

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

УДК 535.338.41+541.634

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В АЛЬДЕГИДАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ¹

© 2024 г. В.А. Батаев^a, *, С.С. Степин^a

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

*e-mail: bataevva@my.msu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 11.11.2023 г.

В работе представлены результаты теоретического анализа низкочастотной области колебательного спектра и расчеты в ангармоническом приближении внутреннего вращения модельных молекул, содержащих четырехчленный карбоциклический фрагмент и связанную с ним формильную группу СНО. Рассмотрено влияние особенностей формы поверхности потенциальной энергии и поведения кинематических факторов на величины торсионных частот. Изучена возможность заметной кинематической взаимосвязи между внутренним вращением и другими низкочастотными модами.

Ключевые слова: четырехчленные карбоциклические соединения, альдегиды, внутреннее вращение, ангармоничность молекулярных колебаний, кинематическая взаимосвязь колебаний

DOI: 10.31857/S0044453724060015, **EDN:** PYQSAJ

Ранее на основе неэмпирических квантово-химических расчетов и анализа колебаний с помощью как гармонической, так и ангармонической моделей было показано, что в некоторых циклических альдегидах внутреннее вращение молекул носит сложный характер из-за связи с другими низкочастотными модами. Исследования показали, что сложная форма самого низкого по частоте торсионного колебания наблюдается у ароматических молекул бензальдегида [1], фурфурола [2] и некоторых пятичленных гетероциклических альдегидов [3]. Позже заметная взаимосвязь вращения формильной (СНО) группы с другими низкочастотными колебаниями была установлена нами для альдегидов, содержащих насыщенное циклобутановое [4] и ненасыщенное циклопропеновое [5] кольца. При этом для молекул, в которых формильная группа находится в разных положениях циклопропенового кольца (при двойной связи и в α -положении) и по-разному расположена относительно его плоскости, эта взаимосвязь была разной [5]. В представленной статье сделана попытка изучить зависимость формы низкочастотного колебания, которое традиционно относится к внутреннему вращению, от ориентации формильной группы в молекулах, содержащих ненасыщенное циклобутановое кольцо.

Объектами исследования выбраны молекулы циклобутен-1-карбальдегида (cyclobut-1-ene-1-carbaldehyde, СВ1СА) и циклобутен-2-карбальдегида (cyclobut-2-ene-1-carbaldehyde, СВ2СА) (см. рис. 1). Какие-либо данные о строении и колебательных спектрах этих молекул в литературе отсутствуют, лишь в нескольких статьях обсуждаются особенности раскрытия цикла в СВ2СА [6, 7].

В нашем исследовании эти молекулы выступают как модельные соединения и имеют принципиально важное отличие. В молекуле СВ1СА карбонильный атом углерода (атом углерода СНО-группы) лежит почти в плоскости кольца (как в ароматических альдегидах, например: в бензальдегиде или фурфуроле), а в молекуле СВ2СА – существенно выходит из плоскости кольца (как в насыщенных карбоциклических соединениях, например циклобутанкарбальдегиде).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного комплекса Molpro [8]. Расчетным методом квантовой химии в работе выбрана теория возмущений Меллера–Плессе-та второго порядка (MP2) в трехэкспонентном базисном наборе, дополненном поляризационными функциями на всех атомах, cc-pVTZ. Такое сочетание метод-базис обычно дает вполне надежные оценки равновесных геометрических параметров,

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

вращательных постоянных, барьеров конформационных переходов и колебательных частот средних по размеру органических молекул.

Для обеих исследуемых молекул найдены все их конформеры, переходящие друг в друга путем поворота формильной группы. Для каждого конформера рассчитаны колебательные частоты в гармоническом приближении и выявлены низкочастотные колебания, способные смешиваться с внутренним вращением в более строгих приближениях.

По координатам внутреннего вращения и связанного с ним низкочастотного колебания построены одно (1D) и двумерные (2D) сечения полной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы. Эти сечения использованы для решения вариационным методом серии квантово-механических колебательных ангармонических задач, в которых взаимосвязь колебательных движений явно не учитывалась (1D) или учитывалась явным образом (2D). Общая методика решения таких колебательных задач описана в работах [9–11].

В общем виде гамильтониан 2D уравнения Шрёдингера выглядит следующим образом

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

Здесь τ – координата внутреннего вращения, χ – координата связанного с внутренним вращением низкочастотного колебания, $B(\tau, \chi)$ – симметричная матрица кинематических параметров, а $V(\tau, \chi)$ – потенциальная функция (сечение ППЭ по координатам τ и χ).

1D-задачи мы решали с помощью стандартного подхода моделирования внутреннего вращения, выбирая разумным образом для каждого колебания волчок, остов и ось вращения. Гамильтониан в 1D-случаях выглядит так:

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

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

После построения сечений ППЭ для системы опорных точек функции F , B и V аппроксимировали гармоническими функциями. Полученные выражения подставляли в приведенные выше гамильтонианы, уравнения Шрёдингера решали вариационным методом в мультипликативных

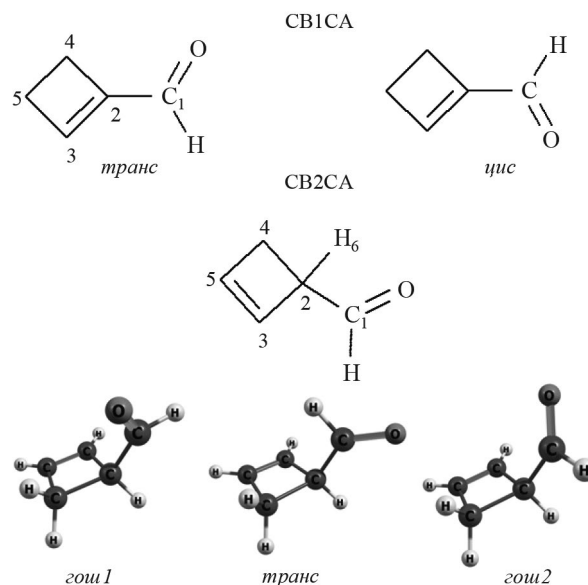


Рис. 1. Нумерация атомов и конформеры молекул CB1CA и CB2CA.

базисах тригонометрических функций с помощью программ Torsio [12], Vib2D [13] и Vib3D, разработанных А. В. Абраменковым.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрическое строение молекул и потенциалы внутреннего вращения

Наши расчеты показывают, что молекула CB1CA существует в виде двух конформеров *цис* и *транс*, имеющих плоскость симметрии, проходящую через все тяжелые атомы молекулы. Разность энергий конформеров $\Delta E = 733 \text{ см}^{-1}$ (*транс*-конформер лежит ниже по энергии), а высота барьера внутреннего вращения $V_i(\text{транс} \rightarrow \text{цис}) = 2611 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2).

На ППЭ молекулы CB2CA имеется три различных минимума, отвечающие разным конформерам, ни один из которых не имеет плоскости симметрии. Циклобутеновое кольцо сохраняет почти плоское строение, а связь C_2C_1 выходит из плоскости кольца на $\approx 55^\circ$ для *гоши*-конформеров и $\approx 60^\circ$ для *транс*-конформера. В этом молекула CB2CA сходна по строению с молекулой циклобутанкарбальдегида [4]: ее сечение ППЭ по торсионной координате можно представить как искаженное из-за потери симметрии сечение ППЭ молекулы циклобутанкарбальдегида, если учесть, что почти плоское кольцо CB2CA не увеличивает число конформеров молекулы за счет инверсии. Для молекулы CB2CA наши расчеты предсказывают существование трех

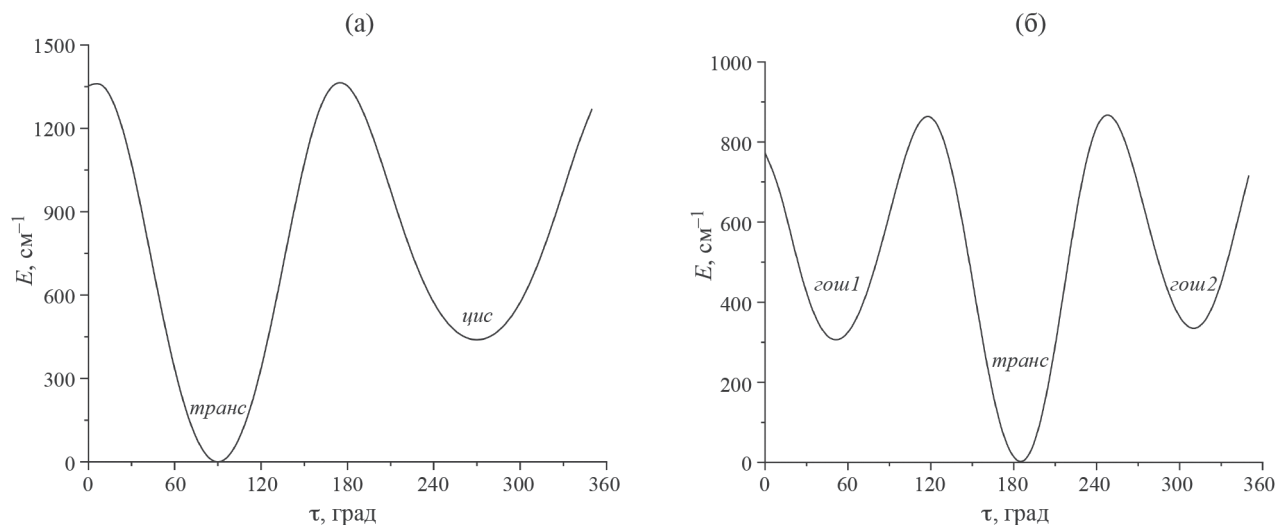


Рис. 2. Потенциальные функции внутреннего вращения молекул CB1CA и CB2CA (MP2/cc-pVTZ).

конформеров: *транс*, в котором связь СО почти заслоняет связь C_2H ($\angle OC_1C_2H = 4.9^\circ$), и двух *гош*-конформеров, в которых связь СО почти заслоняет неэквивалентные связи C_2C_3 и C_2C_4 . Один из них мы обозначим *гош1* ($\angle OC_1C_2H = -127.2^\circ$), а второй — *гош2* ($\angle OC_1C_2H = 130.0^\circ$). *Транс*-конформер имеет самую низкую энергию; относительные энергии *гош*-конформеров следующие: $\Delta E(\text{гош1}) = 314 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E(\text{гош2}) = 342 \text{ см}^{-1}$. Барьеры внутреннего вращения составляют $V_t(\text{транс} \rightarrow \text{гош1}) = 893 \text{ см}^{-1}$ и $V_t(\text{транс} \rightarrow \text{гош2}) = 900 \text{ см}^{-1}$.

Гармонические колебательные частоты

Для всех конформеров исследуемых молекул были рассчитаны гармонические частоты. Нас интересовала только низкочастотная область спектра. Первые три низкочастотных колебания для всех молекул приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что низкочастотное колебание, которое традиционно относят к внутреннему

вращению, может смешиваться с ближайшим колебанием той же симметрии (A''), т.е. с неплоским деформационным колебанием СНО-группы.

Ангармонические модели колебаний

Для оценки необходимости учета сложного характера движения мы рассмотрели 1D- и 2D-ангармонические модели. Для этого были построены сечения ППЭ по координатам внутреннего вращения и деформационного колебания СНО-группы. Координатами внутреннего вращения были выбраны для CB1CA $\tau = \angle OC_1C_2C_3$ и χ угол поворота формильной группы относительно оси XC_2 (где X — фиктивный атом, лежащий в плоскости $C_3C_2C_4$ так, что прямая XC_2 перпендикулярна связи C_1C_2). Для молекулы CB2CA координатами выступали $\tau = \angle OC_1C_2C_6$ и χ — угол поворота формильной группы относительно оси XC_2 (здесь X — фиктивный атом, лежащий на прямой, проходящей через атом C_2 и перпендикулярной

Таблица 1. Волновые числа колебаний низкочастотной области спектра молекул CB1CA и CB2CA, рассчитанные в гармоническом приближении (см^{-1})

Отнесение	CB1CA		CB2CA		
	<i>транс</i>	<i>цис</i>	<i>транс</i>	<i>гош1</i>	<i>гош2</i>
СНО неплоское деф. (A'')	242	203	355	259	261
СНО плоское деф. (A')	181	199	155	191	173
Торсионное (A'')	123	115	85	83	92

Примечания: Приведенное в таблице отнесение выполнено условно из-за сложных форм колебаний. Указание непригодного представления точечной группы симметрии C_s для колебаний строго верно только для молекулы CB1CA. Для CB2CA такое отнесение является приближенным (точная группа молекулы C_1).

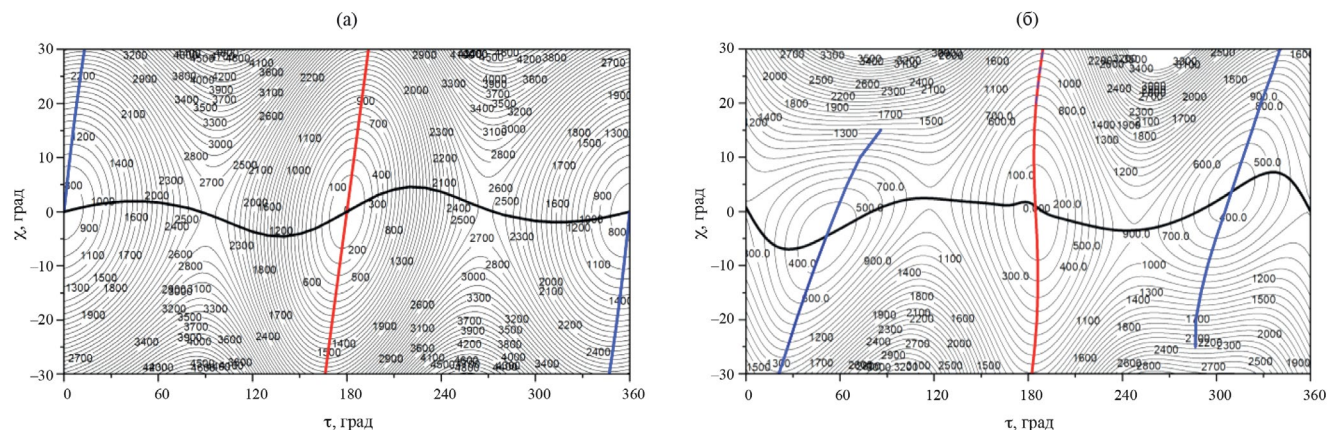


Рис. 3. Карты 2D-сечений ППЭ молекул СВ1СА и СВ2СА. Энергии приведены в см^{-1} .

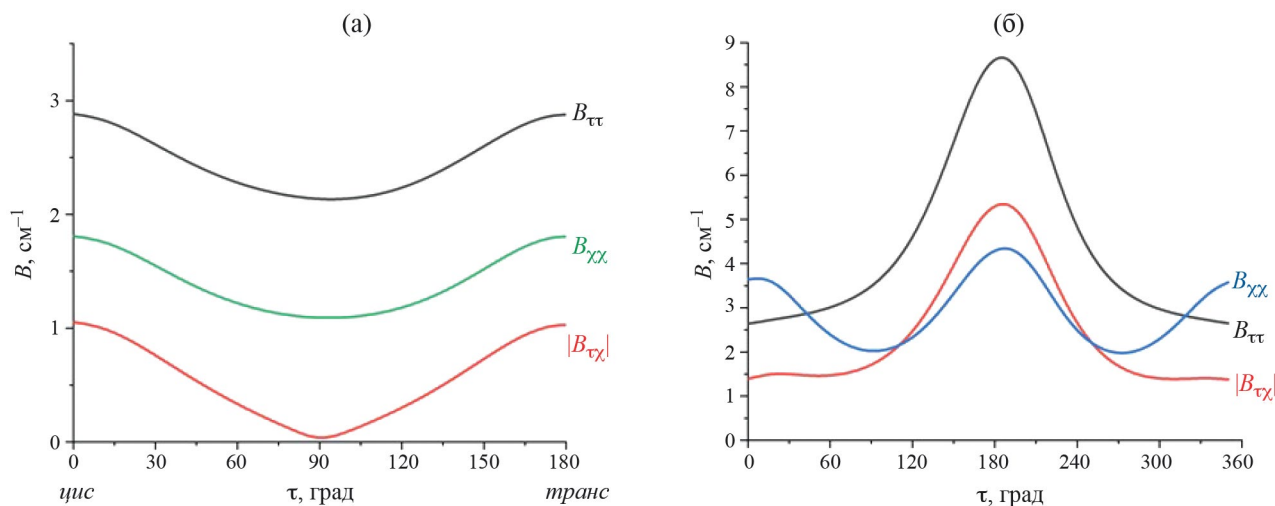


Рис. 4. Зависимости кинематических факторов от угла внутреннего вращения.

плоскости $\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_4$). Карты 2D сечений ППЭ приведены на рис. 3.

На картах 2D сечений одномерные пути минимальной энергии представлены жирными линиями. Видно, что для молекулы СВ1СА два рассматриваемых движения связаны между собой, но не сильно. Кривизна одномерных путей вблизи минимумов ППЭ отвечает естественной релаксации геометрических параметров, связанной в том числе с понижением симметрии системы. Взаимосвязь двух движений в молекуле СВ2СА выражена более ярко. Особенно это заметно в окрестностях обоих *гош*-конформеров и выражается в большей кривизне путей и отклонениях их как от вертикального, так и горизонтального направлений. На некотором удалении от минимума каждого *гош*-конформера при движении по координате χ молекула СВ2СА в результате оптимизации геометрических параметров перескакивает в область

соседнего конформера (однако это происходит при энергиях выше 1500 см^{-1} и в нашем исследовании не учитывается).

Для анализа взаимосвязи молекулярных движений следует рассмотреть также изменение кинематических факторов. Для колебательной задачи хорошее разделение движений вдоль двух координат возможно лишь в случае, если матрица кинематических параметров $B(\tau, \chi)$ практически диагональна хотя бы в окрестностях точек ППЭ, отвечающих равновесным геометрическим конфигурациям.

На рис. 4 показано, как меняются величины $B(\tau, \chi)$ при движении вдоль пути минимальной энергии, отвечающему внутреннему вращению, т.е. зависимость от τ . Из рисунка видно, что для молекулы СВ1СА во всей области изменения τ модуль перекрестного члена $|B_{\tau\chi}|$, отвечающего за взаимосвязь движений, всегда заметно меньше $B_{\tau\tau}$

Таблица 2. Волновые числа (см^{-1}) торсионных переходов молекул СВ1СА и СВ2СА

Отнесение	СВ1СА				СВ2СА					
	транс		цис		транс		гош1		гош2	
	1D	2D	1D	2D	1D	2D	1D	2D	1D	2D
0→1	151	156	114	104	112	82	84	90	89	94
0→2	301	310	226	207	222	164	165	177	174	183
0→3	448	461	338	—	328	247	244	262	256	264

и $B_{\chi\chi}$. Однако $|B_{\tau\chi}|$ принимает максимальные значения при равновесных геометрических параметрах и минимальное — вблизи точки, отвечающей барьеру внутреннего вращения.

Для *гош*-конформеров молекулы СВ2СА величины $B(\tau, \chi)$ близки к полученным для обоих конформеров молекулы СВ1СА. Однако для *транс*-конформера СВ2СА $B_{\chi\chi} < |B_{\tau\chi}| < B_{\tau\tau}$, что свидетельствует о сильной кинематической взаимосвязи движений в *транс*-конформере.

Таким образом, анализируя форму 2D-сечений ППЭ и поведение кинематических факторов обеих молекул, можно предположить, что внутреннее вращение может быть взаимосвязано с деформационным низкочастотным колебанием по-разному в зависимости рассматриваемого конформера. Основные причины, которые обеспечивают взаимосвязь сложную форму торсионного движения:

цис- и *транс*-СВ1СА: форма ППЭ и поведение кинематических факторов;

*гош*1- и *гош*2-СВ2СА: форма ППЭ;

транс- СВ2СА: поведение кинематических факторов.

Представленные выводы не противоречат проведённому анализу формы 2D колебательных волновых функций (из-за большого объема графического материала мы их в статье не приводим).

Также хорошим способом диагностики колебательной взаимосвязи служит сравнение энергий торсионных переходов, рассчитанных в 1D и 2D приближениях. Численные данные для такого сравнения представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что во всех случаях результаты, полученные в приближениях разной размерности, отличаются, что может быть объяснено указанными выше причинами и несколько разным качеством аппроксимации функций V , B , F . Последний фактор незначителен — мы старались свести его к минимуму, повышая точность аппроксимаций. Отметим, что *a priori* нельзя легко предсказать направление изменения энергий переходов.

Обратим внимание на *транс*-конформер, в котором наблюдается максимальное различие в энер-

гиях — 30 см^{-1} . При этом гармоническое приближение (85 см^{-1}) и 2D (82 см^{-1}) дают близкие результаты, но сильно отличающиеся от 1D расчета (112 см^{-1}). Наш анализ показывает, что это результат сложного характера колебания, обусловленного особенностями оператора кинетической энергии.

ВЫВОДЫ

В работе сделана попытка анализа формы низкочастотных колебаний двух модельных молекулярных систем, отличающихся ориентацией ротора (формильной группы), что могло сказаться на разном поведении и величинах кинематических факторов. С точки зрения методики дальнейшего исследования идеальная картина отвечала бы ситуации, в которой в разных молекулах или разных конформерах одной и той же молекулы доминировал какой-то один из механизмов колебательной взаимосвязи (форма ППЭ или поведение кинематических факторов). Однако картина получилась смешанная, и только в *транс*-конформере СВ2СА мы можем диагностировать сильную взаимосвязь колебаний именно за счет поведения кинематических факторов. Но даже в остальных случаях представленные результаты указывают на необходимость если не полного расчета, то, как минимум, качественных оценок степени колебательной взаимосвязи в исследуемых и близких к ним по геометрическому строению молекулах.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Godunov I.A., Bataev V.A., Abramnikov A.V., Pupyshv V.I. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 44. P. 10159. DOI 10.1021/jp509602s.
- Bataev V.A., Abramnikov A.V., Godunov I.A. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2020. V. 255. P. 107205. DOI 10.1016/j.jqsrt.2020.107205
- Bataev V.A., Pupyshv V.I., Godunov I.A. // Spectrochim. Acta A. 2016. V. 161. P. 155. DOI 10.1016/j.saa.2016.02.029

4. *Bataev V.A., Styopin S.S.* // Comput. Theor. Chem. 2023. V. 1220. P. 113994.
DOI 10.1016/j.comptc.2022.113994
5. *Bataev V.A., Styopin S.S.* // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. № 3. P. 416.
DOI 10.1016/j.mencom.2023.04.037
6. *Morales-Bayuelo A., Pan S., Caballero J., Chatteraj P.K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 35. P. 23104.
DOI 10.1039/C5CP02647D
7. *Larrañaga O., de Cózar A.* // ChemPhysChem. 2020. V. 21. № 16. P. 1805.
DOI 10.1002/cphc.202000451
8. *Werner H.J., Knowles P.J., Knizia G. et al.* MOLPRO, version 2010.1. A Package of Ab Initio Programs. <http://www.molpro.net>
9. *Harthcock M.A., Laane J.* // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 91. № 2. P. 300.
DOI 10.1016/0022-2852(82)90147-3
10. *Harthcock M.A., Laane J.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 20. P. 4231.
DOI 10.1021/j100266a017
11. *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
12. *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.]
13. *Bataev V.A., Pupyshv V.I., Abramenkov A.V., Godunov I.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. P. S279.