

01

## Инфракрасный спектр гексафторизопропанола в области первого и второго обертонов валентного колебания ОН в газовой фазе и в сжиженном ксеноне

© С.М. Меликова, К.С. Рутковский, М.Х. Сиавичай

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

e-mail:k.rutkovsky@spbu.ru

Поступила в редакцию 06.10.2023 г.

В окончательной редакции 06.10.2023 г.

Принята к публикации 19.10.2023 г.

Исследованы инфракрасные спектры гексафторизопропанола в газовой фазе при 300 К и в сжиженном ксеноне в интервале температур 165–190 К. Измерены положения и относительные интенсивности полос первого и второго обертонов валентного колебания  $\nu(\text{OH})$ . Вычисления, выполненные с использованием пакета Gaussian, подтверждают экспериментальные наблюдения.

**Ключевые слова:** фторированные спирты, гексафторизопропанол, инфракрасный спектр, квантово-химический расчет, ангармоничность, модель локальных мод.

DOI: 10.61011/OS.2023.11.57023.5639-23

### Введение

Гексафторизопропанол (1, 1, 1, 3, 3, 3-гексафторо-2-пропанол (HFIP)) привлекает внимание исследователей в различных областях — от физико-химии до медицины и технологических применений. Он является как прекурсором, так и основным метаболитом севофлюрана, одного из наиболее широко используемых в инвазивной хирургии ингаляционного анестетика. Недавно обнаружено, что HFIP может обладать антиприонной активностью в прион-инфицированных культивируемых клетках [1]. В качестве полярного растворителя HFIP находит применение в биохимии пептидов. В межмолекулярных взаимодействиях невалентной природы он выступает как типичный донор водородной связи с соединениями, обладающими локальными областями с повышенной электронной плотностью [2]. В настоящей работе приводятся результаты исследования инфракрасного (ИК) спектра HFIP в слабо изученной области обертонов валентного колебания О-Н как в газовой фазе, так и в сжиженном ксеноне. Данные измерений анализируются с привлечением квантово-механических расчетов структуры и спектроскопических параметров молекулы с учетом ангармонических поправок. Проанализирована применимость модели локальных мод для интерпретации экспериментальных результатов.

### Методика эксперимента и расчетов

Измерения выполнены на ИК фурье-спектрометре [Nicolet-6700] с разрешением  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Для исследования спектров раствора в сжиженном ксеноне использовался оригинальный оптический криостат,

охлаждаемый дозированием жидкого азота. Температура измерялась как по давлению паров над жидким ксенонем, так и с помощью термодары, вмонтированной в тело кюветы [3]. Оптическая длина низкотемпературной жидкостной кюветы составляла 1 см. Измерения в газовой фазе выполнялись при комнатной температуре с использованием стандартной газовой кюветы, имеющей оптическую длину 10 см. Концентрация HFIP составляла  $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ molec/cm}^3$  (давление пара 8–20 Torr). Расчеты проведены с помощью пакета GAUSSIAN 16 Rev. A.03 [4]. Результаты получены в приближении второго порядка теории возмущений Møller-Plesset (MP2) [5]. Спектроскопические параметры обертонов получены в рамках одномерной модели локальных мод [6]. Необходимые для ангармонических расчетов параметры потенциала и функции дипольного момента получены из поточечных сканов соответствующих поверхностей. Использовался валентно-расщепленный базисный набор Попла, включающий поляризационные и диффузные функции 6–311++G(d,p). Кроме того, в единичных расчетах использовался корреляционно-согласованный базис aug-cc-pVTZ. Оценка влияния растворителя на энергию конформеров проведена в рамках модели PCM (polarizable continuum model).

### Результаты измерений

Из предыдущих исследований известно, что HFIP существует в виде трех конформеров, соответствующих антиперипланарной (ap) и двум хиральным — синклиальной (sc) структурам [2] (рис. 1). Этот результат, в частности, можно получить в рамках поточечного расчета на уровне MP2/6–311++G(d,p), проводя скан

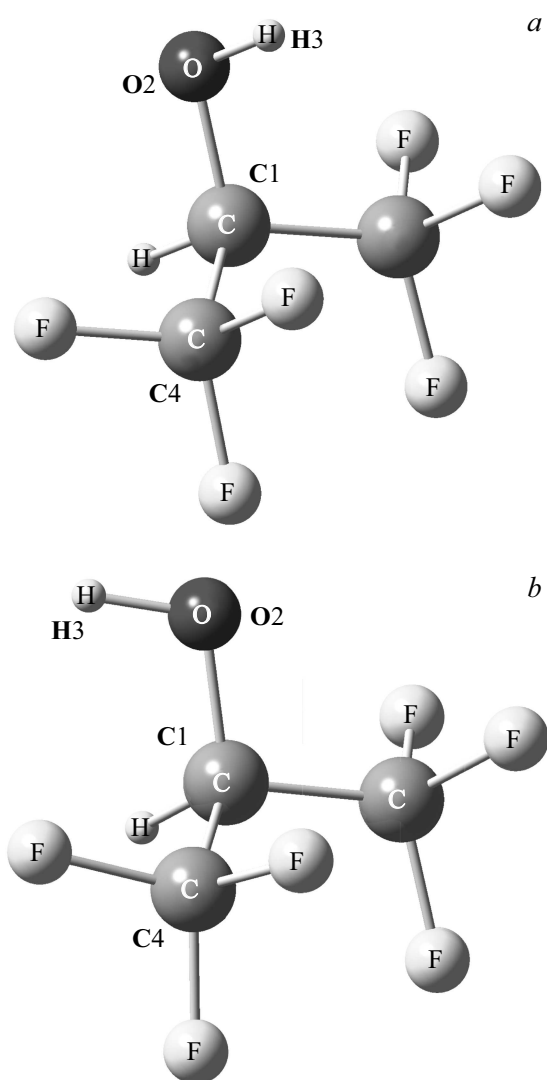


Рис. 1. (a) Конформер (ap) HFIP, (b) конформер (sc) HFIP.

по двугранному углу, отвечающему повороту группы О-Н вокруг оси С-О (рис. 1,2). При этом разница в энергии между наиболее прочным (ap) и менее прочным (sc) конформерами составляет 4.6 kJ/mol. Расчет с корреляционно-согласованным базисом aug-cc-pVTZ приводит к незначительному уменьшению этой величины до 4.3 kJ/mol. Результаты спектроскопических измерений как в газовой фазе (нижний спектр), так и в растворе в жидком Хе (верхний спектр) приведены на рис. 3. Определены положение ( $\nu$ ), ширина на полувысоте ( $\text{FWHM} \equiv 2\Gamma$ ) и относительная интенсивность полос. Результаты измерений приведены в табл. 1. В растворе в Хе отмечается значительное уширение полос обертонов ОН. Так, величина FWHM составляет  $18 \text{ cm}^{-1}$  для основного тона. Она увеличивается до  $40 \text{ cm}^{-1}$  для первого обертона. Наконец, в случае второго обертона ширина на полувысоте достигает  $\sim 76 \text{ cm}^{-1}$ . Ширины полос обоих конформеров sc и ap практически не отличаются. Таким образом, для второго обертона наблюдается более

чем четырехкратное уширение. Следует отметить, что контуры регистрируемых полос близки к форме Лоренца. В рамках аддитивной модели колебательного и ориентационного (вращательного) механизмов уширения полная полуширина  $\Gamma$  является суммой вращательного  $\Gamma_{\text{rot}}$  и колебательного  $\Gamma_{\text{vib}}$  вкладов:  $\Gamma = \Gamma_{\text{rot}} + \Gamma_{\text{vib}}$ . [7]. Причем в пределе быстрой модуляции полуширина обертона  $n\nu$  зависит от полуширины основного тона  $\Gamma_{\text{vib}}(\nu)$  и от квадрата  $n$ :  $\Gamma_{\text{vib}}(n\nu) \sim n^2\Gamma_{\text{vib}}(\nu)$  [8,9]. Простые оценки показывают, что наблюдаемое уширение обертонов валентного колебания  $\nu(\text{OH})$  HFIP укладывается в модель быстрой модуляции.

При учете влияния растворителя в рамках простых континуальных моделей реактивного поля предсказывается сближение энергий конформеров. Так, с базисом aug-cc-pVTZ расчет с моделью РСМ для ксенона приводит к разнице в 2.9 kJ/mol, а в четыреххлористом углероде она составляет лишь 2.2 kJ/mol. Такое уменьшение по крайней мере качественно находится в соответствии с

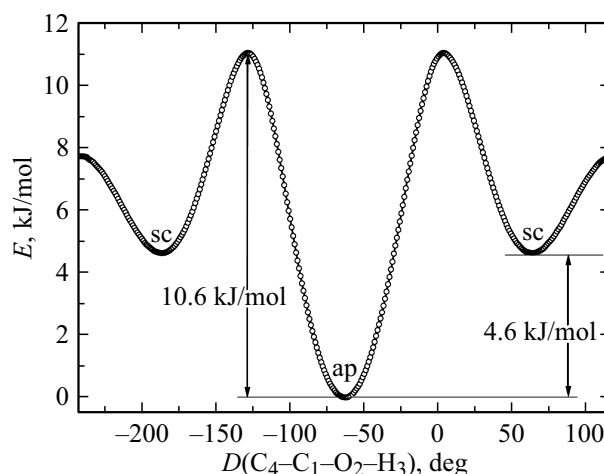


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии HFIP от двугранного угла.

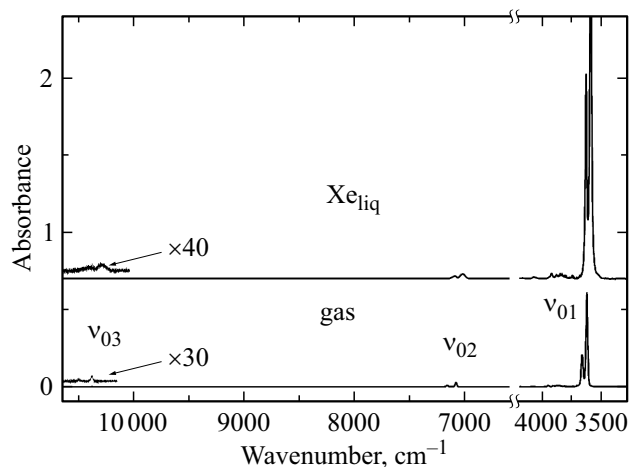
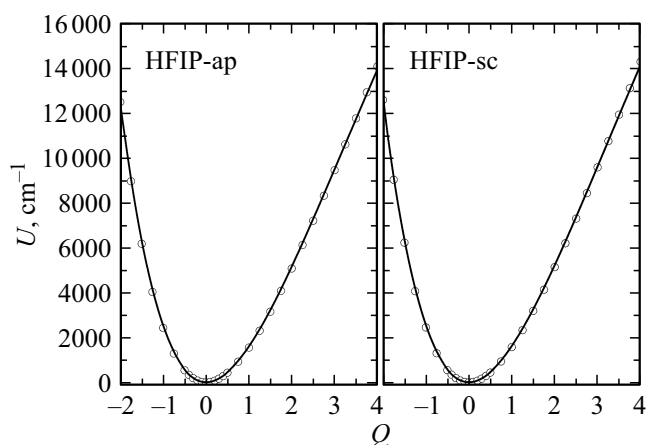


Рис. 3. Инфракрасный спектр HFIP в области колебаний  $\nu(\text{OH})$  в газовой фазе (внизу) и в растворе в сжиженном ксеноне (вверху).

**Таблица 1.** Рассчитанные и измеренные значения интенсивности основной полосы и обертонов по моде  $\nu(\text{OH})$  конформеров гексафторизопропанола

Конформер	Переход	Эксперимент, газовая фаза		Эксперимент, раствор в жидком Хе		Расчет		
		$\nu, \text{cm}^{-1}$	$A_{\text{rel}}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$A_{\text{rel}}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$A, \text{km/mol}$	$A_{\text{rel}}$
ap	$\nu_{01}$	3626.8	(100)	3593.4	(100)	3655	65.7	(100)
	$\nu_{02}$	7085.3	5.4	7024.9	3.2	7118	2.74	4.16
	$\nu_{03}$	10379	0.28	10286	0.16	10400	0.15	0.23
	$\nu_{04}$					13472	0.10	0.15
sc	$\nu_{01}$	3666.5	(100)	3632.6	(100)	3691	75.3	(100)
	$\nu_{02}$	7165.6	5.7	7099.3	3.1	7189	3.36	4.46
	$\nu_{03}$	10500	0.30	10406.5	0.17	10496	0.18	0.24
	$\nu_{04}$					13610	0.14	0.19

**Рис. 4.** Потенциальная функция от координаты  $Q_1(\text{OH})$  для двух конформеров HFIP: точки — расчет MP2/6-311++G(d,p), сплошные кривые — подгонка функцией Морзе (см. текст).

наблюдавшимся как в  $\text{CCl}_4$  [2], так и в настоящем эксперименте в Хе относительным увеличением интенсивности высокочастотной полосы валентного колебания OH, принадлежащей конформеру sc.

## Результаты расчетов и обсуждение

Для колебательного перехода  $0 \rightarrow n$  интенсивность  $A_{0n}$  равна (в  $\text{km/mol}$ ):

$$A_{0n} = \frac{8\pi^3 N_A \nu_{0n} 10^{-41}}{3hc} \langle 0|p|n \rangle^2 = 2.496 \nu_{0n} \langle 0|p|n \rangle^2, \quad (1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\nu_{0n}$  — волновое число перехода ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\langle 0|p|n \rangle^2$  — момент перехода (Debye). Моменты переходов рассчитывались в приближении двухатомной молекулы, т.е. предполагалось, что колебание

OH слабо взаимодействует с другими колебаниями. В качестве волновых функций нулевого приближения были использованы волновые функции осциллятора Морзе (так называемая одномерная модель локальных мод [6]). Потенциальная энергия в этом случае записывается как

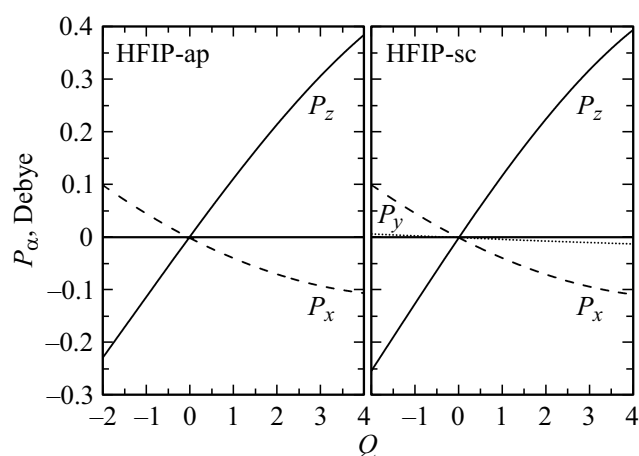
$$\frac{1}{hc} U = D(1 - e^{-b(r-r_e)})^2, \quad (2)$$

где  $D, b$  — параметры потенциала Морзе,  $(r - r_e)$  — координата изменения длины связи OH. Уровни энергии осциллятора Морзе определяются выражением (в  $\text{cm}^{-1}$ )

$$\frac{1}{hc} E_n = \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) + x \left( v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (3)$$

где  $\omega = 4D/k$  — гармоническая частота,  $x = \omega/k$  — постоянная ангармоничности. Параметр модели  $k = 2\gamma/b^2$  приблизительно соответствует удвоенному числу уровней в ангармоническом потенциале Морзе,  $\gamma = 4\pi^2 c \mu \omega / h$  — обратный квадрат амплитуды колебания,  $\mu$  — приведенная масса. Для оценки параметров потенциала был сделан расчет сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) по безразмерной нормальной координате  $Q_1(\text{OH}) \approx \sqrt{\gamma}(r - r_e)$ . Поточечный расчет ППЭ выполнялся с использованием пакета Gaussian16 на уровне MP2/6-311++G(d,p). Результат приведен на рис. 4. При подгонке рассчитанных кривых потенциалом Морзе получены следующие параметры для двух конформеров HFIP (ap и sc соответственно):  $\omega = 3844.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = 38680 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k = 40.2$ ;  $\omega = 3882.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = 39260 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k = 40.4$ .

Полученные в серии поточечных расчетов в том же базисе декартовы компоненты функции дипольного момента изображены на рис. 5. Здесь  $\alpha = x, y, z$  (ось  $z$  направлена по связи OH, ось  $x$  перпендикулярна ей и лежит в плоскости НОС, ось  $y$  перпендикулярна этой



**Рис. 5.** Зависимость дипольного момента от координаты  $Q_1(\text{OH})$  для двух конформеров HFIP. Для конформера ар компонента  $P_y$  равна нулю.

**Таблица 2.** Производные дипольного момента по координате  $Q$  (Debye)

Порядок	HFIP, ar	HFIP, sc
$P'_z$	0.11338	0.12227
$1/2P''_z$	-0.00211	-0.00331
$1/6P'''_z$	-0.00058	-0.00068
$1/24P^{IV}_z$	$-1 \cdot 10^{-7}$	$-6.6 \cdot 10^{-6}$
$P'_x$	-0.04258	-0.04263
$1/2P''_x$	0.00401	0.00373
$1/6P'''_x$	$-1.5 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
$1/24P^{IV}_x$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
$P'_y$	0	-0.00340
$1/2P''_y$	0	$6.8 \cdot 10^{-5}$
$1/6P'''_y$	0	$7.9 \cdot 10^{-6}$
$1/24P^{IV}_y$	0	$1.3 \cdot 10^{-6}$

плоскости). Проекция дипольного момента можно представить как ряд Тейлора по степеням координаты  $Q_1$ :

$$P_\alpha = P_\alpha^0 + P'_\alpha Q_1 + \frac{1}{2}P''_\alpha Q_1^2 + \frac{1}{6}P'''_\alpha Q_1^3 + \frac{1}{24}P^{IV}_\alpha Q_1^4 + \dots \quad (4)$$

Значения производных дипольного момента приведены в табл. 2.

С использованием матричных элементов от степеней координаты  $y = 1 - e^{-b(r-r_e)}$  из работы [10] были получены следующие выражения для матричных элементов дипольного момента для переходов 1-го – 4-го порядков

(с точностью до  $1/k^2$ ):

$$\langle 0|P_\alpha|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 + \frac{1}{2k}\right)P'_\alpha + \frac{5}{2\sqrt{k}}\left(1 - \frac{3}{2k}\right)\frac{P''_\alpha}{2} + \frac{3}{2\sqrt{2}}\left(1 - \frac{3}{2k}\right)\frac{P'''_\alpha}{6}, \quad (5)$$

$$\langle 0|P_\alpha|2\rangle = -\frac{1}{2\sqrt{k}}\left(1 + \frac{3}{2k}\right)P'_\alpha + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - \frac{2}{k}\right)\frac{P''_\alpha}{2} + \frac{2}{2k}\left(1 - \frac{3}{2k}\right)\frac{P'''_\alpha}{6} + \frac{3}{\sqrt{2}}\frac{P^{IV}_\alpha}{24}, \quad (6)$$

$$\langle 0|P_\alpha|3\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{3k}\left(1 - \frac{3}{k}\right)P'_\alpha - \frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{k}}\left(1 + \frac{25}{3k}\right)\frac{P''_\alpha}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\left(1 - \frac{27}{k}\right)\frac{P'''_\alpha}{6} - \frac{2\sqrt{6}}{\sqrt{k}}\frac{P^{IV}_\alpha}{24}, \quad (7)$$

$$\langle 0|P_\alpha|4\rangle = \frac{\sqrt{3}}{k\sqrt{k}}P'_\alpha + \frac{25\sqrt{6}}{12K}\left(1 - \frac{27}{5k}\right)\frac{P''_\alpha}{2} - \frac{9\sqrt{3}}{2\sqrt{k}}\left(1 - \frac{5}{k}\right)\frac{P'''_\alpha}{6} + \frac{\sqrt{6}}{2}\frac{P^{IV}_\alpha}{24}. \quad (8)$$

Волновые числа переходов для осциллятора Морзе рассчитывались по формуле:

$$\nu_{0n} = n\omega + n(n+1)x. \quad (9)$$

Полученные значения волновых чисел и интенсивностей для двух конформеров приведены в табл. 1. Относительные интенсивности первого и второго обертонов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Также получена предварительная оценка интенсивности третьего обертона, расположенного в субмикронной области.

## Заключение

Рассмотрены и проанализированы результаты по исследованию ИК спектров гексафторизопропанола в мало изученной области обертонов валентного колебания О-Н как в газовой фазе, так и в сжиженном ксеноне. Получены спектроскопические параметры (положение максимума, относительная интенсивность и ширина полос на половине высоты) основной полосы, а также полос первого и второго обертонов. В растворе в ксеноне обнаружено значительное уширение первого и особенно второго обертонов ОН по сравнению с результатом, полученным в газовой фазе.

Экспериментальные результаты проинтерпретированы в рамках двухатомного приближения с использованием одномерной модели локальных мод. Расчет находится в разумном соответствии с данными измерений.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ ID 95439487.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T. Shimuzu, E. Nogami, Y. Ito, K. Morikawa, M. Nagane, T. Yamashita, T. Ogawa, F. Kametani, H. Yagi, N. Hachiya. *Neurochemical Research*, **46**, 2056 (2021).
- [2] B. Czarnik-Matusiewicz, S. Pilorz, D. Bienko, D. Michalska. *Vibr. Spectrosc.*, **47**, 44 (2008). DOI: 10.1016/j.vibspec.2008.01.016
- [3] С.М. Меликова, К.С. Рутковский. *Опт. и спектр.*, **130** (11), 1660 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.11.53771.4071-22 [S.M. Melikova, K.S. Rutkowski. *Opt. Spectrosc.*, **130** (11), 1398 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.11.55097.4071-22].
- [4] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko et.al. *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [5] C. Møller, M.S. Plesset. *Adv. Chem. Phys.*, **57**, 1 (1984).
- [7] K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, D.N. Shchepkin. *Vibr. Spectrosc.*, **24**, 277 (2000).
- [8] K.S. Schweizer, D. Chandler. *J. Chem. Phys.*, **76**, 2296 (1982).
- [9] N. Gayathi, S. Bhattacharyya, B. Bagchi. *J. Chem. Phys.*, **107**, 10381 (1997).
- [10] Ю.С. Ефремов, Н.И. Жирнов. *Опт. и спектр.*, **49**, 1119 (1980).