

01

Спектральная диагностика динамики образования гомосопряженного комплекса $[\text{HCN.H.NCH}]^+$

© Г.С. Денисов, С.М. Меликова, К.С. Рутковский, К.Г. Тохадзе

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: s.melikova@spbu.ru

Поступила в редакцию 13.12.2019 г.

В окончательной редакции 13.12.2019 г.

Принята к публикации 23.12.2019 г.

Дан квантово-механический анализ проявлений водородной связи NHN в колебательных спектрах линейного комплекса $[\text{HCN.H.NCH}]^+$ вдоль профиля пути реакции перехода протона и установлены закономерности, которым подчиняются диагностические параметры - потенциальные дескрипторы динамики этого процесса. Выполнены расчеты поверхности потенциальной энергии и гармонических частот нормальных колебаний вдоль профиля пути реакции перехода протона в изучаемой системе. Показано, что при сближении фрагментов $[\text{HCNH}]^+$ и NCH происходит заметное искажение форм их скелетных колебаний вплоть до полного смешивания в симметричную и антисимметричную формы. Частота продольного колебания центрального протона $\nu(\text{NH})$ меняется вдоль пути реакции от ~ 3600 до $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$. В области пересечения термов $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{CN})$ обнаружен скачкообразный характер изменения частоты.

Ключевые слова: водородная связь, переход протона, колебательный спектр, изотопный эффект.

DOI: 10.21883/OS.2020.04.49196.341-19

Введение

Информативным методом, получившим широкое применение для диагностики структуры и динамики систем с сильной водородной связью, верификации соотношений между геометрическими и спектроскопическими параметрами исследуемых систем, является ЯМР спектроскопия. Однако применение этого метода часто осложняется существованием быстрого протонного обмена, усредняющего сигналы различных молекулярных форм. От указанного недостатка свободна колебательная спектроскопия. Можно ожидать, что ее применение позволит не только выяснить возможность построения аналогичных корреляционных соотношений для частот и интенсивностей в стационарных состояниях, но и даст возможность обобщить такой подход на нестационарные состояния, в частности на состояния вдоль профиля пути реакции перехода протона по водородной связи.

Для рассматриваемых систем с сильной водородной связью характерно наличие либо одного, либо двух минимумов, разделенных небольшим барьером, по высоте не превышающим энергию нулевого колебательного состояния. В данном случае представляется чрезвычайно важным обладать информацией о характере эволюции спектра и структуре нормальных колебаний для комплексов с „обобщенным“ (поделенным) протоном, расположенным вблизи центрального положения между тяжелыми атомами (донора и акцептора). Именно здесь форма потенциала претерпевает сильные изменения при движении по координате реакции. Положительным

моментом такого подхода является не только возможность мониторинга изменения структуры комплекса, но и возможность придания конкретного смысла самому понятию „координата реакции“.

Первый шаг в данном направлении был сделан в работе [1], в которой комплексы типа [пиридин.Н.пиридин]⁺ были изучены как по ИК спектрам в растворе, так и теоретически. Было показано, что сильная водородная связь NHN асимметрична, потенциал имеет два минимума. Определены профиль пути перехода протона и колебательные частоты вблизи положения равновесия, обнаружено сильное взаимодействие колебательных мод движения протона и скелетных колебаний фрагментов комплекса. Продемонстрировано хорошее согласие между результатами расчета и экспериментальными данными.

Целью данной работы является теоретический анализ проявлений водородной связи NHN в колебательных спектрах линейных комплексов различного типа вдоль профиля пути реакции перехода протона и установление закономерностей, которым подчиняются диагностические параметры — потенциальные дескрипторы динамики этого процесса. Особый интерес представляет структура наиболее прочного комплекса, в котором протон находится вблизи геометрического центра мостика, длина которого минимальна. Исследован процесс переноса протона от катиона $[\text{HCNH}]^+$ к молекуле NCH с образованием промежуточного катионного комплекса с центральной водородной связью $[\text{HCN.H.NCH}]^+$ (1), формально играющего роль интермедиата:



Геометрические и спектроскопические параметры мономеров HCN, $[\text{HCNH}]^+$ и комплекса $[\text{HCN}\cdot\text{H}\cdot\text{N}'\text{C}'\text{H}'^+]^+$. Расчет V3LYP/pcS-2

Параметр	HCN'	$[\text{HCNH}]^+$	$[\text{HCN}\cdot\text{H}\cdot\text{N}'\text{C}'\text{H}'^+]^+$
$r(\text{CN}), \text{\AA}$	1.1439	1.1274	1.1342
$r(\text{CH}), \text{\AA}$	1.0658	1.0802	1.0733
$r(\text{NH}), \text{\AA}$	–	1.0151	1.2638
$R(\text{N}\cdot\text{N}'), \text{\AA}$	–	–	2.5276
$\nu(\text{CN}), \text{cm}^{-1}$	2199	2247	2307 (sym) 2287 (asym)
$\nu(\text{CH}), \text{cm}^{-1}$	3433.5	3311	3387 (sym) 3387 (asym)
$\nu(\text{NH}), \text{cm}^{-1}$	–	3633	510
$\nu(\text{NN}), \text{cm}^{-1}$	–	–	462

Методика расчета

Расчет энергии, оптимизированной геометрии и колебательного спектра в гармоническом приближении для мономеров HCN, $[\text{HCNH}]^+$ и комплекса $[\text{HCN}\cdot\text{H}\cdot\text{NCH}]^+$ проводился с использованием пакета Gaussian 16 [2]. Выбран метод теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом V3LYP и базисным набором pcS-2 [3]. Такой подход определялся, с одной стороны, ограниченностью компьютерных ресурсов, а с другой — достаточной точностью получаемых результатов.

Равновесная геометрия и энергия связи комплекса исправлялись с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE) [4]. Сканирование потенциальной поверхности вдоль координаты $R(\text{N}\cdot\text{N})$ проводилось с шагом 0.2–0.05 \AA с оптимизацией геометрии по всем остальным координатам в каждой точке. Оптимизированная геометрия на всем протяжении (при всех $R(\text{N}\cdot\text{N})$ от 2.4 до 10 \AA) оставалась линейной. Профиль пути реакции этого процесса оказался симметричным относительно стационарного комплекса с минимумом в точке R_e .

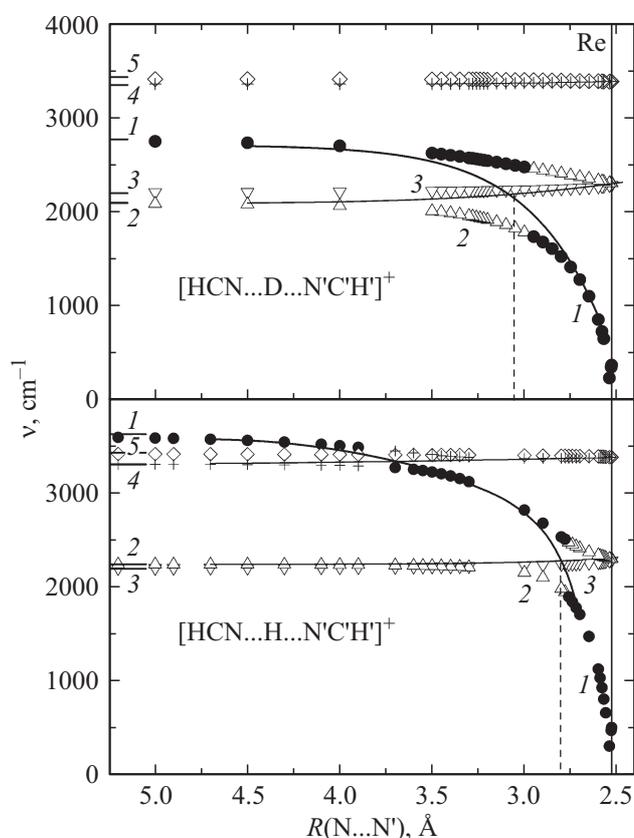
Результаты и их обсуждение

В таблице представлены параметры, полученные для равновесных конфигураций реагентов и комплекса (1) из расчета V3LYP/pcS-2. На этом уровне теории комплекс имеет один минимум (симметрия $D_{\infty h}$), что совпадает с результатами работ [5–10], выполненных как в рамках DFT, так и теории возмущения второго порядка (MP2). Однако последующий расчет на более высоком уровне теории (CCSD(T)) [11] показал, что потенциальная поверхность имеет два минимума (симметрия $C_{\infty v}$), отклонение протона от центра составляет $\sim 0.8 \text{\AA}$. Проведенный нами тестовый расчет тем не менее показал,

что высота барьера между минимумами пренебрежимо мала и практически не изменяет полученные в данном сообщении выводы. Энергия комплекса 30.9 kcal/mol и параметры, приведенные в таблице, неплохо согласуются с имеющимися в литературе расчетными и экспериментальными данными [5–11].

Наиболее сильно взаимодействие между партнерами сказывается на длине связи NH — она плавно увеличивается от 1.015 \AA в свободном катионе $[\text{HCNH}]^+$ до 1.264 \AA в комплексе; длины связей CN и CH меняются незначительно (в пределах 0.02 \AA).

На рисунке показано изменение ИК частот $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CH})$ для комплекса $[\text{HCN}\cdot\text{H}\cdot\text{N}'\text{C}'\text{H}'^+]^+$ и его дейтерированного аналога $[\text{HCN}\cdot\text{D}\cdot\text{N}'\text{C}'\text{H}'^+]^+$ от расстояния $R(\text{N}\cdot\text{N}')$ по мере сближения фрагментов вплоть до образования стационарного комплекса (1). Как видно, наиболее драматично с координатой реакции меняется частота колебания $\nu(\text{NH})$. А именно она меняется от 3633 cm^{-1} для мономера $[\text{HCNH}]^+$ до 510 cm^{-1} для симметричного комплекса. В окрестности точки $R(\text{N}\cdot\text{N}') \sim 2.8 \text{\AA}$ кривые частот $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{CN})$ „пересекаются“, в результате эти колебания полностью теряют характерность по форме. В указанной области отнесение колебаний возможно только по относительному весу коэффициента формы, отвечающему про-



Зависимость частот колебаний комплексов $[\text{HCN}\cdot\text{H}(\text{D})\cdot\text{N}'\text{C}'\text{H}'^+]^+$ от расстояния $R(\text{N}\cdot\text{N})$. Обозначения колебательных термов: 1 — $\nu(\text{NH}(\text{D}))$, 2 — $\nu(\text{CN})$, 3 — $\nu(\text{C}'\text{N}')$, 4 — $\nu(\text{CH})$, 5 — $\nu(\text{C}'\text{H}')$.

дольному перемещению протона (данному колебанию соответствует большая интенсивность). Для дейтерированного комплекса $[\text{HCN.D.N}^{\text{C}}\text{H}^{\text{N}}]^+$ обнаруженный эффект наблюдается при несколько большем расстоянии $R(\text{N.N}^{\text{C}}) \sim 3.1 \text{ \AA}$ (рисунок).

Согласно теореме Вигнера–Неймана [12], пересечение термов одинаковой симметрии запрещено. В области близких энергий необходимо учитывать приближение следующего порядка, в котором состояния описываются общими волновыми функциями. Анализ можно проводить в рамках представлений о смещении волновых функций первого приближения. Эффект достигает максимального значения при равенстве энергий первого приближения в центре взаимодействия. Здесь, чтобы избежать пересечения, рассматриваемые состояния взаимно „отталкиваются“. Описанная выше картина типична для электронных спектров, где термы второго приближения называют адиабатическими, а без учета взаимодействия (пересекающиеся) — диабатическими.

Аналогичный эффект наблюдался для частот $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{ND})$ в ИК спектрах серии комплексов полудейтерированных по группе NH_2 ортозамещенных анилинов, образующих межмолекулярную водородную связь с акцепторами протона типа $\text{NH}(\text{D})\dots\text{B}$ [13,14]. Подобные резонансы между $\nu(\text{NH})$ и частотой скелетного колебания кольца были обнаружены нами экспериментально в [1] для гомосопряженного катиона $[\text{пиридин.N.пиридин}]^+$ и подтверждены расчетом в рамках аналогичного подхода.

На рисунке адиабатический переход между колебаниями одинаковой симметрии проиллюстрирован с помощью зависимостей, обозначенных символами (кружки–треугольники), соответственно диабатический показан сплошной линией.

Заключение

Показано, что вдоль координаты реакции (1) происходит немонокотное изменение частоты продольного колебания протона. Частота валентного колебания $\nu(\text{NH})$ испытывает драматические изменения (порядка тысяч обратных сантиметров) в области межмолекулярных расстояний, соответствующих пересечению зависимостей для состояний одинаковой симметрии. Одновременно обнаружено сильное перемешивание форм нормальных колебаний, приводящее к перераспределению интенсивности колебания $\nu(\text{NH})$. Найденные эффекты имеют универсальный характер и должны проявляться в экспериментах по исследованию спектроскопических свойств сходных систем с сильной водородной связью.

Благодарности

Расчеты выполнялись с использованием оборудования ресурсного центра РЦВЦ СПбГУ (<http://cc.spbu.ru>).

Финансирование работы

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-03-00590.

Список литературы

- [1] Melikova S.M., Rutkowski K.S., Gurinov A.A., Denisov G.S., Rospenk M., Shenderovich I.G. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1018. P. 39–44.
- [2] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16, Revision A.03. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
- [3] Jensen F. // J. Chem. Theor. Comput. 2015. V. 11. P. 132–138.
- [4] Simon S., Duran M., Dannenberg J.J. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 11024.
- [5] Pichierri F. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 353. P. 383–388.
- [6] Del Bene J.E., Alkorta I., Elguero J. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 12677–12687.
- [7] Alkorta I., Blanco F., Elguero J. // Magn. Res. Chem. 2009. V. 47. P. 249–256.
- [8] Del Bene J.E., Elguero J. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 7496–7502.
- [9] Del Bene J.E., Perera S.A., Bartlett R.J. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 930–934.
- [10] Botschwina P., Dutoi T., Mladenovic M., Oswald R., Schmatz S., Stoll H. // Faraday Discuss. 2001. V. 118. P. 433–453.
- [11] Cotton C.E., Francisco J.S., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 014304.
- [12] von Neumann J., Wigner E. // Phys. Zs. 1929. V. 30. P. 550–556.
- [13] Denisov G.S., Kuzina L.A. // J. Mol. Struct. 1992. V. 271. P. 9–18.
- [14] Denisov G.S., Kuzina L.A., Shchepkin D.N. // Croatica Chem. Acta. 1992. V. 65. P. 89–100.