметров, выбираемой так, чтобы обеспечить разделение колебательных и вращательных движений в соответствии с условиями Экарта;  $V$  – потенциальная функция.

1D-задачи решали с помощью стандартного подхода моделирования внутреннего вращения с гамильтонианом

$$\hat{H}(\varphi) = -\frac{d}{d\varphi} F(\varphi) \frac{d}{d\varphi} + V(\varphi).$$

Здесь координата  $\varphi$  принимает значения  $\tau$  и  $\chi$ ,  $F(\varphi)$  – функция кинематических параметров (соответствует  $B(\tau, \chi)$  в 2D случае),  $V(\varphi)$  – одномерное сечение ППЭ по координате  $\varphi$  (в случае  $\varphi = \tau$  это ПФВВ).

Параметры  $F$ ,  $B_{ij}$  и  $V$  аппроксимировали рядом из тригонометрических функций. При этом переменные  $\tau$  и  $\chi$  изменялись в диапазонах  $0^\circ \leq \tau \leq 360^\circ$  и  $-30^\circ \leq \chi \leq 30^\circ$  с шагом 10 и  $5^\circ$  соответственно; остальные геометрические параметры оптимизировались в ходе неэмпирического расчета.

Координаты  $\tau$  и  $\chi$  определяли следующим образом:  $\tau$  – двугранный угол  $Q_2C_1C_4O$ , а  $\chi$  – двугранный угол  $Q_1C_1Q_2C_4$ , где  $Q_1$  и  $Q_2$  – фиктивные атомы.  $Q_1$  лежит на середине отрезка, соединяющего ядра  $C_2$  и  $C_3$ , а  $Q_2$  – на нормали к плоскости  $C_1C_2C_3$ , проходящей через ядро  $C_1$  (рис. 1).

Уравнения Шрёдингера с приведенными гамильтонианами решали вариационным методом в мультипликативных базисах тригонометрических функций с помощью программ Torsio [10], Vib2D [11] и Vib3D, разработанных А. В. Абраменковым.

## ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОНФОРМЕРОВ

Выбранный метод расчета в подавляющем большинстве случаев позволяет получать вполне удовлетворительные данные о геометрическом строении молекул, подобных исследуемым. Для решения ангармонических колебательных задач данные о геометрическом строении молекул вдоль 1D- и 2D-сечений ППЭ нужны как источник информации об операторе кинетической энергии. Точность этой информации в первую очередь определяется способом вычисления кинематических факторов, а не методом квантово-химического расчета.

Для обеих молекул, в согласии с литературными экспериментальными и теоретическими данными, наши квантово-химические расчеты методом MP2/*cc-pVTZ* предсказывают существование двух конформеров: *цис* и *транс*, имеющих плоскость симметрии (рис. 1). В табл. 1 приведены значения основных равновесных геометрических параметров этих конформеров, их относительные энергии и величины вращательных постоянных.

Из табл. 1 видно, что результаты методов MP2 и CCSD(T) близки между собой. Поскольку для обеих молекул нет надежных наборов экспериментально установленных геометрических параметров,

**Таблица 1.** Некоторые основные равновесные межъядерные расстояния (Å), относительные электронные энергии  $E$  (см<sup>-1</sup>) и вращательные постоянные (МГц) для молекул CPFA и CPСIA

Параметр	CPFA				CPСIA			
	<i>цис</i>		<i>транс</i>		<i>цис</i>		<i>транс</i>	
	MP2	CC	MP2	CC	MP2	CC	MP2	CC
$r(C_1C_2)$	1.517	1.521	1.516	1.521	1.519	1.523	1.516	1.520
$r(C_2C_3)$	1.486	1.493	1.489	1.495	1.485	1.492	1.487	1.495
$r(C_1C_4)$	1.467	1.475	1.465	1.473	1.469	1.478	1.469	1.478
$r(C_4O)$	1.193	1.192	1.190	1.189	1.195	1.194	1.192	1.191
$r(C_4X)$	1.354	1.351	1.364	1.360	1.794	1.798	1.811	1.814
$E$	0 (0)		111   65 (196±75) <sup>a)</sup>		0 (0)		82   113 (171±35) <sup>b)</sup>	
A	7551   7539 (7539.83) <sup>b)</sup>	7417   7399 (7380) <sup>b)</sup>		6545   6518 (6542.01009) <sup>f)</sup>		4338   4331 (-)		
B	2702   2679 (2677.07) <sup>b)</sup>	2840   2818 (2819.77) <sup>b)</sup>		1808   1778 (1796.68887) <sup>f)</sup>		2490   2455 (-)		
C	2352   2338 (2336.59) <sup>b)</sup>	2443   2429 (2428.58) <sup>b)</sup>		1591   1568 (1583.89270) <sup>f)</sup>		1803   1786 (-)		

Примечания: MP2 – MP2/сс-pVTZ и CC–CCSD(T)/сс-pVTZ. Расчеты выполнены с полной оптимизацией всех геометрических параметров. В скобках приведены экспериментальные литературные данные: а) [12], б) [13], в) [14], г) [15].

то общее качество расчета можно оценивать по воспроизведению вращательных постоянных: их рассчитанные значения близки к экспериментальным величинам. Оба метода расчета, в согласии с экспериментальными данными, предсказывают близкие относительные энергии конформеров очень близки, а также большую устойчивость *цис*, чем *транс*. В дальнейшем для всех оценок ППЭ молекул мы будем использовать метод MP2, если не будет оговорено иначе.

### НИЗКОЧАСТОТНАЯ ОБЛАСТЬ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

Для обоих конформеров исследуемых молекул в гармоническом приближении были рассчитаны колебательные частоты. Подробные исследования колебательного спектра CPFA и CPСIA, в том числе и с использованием квантово-химических расчетов, представлены в литературе: для молекулы CPFA – в работах [12, 16, 17], а для молекулы CPСIA – в работах [14, 18–20]. Нас интересовала только низкочастотная область спектра, поэтому в табл. 2 мы приводим всего четыре наименьших колебательных частоты.

Из табл. 2 следует, что расчет методом MP2/сс-pVTZ хорошо воспроизводит фундаментальные частоты в нижней части спектра. Для всех

рассматриваемых конформеров видно, что при переходе к более точным моделям торсионное колебание может смешиваться с цикл-СХО неплоским деформационным колебанием, поскольку последнее имеет ту же симметрию (A'') и наиболее близко по частоте.

### АНГАРМОНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Учет колебательной взаимосвязи мы выполнили с помощью ангармонической модели. Для этого для исследуемых молекул были построены 1D- и 2D-сечения ППЭ в координатах  $\tau$  и  $\chi$ , описанных выше.

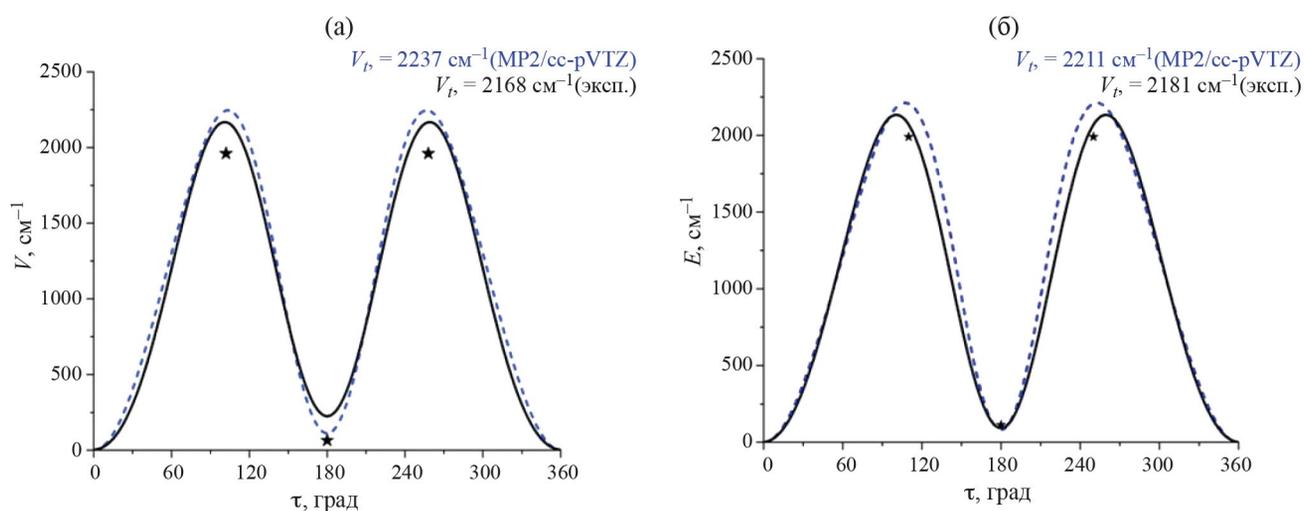
На рис. 2 представлены 1D-сечения ППЭ по координате  $\tau$  [16, 20] и полученные из экспериментальных данных ПФВВ. Из рисунка видно, что метод MP2 правильно предсказывает относительный порядок расположения конформеров, малое различие их относительных энергий  $\Delta E$  и величины барьеров внутреннего вращения  $V_r$ .

На картах 2D-сечений (рис. 3) 1D-пути минимальной энергии, отвечающие торсионному и цикл-СХО неплоскому деформационному колебаниям, представлены жирными линиями. Видно, что для обеих молекул кривизна этих путей вблизи минимумов мала и движения можно считать

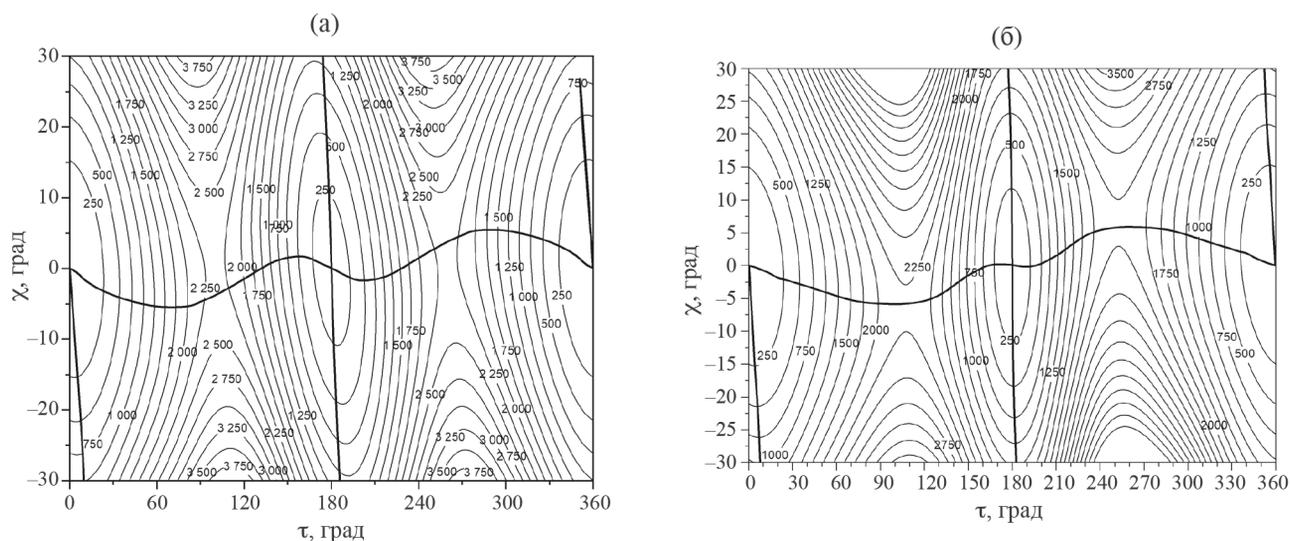
**Таблица 2.** Волновые числа колебаний низкочастотной области спектра молекул CPFA и CPCIA ( $\text{см}^{-1}$ )

Отнесение	CPFA		CPCIA	
	<i>цис</i>	<i>транс</i>	<i>цис</i>	<i>транс</i>
СХО плоское деф. (A')	438 (432)	478 (473)	332 (337)	415 (414)
Цикл-СХО неплоск. деф. (A'')	262 (254)	268 (257)	258 (260)	269 (287)
Цикл-СХО плоск. деф. (A')	239 (240)	242 (240)	223 (233)	218 (224)
Торсионное (A'')	74 (84)	99 (94)	58 (54.7)	94 (87.4)

Примечание: Отнесение приблизительно описывает характер колебаний. В скобках приведены экспериментальные величины, полученные для CPFA в работе [16], а для CPCIA – в работе [19].



**Рис. 2.** Рассчитанные (MP2/cc-pVTZ) и экспериментальные ПФВВ молекул CPFA (а) и CPCIA (б). Звездочками отмечены энергии, полученные методом CCSD(T)/cc-pVTZ.



**Рис. 3.** Карты 2D-сечений ППЭ молекул CPFA (а) и CPCIA (б).

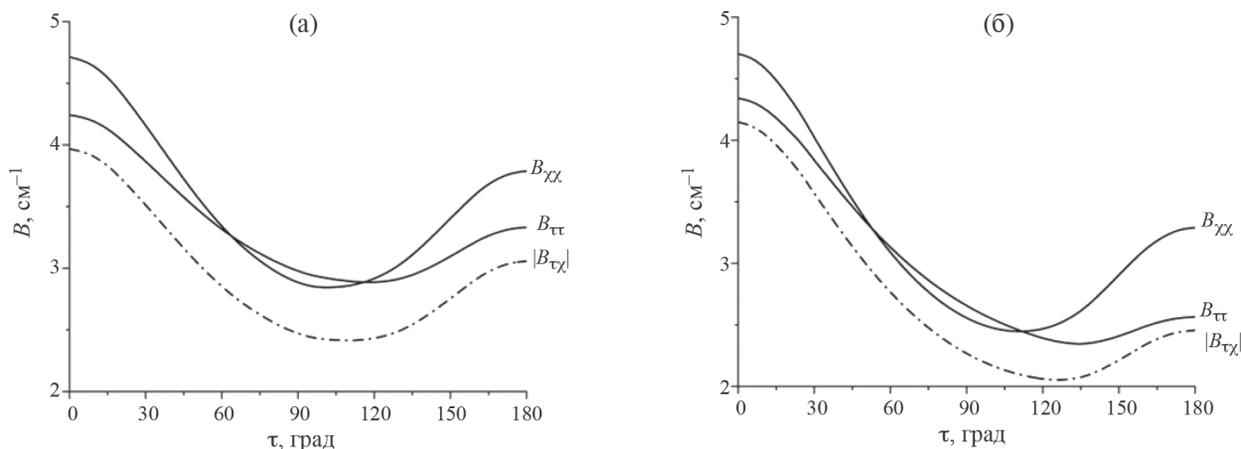


Рис. 4. Зависимости кинематических факторов от угла внутреннего вращения  $\tau$ ; CPFA (а) и CPCIA (б).

малозависимыми друг от друга. Второй причиной сложного характера колебательных движений может быть поведение оператора кинетической энергии, описываемого с помощью матрицы кинематических параметров  $B$ . Для рассматриваемой 2D-колебательной задачи полное разделение движений вдоль двух координат возможно лишь в случае, если матрица кинематических параметров  $B(\tau, \chi)$  диагональна хотя бы в окрестностях минимумов ППЭ. Наоборот, большие относительные величины перекрестных членов  $|B_{\tau\chi}|$  и их сильная зависимость от колебательных координат могут быть причиной сложного многомодового характера внутреннего

вращения. На рис. 4 приведены графики зависимости кинематических факторов от угла внутреннего вращения. Видно, что кинематические факторы  $B$  слабо меняются в зависимости от  $\tau$ . Также во всей области изменения  $\tau$   $|B_{\tau\chi}|$  всегда несколько меньше диагональных элементов  $B_{\tau\tau}$  и  $B_{\chi\chi}$ , но все же велик. Последнее указывает на возможную кинематическую взаимосвязь внутреннего вращения и неплоского деформационного колебания СХО-группы.

В табл. 3 и 4 приведены волновые числа переходов рассматриваемых колебаний. Отметим, что для цикл-СХО неплоского деформационного колебания 1D-подход дает совершенно нереалистичные

Таблица 3. Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) колебательных переходов молекулы CPFA

Переход	Эксп. [12]	Гарм	1D	2D	
Торсионное ( $A''$ )					
Цис	0→1	83.51	74	75	73
	1→2	82.04	(74)	74	73
	2→3	80.62	(74)	73	72
	3→4	79.31	(74)	73	72
	4→5	77.94	(74)	73	71
Транс	0→1	93.55	99	100	87
	1→2	92.25	(99)	100	87
	2→3	90.98	(99)	99	87
Цикл-СФО неплоское деформационное ( $A''$ )					
Цис	0→1	254	262	123	279
Транс	0→1	257	268	126	286

Примечание: Приведено одно из возможных отнесений. Другие см. в работах [16, 17]. Полученные при разных отнесениях торсионных частот величины барьеров внутреннего вращения и разности энергий конформеров отличаются мало.

Таблица 4. Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) колебательных переходов молекулы CPCIA

Переход	Эксп. [20]	Гарм	1D	2D	
Торсионное ( $A''$ )					
Цис	0→1	54.7	58	64	59
	1→2	53.3	(58)	63	60
	2→3	52.3	(58)	62	59
	3→4	51.0	(58)	61	58
	0→1	87.4	94	102	83
Транс	1→2	85.6	(94)	101	82
	2→3	83.8	(94)	100	82
	3→4	81.4	(94)	99	81
	4→5	80.0	(94)	98	81
	5→6	78.6	(94)	96	—
	Цикл-ССЮ неплоское деформационное ( $A''$ )				
Цис	0→1	260	258	98	277
Транс	0→1	287	269	106	284

оценки, которые кардинально улучшаются при переходе к 2D-модели. Подобную картину мы наблюдали и для других молекул [4]. В то же время гармоническое приближение вполне адекватно воспроизводит энергии всех фундаментальных переходов. Далее будем рассматривать только торсионные переходы.

Сравнение гармонического и 1D-приближения показывает, что для молекулы CPFA их результаты практически одинаковы, а для молекулы CPFA несколько различаются. Расчет в 2D-приближении дает результаты, близкие к гармоническому и 1D-приближению, которые заметно отличаются от эксперимента для *цис*-CPFA. Для *транс*-CPFA переход к 2D-расчету несколько улучшает согласие с экспериментальными данными. Последнее относится к обоим конформерам CPFA. Таким образом, во всех случаях результаты 2D-модели или близки к 1D, или лучше последней согласуются с экспериментом.

На необходимость учета колебательной взаимосвязи для получения более корректных оценок также указывают формы колебательных волновых функций, полученные в 2D-приближении. Из-за большого объема графического материала мы эти данные в настоящей статье не приводим.

## ВЫВОДЫ

Ранее, анализируя форму торсионного колебания в молекулах бензальдегида и бензоилфторида, мы показали [4], что форма колебания существенно меняется при замещении карбонильного атома водорода на атом фтора. Многомодовый характер внутреннего вращения в бензальдегиде меняется на почти одномодовый в бензоилфториде. Торсионные частоты, полученные в 1D- и 2D-задачах, заметно различались для бензальдегида и практически совпадали для бензоилфторида, что позволяло в последнем случае ограничиваться только 1D-моделью.

В случае молекул CPFA и CPFA для точного моделирования конформационной динамики 1D-модели явно недостаточно. Причиной этому может служить большая величина диагонального члена в матрице кинематических коэффициентов.

Работа выполнена на средства гранта РФФИ 22-23-00463 (<https://rscf.ru/project/22-23-00463/>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 509 с.
2. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. Тенденции развития / Под ред. А. Барнса, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1981. 480 с.
3. Кочиков И.В., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. Обратные задачи колебательной спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1993. 239 с.
4. Godunov I.A., Bataev V.A., Abramenzov A.V., Pupyshv V.I. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 44. P. 10159  
DOI 10.1021/jp509602s.
5. Bataev V.A., Styopin S.S. // Mendeleev Commun. V 33. № 3. P. 416  
DOI 10.1016/j.mencom.2023.04.037
6. Werner H.J., Knowles P.J., Knizia G. et al. MOLPRO, version 2010.1. A package of ab initio programs. See <http://www.molpro.net>.
7. Harthcock M.A., Laane J. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 91. № 2. P. 300  
DOI 10.1016/0022-2852(82)90147-3.
8. Harthcock M.A., Laane J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 20. P. 4231  
DOI 10.1021/j100266a017
9. Lewis J.D., Malloy T.B., Chao T.H., Laane J. // J. Mol. Struct. 1972. V. 12. № 3. P. 427  
DOI 10.1016/0022-2860(72)87050-9
10. Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1048 (Abramenkov A.V. // Rus. J. Phys. Chem. 1995. V. 69. № 6. P. 948).
11. Bataev V.A., Pupyshv V.I., Abramenzov A.V., Godunov I.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. S279.
12. Durig J.R., Wang A.Y., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1991. V. 244. P. 117.
13. Volltrauer H.N., Schwendeman R.H. // J. Chem. Phys. 1971. V.54. № 1. P. 268.
14. Durig J.R., Wang A., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1992. V. 269. № 3–4. P. 285.
15. Heldmann C., Dreizler H., Schwarz R. // Zeitschrift für Naturforsch. A. 1990. V. 45. № 9–10. P. 1169.
16. Durig J.R., Bist H.D., Little T.S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 10. P. 4884.
17. Durig J.R., Shen S., Zhao W., Zhou L. // Chem. Phys. 1996. V. 213. № 1–3. P. 165.
18. Katon J.E., Fairheller Jr. W.R., Miller Jr. J.T. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 2. P. 823  
DOI: 10.1063/1.1670146.
19. Durig J.R., Bist H.D., Saari S.V., Smith J.A.S., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1983. V. 99. № 3–4. P. 217.
20. Durig J.R., Shen S., Zhao W., Zhou L. // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. № 1. P. 11.