

01

## Расчет структуры и инфракрасных спектров поглощения водородно связанных комплексов метилформиата с фтористым водородом

© В.П. Булычев, М.В. Бутурлимова

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

e-mail: v.bulychev@spbu.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

В окончательной редакции 21.06.2023 г.

Принята к публикации 23.06.2023 г.

С использованием квантово-химического метода MP2/aug-cc-pVTZ с учетом ошибки наложения атомных функций мономеров рассчитаны равновесные ядерные конфигурации трех димеров, образованных наиболее стабильным конформером молекулы метилформиата с молекулой фтористого водорода. Частоты и интенсивности ИК полос поглощения димеров определены как в гармоническом, так и в ангармоническом приближениях с использованием теории возмущений второго порядка. Метод расчета апробирован при расчете спектра изолированной молекулы метилформиата и сравнением с экспериментальными данными. Выполнен анализ изменений геометрических параметров мономеров и зарядов на атомах под действием водородных связей. Рассчитаны сдвиги частот колебаний мономеров при образовании димеров. Определены наиболее интенсивные полосы поглощения димеров, которые могут быть использованы при детектировании этих комплексов в спектроскопических экспериментах.

**Ключевые слова:** водородная связь, расчеты спектров молекулярных комплексов, ангармонические взаимодействия.

DOI: 10.21883/OS.2023.07.56123.5259-23

### Введение

Метилформиат,  $\text{HCOOCH}_3$ , метиловый эфир муравьиной кислоты является простейшим эфиром карбоновых кислот. Молекула метилформиата (МФ) является изомером молекул уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и гликоляльдегида  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$ . Метилформиат имеет широкое технологическое применение прежде всего как прекурсор при синтезе более сложных органических соединений. Осуществление разнообразных процессов синтеза становится возможным благодаря присутствию в МФ как карбонильной, так и метоксильной групп. Поэтому взаимодействие молекул МФ с молекулами других веществ, в частности при образовании промежуточных комплексов, представляет значительный интерес. Дополнительный интерес к изучению этого соединения возник после обнаружения его значительного присутствия в межзвездной среде [1,2].

Строение и спектры молекулы МФ изучены достаточно хорошо. В основном электронном состоянии молекула имеет две стабильные, *cis*- и *trans*-конфигурации, разделенные барьером с высотой около  $59 \text{ kJmol}^{-1}$  [3,4]. Наиболее прочным является *cis*-конформер, в котором двугранный угол  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  имеет нулевое значение. Информация о спектре поглощения изолированной молекулы МФ представлена в [5]. Значительно меньшее внимание исследователей было уделено экспериментальным и теоретическим исследованиям комплексов МФ с другими молекулами. Возможность образования молекулами МФ комплексов с молекулами  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  изучалась экс-

периментально с использованием техники низкотемпературной матричной изоляции в аргоне при  $T = 12 \text{ K}$  [6]. Были зарегистрированы спектры поглощения смесей МФ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в области валентных колебаний  $\text{H}-\text{Cl}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{H}$ . На основе полученных спектров было показано, что стабильные комплексы могут образовываться в результате присоединения молекул доноров протона к атомам кислорода как карбонильной, так и метоксильной групп МФ. Основные выводы этой работы были подтверждены квантово-химическим расчетом [7]. Колебательный спектр комплексов  $\text{HCOOCH}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}$  в твердом неоне при  $T = 3 \text{ K}$  был изучен экспериментально в области  $80-6000 \text{ cm}^{-1}$  [8]. Для интерпретации полученных спектров был выполнен расчет в гармоническом приближении. Насколько нам известно, комплексы МФ с фтористым водородом еще не изучались экспериментально. В [9] были выполнены расчеты двух конформеров МФ, моно- и дифторзамещенных молекул МФ, протонированных систем и димеров, образованных молекулами МФ с фтористым водородом. В расчетах был использован метод теории функционала плотности V3LYP и набор атомных функций 6-311++G(3df,3pd). Основное внимание уделялось определению равновесной геометрии этих систем, энергии сродства к протону, внутримолекулярному и межмолекулярному сверхсопряжениям, гибридизации атомных орбиталей и другим аспектам природы химической связи. Используемый в расчете квантово-химический метод был достаточно надежен для этих целей. Частоты валентных колебаний

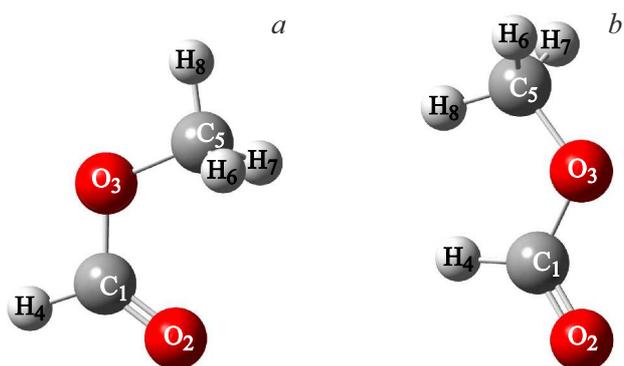


Рис. 1. Структуры *cis*-конформера (a) и *trans*-конформера (b) молекулы МФ НСООСН<sub>3</sub>.

Н-Ф, С=О и С-Н группы НС=О были определены в гармоническом приближении.

Целью настоящей работы является определение равновесных ядерных конфигураций молекул МФ и комплексов, образованных наиболее прочным конформером с молекулой фтористого водорода, на более высоком квантово-химическом уровне, чем это было сделано ранее, и вычисление частот и интенсивностей для всех фундаментальных полос поглощения изучаемых систем не только в гармоническом, но и в ангармоническом приближениях. Информация об ангармонических значениях частот необходима для надежной интерпретации экспериментальных спектров комплексов, которые могут быть получены в будущем. Анализируются энергии связи комплексов и изменения структурных и спектральных параметров при их образовании с участием различных атомов кислорода МФ. Рассматриваются корреляции между изменениями геометрических параметров, переносом электронной плотности и сдвигами частот колебаний при образовании комплексов. Полученная в данном исследовании информация о свойствах комплексов МФ с фтористым водородом может быть полезна при рассмотрении комплексов более сложных эфиров карбоновых кислот, квантово-химические расчеты которых требуют использования очень мощных компьютеров.

## Использованные методы и результаты расчета

### Вычислительные процедуры

Квантово-химические расчеты равновесных ядерных конфигураций двух конформеров МФ НСООСН<sub>3</sub> и стабильных водородно-связанных гетеродимеров, образованных наиболее прочным *cis*-конформером МФ с фтористым водородом, были выполнены по методу MP2/aug-cc-pVTZ с использованием пакета программ Gaussian 16 [10]. Равновесные ядерные конфигурации были найдены с использованием оптимизационной процедуры „tight“. На рис. 1 показаны равновесные ядер-

ные конфигурации *cis*- и *trans*-конформеров молекулы МФ. Электронная энергия *cis*-конформера ниже энергии *trans*-конформера на 22.47 кJmol<sup>-1</sup>. Равновесные конфигурации трех стабильных гетеродимеров *cis*-НСООСН<sub>3</sub> . . .HF показаны на рис. 2.

Равновесные ядерные конфигурации всех рассматриваемых систем имеют плоскость симметрии и их свойства описываются точечной группой симметрии C<sub>s</sub>. В отличие от работы [9] в настоящей работе при расчете комплексов была учтена поправка на ошибку наложения базисных наборов мономеров по методу противвесов [11]. Полученные в настоящей работе энергии связи гетеродимеров I, II и III имеют значения 35.65, 35.80 и 24.48 кJmol<sup>-1</sup> соответственно. В [9] было получено такое же соотношение энергий связи трех димеров, но полученные там значения 37.87, 38.99 и 24.85 кJmol<sup>-1</sup> заметно выше наших значений. Дипольные моменты и заряды атомов в формализме естественных орбиталей связи вычислялись с применением опции „density=current“. Для дипольных моментов были получены следующие значения (в D): 1.8096 (HF), 1.8096 (*cis*-МФ), 4.2305 (*trans*-МФ), 3.6635 (гетеродимер I), 4.7918 (гетеродимер II), 1.8141 (гетеродимер III). Интересно, что получаемые в данном расчете значения дипольных моментов HF и *cis*-НСООСН<sub>3</sub> совпадают с точностью до пяти значащих цифр. Расчетное значение 1.8096 D дипольного момента HF близко к экспериментальному значению 1.796 D [12]. Полученное значение дипольного момента *cis*-МФ находится в удовлетворительном согласии с результатом расчета [4] по методу MP2/cc-pVQZ 1.99 D и с экспериментальным значением 1.765 D [13].

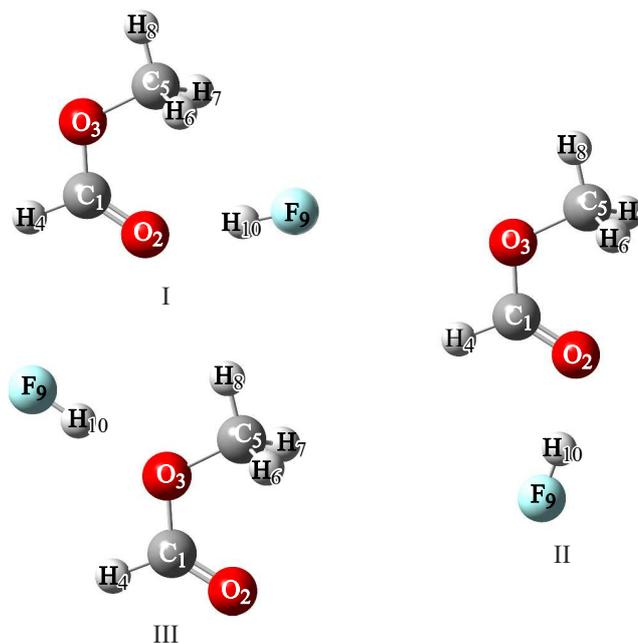


Рис. 2. Структуры стабильных гетеродимеров I, II и III, образованных молекулой *cis*-МФ с молекулой HF.

**Таблица 1.** Равновесные значения межъядерных расстояний (в Å) и углов (в deg) в *cis*- и *trans*-конформерах МФ и димерах I, II и III

Параметр	<i>cis</i> -МФ	<i>trans</i> -МФ	Димер I	Димер II	Димер III
$R(C_1 = O_2)$	1.2079	1.2006	1.2153	1.2171	1.2027
$R(C_1 - O_3)$	1.3401	1.3473	1.3246	1.3242	1.3529
$R(C_1 - H_4)$	1.0933	1.1009	1.0912	1.0914	1.0928
$R(O_3 - C_5)$	1.4395	1.4307	1.4459	1.4443	1.4454
$R(C_5 - H_6)$	1.0870	1.0863	1.0863	1.0864	1.0860
$R(C_5 - H_8)$	1.0836	1.0901	1.0829	1.0830	1.0836
$R(O_2 \dots H_{10})$	–	–	1.7279	1.7133	1.7635
$\angle O_2C_1O_3$	125.6	122.8	126.4	124.9	124.7
$\angle O_2C_1H_4$	125.1	124.2	123.5	124.4	126.0
$\angle C_1O_3C_5$	114.0	116.9	115.3	114.6	114.6
$\angle O_3C_5H_8$	105.4	111.2	105.1	105.2	105.4
$\angle H_6C_5H_8$	110.9	109.5	111.0	111.1	111.1
$\angle H_6C_5H_7$	109.3	110.0	109.6	109.7	109.8
$\angle H_{10}O_2C_1$	–	–	137.2	112.8	–
$\angle H_{10}O_3C_5$	–	–	–	–	120.5

Ангармонические значения частот и интенсивностей фундаментальных и обертоновых полос поглощения рассматриваемых мономеров и димеров были получены с использованием колебательной теории возмущений второго порядка [14,15].

### Геометрические параметры и заряды на атомах

Полученные в расчете значения наиболее важных межъядерных расстояний и углов в *cis*- и *trans*-конформерах молекул МФ и димерах I, II и III приведены в табл. 1. Рассчитанные равновесные значения длины связи Н–F в изолированной молекуле HF и в димерах I, II и III равны 0.9218, 0.9387, 0.9409 и 0.9346 Å соответственно. Значения длин связей и углов в мономерах МФ, приведенные в табл. 1, совпадают с результатами работы [9] в пределах 0.01 Å и 3°. С нашими результатами лучше согласуются результаты расчета [4], где использовался достаточно точный *ab initio* метод. Но изменения в длинах связей и углах при переходе от *cis*- к *trans*-МФ воспроизводятся практически одинаково в нашем расчете и в [4,9]. Стоит отметить, что двойная связь  $C_1=O_2$  в МФ заметно короче, чем в ацетоне [16] и формальдегиде [17]. Эта связь становится короче при переходе от *cis*- к *trans*-МФ, а также при образовании димера III. Напротив, при образовании димеров I и II  $R(C_1=O_2)$  значительно увеличивается. Противоположные изменения в этом ряду систем происходят с длиной связи  $C_1-O_3$ . Конкуренция между связями  $C_1=O_2$  и  $C_1-O_3$  очевидна. Длина  $R(O_3-C_5)$  МФ, так же как  $R(C_1 = O_2)$ , укорачивается при *cis-trans*-переходе, но она становится больше при образовании всех трех димеров. Более слабая с энергетической точки зрения водородная связь в димере III характеризуется большим значением  $R(O_2 \dots H_{10})$  и приводит, как правило, к меньшим изменениям геометрических параметров, чем

**Таблица 2.** Заряды на атомах молекул *cis*-МФ и HF и димеров I, II и III, рассчитанные в формализме естественных орбиталей связи (в единицах заряда электрона)

Атом	Мономеры	Димер I	Димер II	Димер III
C <sub>1</sub>	0.629	0.657	0.649	0.638
O <sub>2</sub>	-0.556	-0.607	-0.597	-0.530
O <sub>3</sub>	-0.513	-0.491	-0.489	-0.560
H <sub>4</sub>	0.114	0.127	0.135	0.125
C <sub>5</sub>	-0.220	-0.226	-0.221	-0.216
H <sub>6</sub>	0.182	0.190	0.187	0.188
H <sub>8</sub>	0.182	0.189	0.188	0.191
F <sub>9</sub>	-0.546	-0.582	-0.584	-0.571
H <sub>10</sub>	0.546	0.553	0.545	0.546

водородные связи в димерах I и II. Стоит отметить, что значения  $R(O \dots H)$ , приведенные в [9] для димеров I, II и III, меньше значений табл. 1 соответственно на 0.037, 0.036 и 0.025 Å.

В табл. 2 приведены значения зарядов на атомах изолированных молекул и димеров I–III, вычисленные в формализме естественных орбиталей связи [18]. Этот метод позволяет получить более достоверные значения зарядов на атомах, чем широко используемый метод Малликена. Полученные в данном расчете значения полных дипольных моментов димеров, приведенные в предыдущем разделе, заметно отличаются от векторной суммы дипольных моментов мономеров. Это свидетельствует о значительном перераспределении электронной плотности внутри мономеров и о переносе заряда между ними при образовании комплексов. Огромное различие между значениями зарядов на атомах C<sub>1</sub> и C<sub>5</sub> объясняется тем, что эти атомы участвуют в принципиально разных химических связях. Атом C<sub>1</sub> образует двойную и полуторную связи с более электроотрицательными

атомами кислорода, в то время как атом  $C_5$  участвует в четырех одиночных связях, в частности, с тремя менее электроотрицательными атомами водорода.

При образовании димеров I–III увеличивается полярность связи H–F и электронная заселенность атома F. Происходит заметный перенос электронной плотности от МФ к HF (0.029, 0.039 и 0.025 заряда электрона в димерах I–III соответственно). Эти изменения максимальны при образовании наиболее прочного димера II. Примечательно, что атомы кислорода, входящие в водородные мостики O...HF, во всех случаях увеличивают свою электронную заселенность по сравнению с мономером МФ. Основная часть электронной плотности, уходящая от МФ к HF, теряется атомом  $C_1$  и атомом кислорода, не участвующим в образовании водородной связи. Полярность связи  $C_1 = O_2$  увеличивается при переходе от мономера МФ к димерам I и II, но становится меньше в димере III. Полярность связи  $C_1-O_3$  ведет себя противоположным образом. Изменения полярности связей  $C_1=O_2$  и  $C_1-O_3$  при образовании димеров коррелируют с отмеченными выше изменениями длин этих связей.

#### Частоты и интенсивности колебательных полос поглощения мономеров HF и *cis*-НСООН<sub>3</sub>

Для изолированной молекулы HF использованный метод расчета дает значения частоты и интенсивности фундаментального перехода  $4122.9\text{ cm}^{-1}$  и  $121\text{ km/mol}$  в гармоническом приближении и  $3952.4\text{ cm}^{-1}$  и  $118\text{ km/mol}$  в ангармоническом приближении по теории возмущений второго порядка [14,15]. Ангармоническое значение частоты находится в хорошем согласии с экспериментальным значением  $3961.43\text{ cm}^{-1}$  [19].

В табл. 3 представлены гармонические и ангармонические значения частот и интенсивностей фундаментальных колебательных полос поглощения молекулы *cis*-МФ. Значения интенсивностей показаны в скобках. Полосы поглощения нумеруются в порядке возрастания их гармонических частот. Для сравнения в табл. 3 также представлены известные экспериментальные значения частот фундаментальных полос поглощения [5]. В табл. 3 и далее в тексте будут использованы следующие обозначения типов колебаний: wag — качание группы атомов с выходом из плоскости, str — валентное колебание, sci — ножничное колебание, bend — деформационное колебание, libr — либрационное колебание, tors — торсионное колебание, sym и asy — симметричные и асимметричные колебания, ip — деформационное колебание атомов внутри плоскости, oor — деформационное колебание с выходом атомов из плоскости, dih — колебание группы атомов по двугранному углу.

Из табл. 3 видно, что основная часть рассчитанных значений частот фундаментальных переходов находится в прекрасном согласии с экспериментальными результатами. Наиболее интенсивными в спектре поглощения МФ являются колебательные полосы  $\nu_8$ ,  $\nu_9$  и  $\nu_{14}$ . Эти

полосы связаны соответственно с качанием метильной группы  $CH_3$  как целого и с изменениями длин связей  $C_1-O_3$  и  $C_1=O_2$ . Отметим, что полоса  $\nu_{14}(C_1=O_2\text{ str})$  *cis*-МФ имеет высокое значение интенсивности, как и полоса  $C=O$  в молекуле ацетона ( $243\text{ km/mol}$ ) [20]. При колебании  $\nu_{17}(C_5H_{6,7}\text{ asy str})$  изменяются только длины связей  $C_5H_6$  и  $C_5H_7$ . При колебании  $\nu_{18}(C_5H_{6,7,8}\text{ asy str})$  длины связей  $C_5H_6$  и  $C_5H_7$  меняются в фазе друг с другом, но в противофазе с изменением длины связи  $C_5H_8$ .

#### Частоты и интенсивности колебательных полос поглощения димеров I, II и III

Гармонические и ангармонические значения частот и интенсивностей фундаментальных полос поглощения димеров I, II и III, образованных молекулами *cis*-МФ и фтористого водорода, показаны в табл. 4. Полосы поглощения нумеруются в порядке возрастания гармонической частоты полос поглощения димера I. Отнесение полос поглощения к определенному типу колебаний атомов в комплексах достаточно строгое в случае всех рассмотренных димеров. Но у димера II принятый порядок следования полос по частоте нарушается в парах близко расположенных по частоте полос ( $\nu_1, \nu_2$ ) и ( $\nu_{17}, \nu_{18}$ ). В случае димера III, структура которого отличается от структуры димера I значительно, выбранный порядок следования полос поглощения в табл. 4 нарушается в группах полос ( $\nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{14}$ ) и ( $\nu_{17}, \nu_{18}$ ).

Теоретические значения частот фундаментальных полос поглощения понижаются при учете ангармоничности. Исключением являются некоторые низкочастотные моды, спектральные параметры которых по теории возмущений второго порядка рассчитываются менее точно [21]. Наиболее сильно понижаются частоты либрационных колебаний фрагмента HF (до  $100\text{ cm}^{-1}$ ) и валентных колебаний связей СН (до  $157\text{ cm}^{-1}$ ) и связи HF (до  $165\text{ cm}^{-1}$ ). В спектрах рассматриваемых димеров наиболее интенсивными полосами поглощения являются полосы валентных колебаний  $\nu_{24}(F_9H_{10}\text{ str})$ . При вхождении молекулы HF в димеры I–III гармоническая частота полосы колебания H–F понижается на 366, 420 и  $289\text{ cm}^{-1}$ , а интенсивность увеличивается в 7.17, 9.68 и 7.48 раз. В расчете [9] аналогичное понижение частоты колебания H–F принимало значения 444, 490 и  $335\text{ cm}^{-1}$ . Ангармоническая частота полосы колебания H–F понижается на 359, 414 и  $281\text{ cm}^{-1}$ , а интенсивность увеличивается в 5.76, 7.23 и 5.97 раз (табл. 4). Понижение частоты коррелирует с приведенными выше значениями энергии образования водородной связи и расстояниями  $R(F-H)$  и  $R(O...H)$  в димерах. Полосы поглощения  $\nu_{24}(F_9H_{10}\text{ str})$  довольно прочных димеров I и II удалены от интенсивных полос мономеров и обладают высокой интенсивностью, что может способствовать обнаружению этих комплексов в спектроскопическом эксперименте. Высокой интенсивностью в спектрах димеров обладают также две полосы колебаний связей CO

**Таблица 3.** Гармонические и ангармонические значения частот  $\nu$  (в  $\text{cm}^{-1}$ ) и интенсивностей  $S$  (в скобках, в  $\text{km/mol}$ ) фундаментальных полос поглощения молекул *cis*-МФ и экспериментальные [5] значения частот

Полоса	$\nu(S)_{\text{гарм}}$	$\nu(S)_{\text{анг}}$	Эксперимент [5]
$\nu_1$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ tors)	155 (0.1)	137 (0.1)	–
$\nu_2$ ( $\text{C}_1\text{O}_3\text{C}_5$ bend)	308 (14)	316 (12)	318
$\nu_3$ ( $\text{C}_5\text{O}_3\text{O}_2\text{H}_4$ dih)	347 (26)	336 (25)	–
$\nu_4$ ( $\text{O}_2\text{C}_1\text{O}_3$ bend)	772 (7)	762 (8)	767
$\nu_5$ ( $\text{O}_3\text{C}_5$ str)	954 (27)	927 (26)	924
$\nu_6$ ( $\text{C}_1\text{H}_4$ oop libr)	1046 (0.1)	1025 (0.1)	–
$\nu_7$ ( $\text{H}_6\text{H}_7$ tors)	1187 (2)	1162 (1)	–
$\nu_8$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ wag)	1193 (87)	1161 (125)	1166
$\nu_9$ ( $\text{C}_1\text{O}_3$ str)	1247 (241)	1208 (165)	1207
$\nu_{10}$ ( $\text{C}_1\text{H}_4$ ip libr)	1399 (1)	1370 (1)	1371
$\nu_{11}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ sym bend)	1479 (4)	1443 (4)	1445
$\nu_{12}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ asy bend)	1512 (10)	1469 (7)	1454
$\nu_{13}$ ( $\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_7$ sci)	1519 (10)	1474 (7)	–
$\nu_{14}$ ( $\text{C}_1=\text{O}_2$ str)	1769 (289)	1738 (269)	1754
$\nu_{15}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ sym str)	3096 (26)	2996 (29)	2969
$\nu_{16}$ ( $\text{C}_1\text{H}_4$ str)	3112 (35)	2964 (26)	2943
$\nu_{17}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7}$ asy str)	3189 (12)	3051 (14)	3045
$\nu_{18}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ asy str)	3224 (7)	3086 (9)	–

**Таблица 4.** Гармонические и ангармонические значения частот  $\nu$  (в  $\text{cm}^{-1}$ ) и интенсивностей  $S$  (в скобках, в  $\text{km/mol}$ ) фундаментальных полос поглощения димеров I, II и III

Полоса	Димер I		Димер II		Димер III	
	$\nu(S)_{\text{гарм}}$	$\nu(S)_{\text{анг}}$	$\nu(S)_{\text{гарм}}$	$\nu(S)_{\text{анг}}$	$\nu(S)_{\text{гарм}}$	$\nu(S)_{\text{анг}}$
$\nu_1$ (H-bond oop bend)	52 (0.4)	50 (0.4)	49 (< 1)	49 (< 1)	34 (6)	37 (5)
$\nu_2$ (H-bond ip bend)	88 (3)	75 (2)	46 (2)	54 (2)	36 (8)	39 (8)
$\nu_3$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ tors)	191 (0.3)	169 (0.3)	157 (< 1)	141 (< 1)	151 (< 1)	132 (< 1)
$\nu_4$ (H-bond str)	202 (12)	183 (13)	178 (2)	164 (3)	161 (2)	149 (3)
$\nu_5$ ( $\text{C}_1\text{O}_3\text{C}_5$ bend)	316 (11)	289 (5)	342 (45)	344 (33)	310 (15)	318 (12)
$\nu_6$ ( $\text{C}_5\text{O}_3\text{O}_2\text{H}_4$ dih)	359 (15)	346 (13)	361 (27)	351 (24)	329 (20)	321 (16)
$\nu_7$ ( $\text{F}_9\text{H}_{10}$ oop libr)	691 (101)	612 (100)	717 (99)	638 (97)	583 (102)	516 (103)
$\nu_8$ ( $\text{F}_9\text{H}_{10}$ ip libr)	93 (161)	603 (157)	757 (126)	657 (123)	693 (56)	604 (61)
$\nu_9$ ( $\text{O}_2\text{C}_1\text{O}_3$ bend)	779 (7)	771 (3)	796 (46)	788 (11)	774 (12)	761 (12)
$\nu_{10}$ ( $\text{O}_3\text{C}_5$ str)	943 (26)	916 (26)	951 (22)	924 (22)	939 (58)	911 (54)
$\nu_{11}$ ( $\text{C}_1\text{H}_4$ oop libr)	1056 (0.4)	1035 (0.3)	1060 (< 1)	1039 (< 1)	1041 (< 1)	1019 (< 1)
$\nu_{12}$ ( $\text{H}_6\text{H}_7$ tors)	1181 (2)	1157 (2)	1188 (2)	1163 (1)	1189 (1)	1163 (1)
$\nu_{13}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ wag)	1205 (29)	1174 (46)	1204 (24)	1175 (42)	1232 (130)	1204 (41)
$\nu_{14}$ ( $\text{C}_1\text{O}_3$ str)	1283 (275)	1241 (222)	1286 (290)	1243 (208)	1181 (239)	1138 (312)
$\nu_{15}$ ( $\text{C}_1\text{H}_4$ ip libr)	1411 (2)	1388 (17)	1405 (3)	1373 (3)	1402 (< 1)	1372 (3)
$\nu_{16}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ sym bend)	1482 (10)	1447 (8)	1481 (7)	1446 (7)	1483 (2)	1447 (5)
$\nu_{17}$ ( $\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_7$ sci)	1517 (9)	1470 (8)	1518 (11)	1473 (7)	1521 (11)	1473 (4)
$\nu_{18}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ asy bend)	1520 (12)	1475 (10)	1514 (11)	1465 (8)	1511 (11)	1456 (5)
$\nu_{19}$ ( $\text{C}_1=\text{O}_2$ str)	1754 (379)	1725 (325)	1745 (411)	1717 (326)	1784 (290)	1752 (258)
$\nu_{20}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ sym str)	3104 (12)	3003 (12)	3103 (17)	3002 (17)	3104 (17)	3004 (17)
$\nu_{21}$ ( $\text{C}_1\text{H}_4$ str)	3140 (29)	2987 (29)	3141 (14)	2984 (15)	3122 (20)	2975 (18)
$\nu_{22}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7}$ asy str)	3204 (5)	3066 (7)	3200 (8)	3062 (9)	3204 (7)	3065 (9)
$\nu_{23}$ ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$ asy str)	3234 (5)	3095 (6)	3234 (5)	3096 (6)	3230 (3)	3092 (4)
$\nu_{24}$ ( $\text{F}_9\text{H}_{10}$ str)	3757 (867)	3593 (680)	3703 (1171)	3538 (853)	3834 (905)	3671 (705)

( $\nu_{14}$  и  $\nu_{19}$ ) и две полосы либрационных колебаний фрагментов HF в димерах ( $\nu_7$  и  $\nu_8$ ). В димерах I и II полоса  $\nu_{14}$  испытывает высокочастотный сдвиг около  $34 \text{ cm}^{-1}$

относительно полосы  $\nu_9$  МФ, в то время как в димере III, в котором фрагмент HF связывается с атомом кислорода метоксильной группы, полоса  $\nu_{14}$  уменьшает

свою частоту на  $70 \text{ cm}^{-1}$  и практически удваивает свою интенсивность. Противоположные по знаку изменения частоты и интенсивности при переходе от димеров I и II к димеру III предсказаны для полосы  $\nu_{19}$ . Такое поведение спектральных параметров полос  $\nu_{14}$  и  $\nu_{19}$  при образовании димеров коррелирует с изменениями длин связей  $R(\text{C}_1=\text{O}_2)$  и  $R(\text{C}_1-\text{O}_3)$  (табл. 1). Более прочный димер II имеет более высокие значения либрационных частот, но соотношения между спектральными параметрами полос  $\nu_7$  и  $\nu_8$  в димерах I и II приблизительно одинаковы. В спектре димера III разность между частотами плоских и неплоских либраций фрагмента HF значительно больше, чем в спектрах димеров I и II. Это может объясняться сильным отталкиванием фрагмента HF от атомов  $\text{H}_4$  и  $\text{H}_8$ , которое повышает частоту плоской либрации.

Из полос поглощения валентных колебаний C–H связей наиболее интенсивными являются полоса колебания одиночной связи  $\text{C}_1-\text{H}_4$  и полоса симметричного колебания трех связей C–H метильной группы. При образовании гетеродимеров полосы колебаний C–H, кроме полосы  $\text{C}_1-\text{H}_4$ , заметно понижают интенсивность. Из четырех полос колебаний C–H полоса  $\text{C}_1-\text{H}_4$  испытывает максимальный голубой сдвиг от 11 до  $23 \text{ cm}^{-1}$ . Следует отметить, что наряду с полосами поглощения изолированного *cis*-МФ, частоты и интенсивности которых значительно меняются при образовании димеров, есть спектральные полосы, параметры которых остаются практически неизменными. Прежде всего это полосы  $\nu_4$  ( $\text{O}_2\text{C}_1\text{O}_3$  bend),  $\nu_6$  ( $\text{C}_1\text{H}_4$  oop libr),  $\nu_7$  ( $\text{H}_6\text{H}_7$  tors),  $\nu_{10}$  ( $\text{C}_1\text{H}_4$  ip libr) и  $\nu_{11}$  ( $\text{C}_5\text{H}_{6,7,8}$  sym bend).

Согласно расчету по теории возмущений второго порядка в спектрах димеров I–III могут наблюдаться некоторые обертоновые полосы поглощения, которые лежат в инфракрасной области и имеют достаточно высокую интенсивность. Эти полосы связаны с либрационными колебаниями HF. Частоты  $\nu$  (в  $\text{cm}^{-1}$ ) и интенсивности  $S$  (в  $\text{km/mol}$ ) этих обертонов, рассчитанные по теории возмущений, таковы:  $\nu = 1110$  и  $S = 77$  ( $2\nu_8$  димер I),  $\nu = 1189$  и  $S = 79$  ( $2\nu_7$  димер II),  $\nu = 994$  и  $S = 45$  ( $2\nu_7$  димер III) и  $\nu = 1132$  и  $S = 32$  ( $2\nu_8$  димер III).

## Обсуждение результатов

Хорошее совпадение рассчитанных в данной работе частот ИК полос поглощения молекулы *cis*-МФ с экспериментальными данными [5] свидетельствует о достаточной высокой точности выбранного метода расчета структуры и спектра молекулярных систем. Расчет равновесных геометрических параметров димеров *cis*-МФ...HF с учетом ошибки наложения атомных функций мономеров, а также зарядов на атомах по методу естественных орбиталей связи выявил корреляцию между значениями электронных зарядов, переносимых между атомами в процессе образования комплексов, и изменениями длин химических связей. Были обнаруже-

ны различия в этих закономерностях между димерами, образованными присоединением фрагмента HF к атому кислорода карбонильной или метоксильной групп МФ. Представляет интерес сравнение обнаруженных в настоящей работе корреляций между изменениями двух разных параметров при переходе от одного комплекса к другому с аналогичными закономерностями, полученными в работе [22]. Полученные нами корреляции между изменениями параметров  $q_1 = R(\text{F-H}) + R(\text{O} \dots \text{H})$  и  $q_2 = (R(\text{F-H}) - R(\text{O} \dots \text{H}))/2$  и между энергией связи комплекса  $\Delta E$  и  $q_1$  при переходе между димерами I–III совпадают с результатами работы [22]. Что касается корреляций между изменениями пары параметров  $\Delta E$  и  $\Delta A^{1/2}$  и пары параметров  $\Delta E$  и  $\Delta(A/\nu)^{1/2}$  (здесь  $A$  и  $\nu$  — интенсивность и частота полосы валентного колебания H–F в комплексе), то наши результаты для димеров II и III совпадают с закономерностями, полученными в работе [22]. Димер I выпадает из этой закономерности, так как его энергия связи почти совпадает с энергией связи димера II, но полоса H–F в димере I имеет значительно меньшую интенсивность. Возможно, найденные в [22] корреляции между энергиями связи и интенсивностями полос поглощения не выполняются для комплексов, образованных присоединением HF к разным электронным парам одного и того же акцептора протона. Из выполненных расчетов следует, что два димера, образованные присоединением HF к карбоксильному атому кислорода, обладают достаточной прочностью и могут быть обнаружены экспериментально. Эти димеры могут быть обнаружены даже при их низкой концентрации, так как в их спектрах имеется несколько полос поглощения с высокой интенсивностью, которые значительно удалены от интенсивных полос мономеров. Выполненные расчеты продемонстрировали, на какие структурные и спектральные параметры мономеров присоединение молекулы HF к конкретному атому кислорода МФ влияет значительно, а какие параметры остаются практически неизменными. Например, образование димера с участием карбонильного атома кислорода влияет в основном на свойства связи  $\text{C}_1\text{H}_4$  и оставляет практически неизменными свойства связей CH метильной группы.

## Заключение

Геометрические параметры равновесных конфигураций молекул МФ и фтористого водорода, а также стабильных 1 : 1 гетеродимеров с водородной связью, образованных этими молекулами, определены с использованием пакета программ Gaussian 2016 [10] в приближении MP2/aug-cc-pVTZ с учетом ошибки наложения атомных функций мономеров. Частоты и интенсивности ИК полос поглощения мономеров и димеров рассчитаны в гармоническом приближении и с учетом ангармоничности по теории возмущений второго порядка [14,15]. Надежность выбранного метода расчета подтверждена хорошим совпадением ангармонических значений частот

ИК спектра молекул МФ и HF с экспериментальными данными. Сдвиги частот и изменения интенсивностей полос поглощения мономеров при образовании комплексов определены из сравнения результатов расчетов мономеров и димеров с использованием одного метода. Проанализированы корреляции между изменениями межатомных расстояний, зарядов на атомах и сдвигов колебательных частот, вызванных водородными связями. Предсказаны интенсивные и достаточно характеристичные полосы гетеродимеров *cis*-МФ. . HF, которые могут быть использованы для спектроскопического детектирования этих систем.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] G.A. Blake, E.C. Sutton, C. Masson, T.G. Phillips. *Ap. J. Suppl.*, **60** (1), 357 (1986).
- [2] C.A. Cole, N. Wehres, Z. Yang, D.L. Thomsen, T.P. Snow, V.M. Bierbaum. *Astrophys. J. Lett.*, **754**, 6 (2012). DOI:10.1088/2041-8205/754/1/L5
- [3] T. Uchimaru, S.Tsuzuki, M. Sugie, A. Sekiya. *Chem. Phys. Lett.*, **373** (1–2), 182 (2003). DOI:10.1016/S0009-2614(03)00573-6
- [4] M.L. Senent, M. Villa, F.J. Meléndez, R. Dominguez-Gómez. *Astrophys. J.*, **627** (1), 567 (2005). DOI:10.1086/430201
- [5] J. Chao, K.R. Hall, K.N. Marsh, R.C. Wilhoit. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15** (4), 1369 (1986). DOI:10.1063/1.555769
- [6] L. Vanderheyden, G. Maes, Th. Zeegers-Huyskens. *J. Mol. Struct.*, **114**, 165 (1984). DOI:10.1016/0022-2860(84)87121-5
- [7] Z. Latajka, H. Ratajczak, Th. Zeegers-Huyskens. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **164** (3–4), 201 (1988). DOI:10.1016/0166-1280(88)80145-3
- [8] P. Soulard, B. Tremblay. *J. Mol. Struct.*, **1257**, 132604 (2022). DOI:10.1016/j.molstruc.2022.132604
- [9] T. Zeegers-Huyskens, E.S. Kryachko. *J. Phys. Chem. A.*, **115**, 12586 (2011). DOI:10.1021/jp202981m
- [10] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. *Gaussian 16*, Revision A.03 (Wallingford CT, 2016).
- [11] S.F. Boys, F. Bernardi. *Mol. Phys.*, **19** (4), 553 (1970). DOI:10.1080/00268977000101561
- [12] R.N. Sileo, T.A. Cool. *J. Chem. Phys.*, **65**, 117 (1976). DOI:10.1063/1.432808
- [13] A. Bauder. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8** (3), 583 (1979). DOI:10.1063/1.555604
- [14] V. Barone. *J. Chem. Phys.*, **122** (1), 014108 (2005). DOI:10.1063/1.1824881
- [15] J. Bloino. *J. Phys. Chem. A.*, **119** (21), 5269 (2015). DOI:10.1021/jp509985u
- [16] В.П. Булычев, Е.А. Енгальчева, К.Г. Тохадзе. *Опт. и спектр.*, **126** (4), 404 (2019). DOI:10.21883/OS.2019.04.47507.341-18 [V.P. Bulychev, E.A. Engalycheva, K.G. Tokhadze. *Opt. Spectrosc.*, **126**, 321 (2019). DOI:10.1134/S0030400X19040052].
- [17] R.E. Asfin, V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova, K.G. Tokhadze. *J. Comp. Theor. Chem.*, **1217**, 113876 (2022). DOI:10.1016/j.comptc.2022.113876
- [18] F. Weinhold, C.R. Landis. *Valency and bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective* (Cambridge University Press, New York, 2005).
- [19] W.F. Herget, W.E. Deeds, N.M. Gailar, R.J. Lovell, A.H. Nielsen. *J. Opt. Soc. Am.*, **52** (10), 1113 (1962). DOI:10.1364/JOSA.52.001113
- [20] V.P. Bulychev, E.A. Svishcheva, K.G. Tokhadze. *Spectrochim. Acta A*, **117**, 679 (2014). DOI:10.1016/j.saa.2013.09.033
- [21] S. Oswald, M.A. Suhm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21** (35), 18799 (2019). DOI: 10.1039/C9CP03651B
- [22] E.Yu. Tupikina, P.M. Tolstoy, A.A. Titova, M.A. Kostin, G.S. Denisov. *J. Comp. Chem.*, **42**, 564 (2021). DOI: 10.1002/jcc.26482