

Расчет структуры и инфракрасных спектров поглощения водородно-связанных комплексов метилформиата с водой

© В.П. Булычев, М.В. Бутурлимова

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: v.bulychev@spbu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2025 г.

В окончательной редакции 18.05.2025 г.

Принята к публикации 08.06.2025 г.

Равновесные ядерные конфигурации четырех гетеродимеров, образованных наиболее стабильным *cis*-конформером молекулы метилформиата с молекулой воды, рассчитаны с использованием метода MP2/aug-cc-pVTZ с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора. Определены геометрические параметры гетеродимеров, энергии связи и заряды на атомах. Частоты и интенсивности инфракрасных полос поглощения гетеродимеров определены в гармоническом приближении и также рассчитаны в ангармоническом приближении с использованием теории возмущений второго порядка. Определены наиболее интенсивные полосы поглощения гетеродимеров, которые могут быть использованы для экспериментального обнаружения этих комплексов. Выполнен анализ корреляций между изменениями геометрических параметров мономеров, зарядов на атомах и сдвигов частот колебаний, возникающими при образовании межмолекулярных водородных связей. Рассчитанные сдвиги частот колебательных полос поглощения мономеров при образовании гетеродимеров сравниваются с данными низкотемпературного эксперимента в твердом неоне.

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

DOI: 10.61011/OS.2025.07.61102.7815-25

Введение

Метиловый эфир муравьиной кислоты HCOOCH_3 (метилформиат) является простейшим представителем эфиров карбоновых кислот. Широкое технологическое применение метилформиата (MF), в частности при синтезе более сложных органических соединений, объясняется способностью этого соединения участвовать в различных реакциях благодаря присутствию как карбонильной, так и метоксильной групп. Поэтому взаимодействие молекул MF с молекулами других веществ, в частности образование молекулами MF промежуточных комплексов, представляет значительный интерес. В последние годы интерес к изучению этого соединения увеличился после обнаружения его значительного присутствия в межзвездной среде [1,2]. Например, в [3] были экспериментально изучены инфракрасные (ИК) спектры чистого MF и MF в матрицах, содержащих H_2O , CO , H_2CO и CH_3OH , при температуре 15 К для сравнения с наблюдаемыми спектрами льда, покрывающего частицы космической пыли. В [4] была рассмотрена возможность использования MF в качестве источника атомов водорода, необходимого для водородной энергетики. Был предложен эффективный и экономичный метод дегидрогенизации MF в смеси с водой в присутствии КОН и катализатора (Ru).

Молекула MF в основном электронном состоянии имеет две стабильные, *cis*- и *trans*-конфигурации, из которых более прочной является *cis*-конфигурация с

нулевым значением двугранного угла $\text{O}=\text{COC}$. Теоретические и экспериментальные исследования молекулярных комплексов MF с молекулами других веществ немногочисленны. В [5] были рассмотрены 53 комплекса с водородной связью, образованные молекулами воды с молекулами простых органических соединений, включая MF. С использованием методов теории функционала плотности B3LYP и теории возмущений MP2 с наборами атомных функций средней полноты 6-31++G(3d,p) были определены оптимальные конфигурации и энергии связи стабильных комплексов. Для пары H_2O -MF было предсказано образование двух комплексов с участием атома кислорода карбонильной группы и одного комплекса с участием атома кислорода метоксильной группы MF. В расчете [6] с использованием методов B3LYP и MP2 и набора атомных функций 6-311G** была найдена одна стабильная конфигурация для комплекса *cis*-MF $\cdots\text{H}_2\text{O}$. В недавней работе [7], посвященной исследованию комплексов с водородной связью в межзвездной среде, сравниваются свойства гетеродимеров, образованных молекулой воды с молекулами изомеров $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (уксусная кислота, гликоальдегид и MF). В расчете по методу MP2/6-311++G(d,p) были определены энергии образования гетеродимеров и изменения длин связей O-H в мономере H_2O при переходе от мономера к комплексу. Была рассмотрена только одна конфигурация гетеродимера *cis*-MF $\cdots\text{H}_2\text{O}$, в которой H_2O присоединяется к атому кислорода карбонильной группы. Методы низкотемпературной матричной изоля-

ции в аргоне при $T = 12$ К были использованы в [8] для изучения возможных комплексов MF и метилацетата с H_2O и HCl . В этой работе были зарегистрированы спектральные полосы поглощения валентных колебаний $C=O$, $C-O$, $C-H$ и $H-Cl$, которые были приписаны комплексам $MF \cdots H_2O$, $MF \cdots HCl$, $MF \cdots H_2O \cdots HCl$ и $MF \cdots (HCl)_2$ и аналогичным комплексам с участием молекул метилацетата. Анализ полученных спектров показал, что такие межмолекулярные комплексы могут возникать в результате присоединения молекул доноров протона к атомам кислорода как карбонильной, так и метоксильной групп молекул эфиров. Выводы этой работы о структуре рассмотренных комплексов и прочности различных водородных связей были подтверждены результатами квантово-химического расчета комплексов молекул муравьиной кислоты и метилацетата с молекулами HF и HCl , выполненного с базисными наборами 4-31G и 6-31G** [9]. В [10] были зарегистрированы колебательные спектры поглощения смеси MF с водой в твердом неоне при $T = 3$ К. С учетом концентрационных эффектов спектральные полосы в области $80\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ были отнесены к поглощению свободными молекулами MF и H_2O , их гомодимерами и комплексами $MF \cdots H_2O$ и $MF \cdots (H_2O)_2$. На основе расчета по методу MP2/aug-cc-pVTZ была подтверждена возможность существования трех стабильных конфигураций комплексов $MF \cdots H_2O$, предсказанных ранее в работе [5], и найдены три стабильные формы тримера $MF \cdots (H_2O)_2$. Частоты колебаний рассмотренных в [10] систем были определены в гармоническом приближении, что позволило авторам оценить сдвиги частот спектральных полос при образовании комплексов.

Целью настоящей работы является уточнение данных о равновесных ядерных конфигурациях гетеродимеров, образованных молекулами наиболее прочного *cis*-конформера MF с молекулами воды, и расчет частот и интенсивностей фундаментальных полос поглощения таких гетеродимеров с учетом ангармонических взаимодействий. Информация об ангармонических значениях спектральных параметров необходима для интерпретации экспериментальных спектров комплексов более надежной, чем это может быть сделано на основе гармонических расчетов. Основной целью данного расчета является выяснение возможности предсказывать сдвиги колебательных частот мономеров при образовании комплексов с водородными связями при помощи ангармонических расчетов колебательных спектральных параметров мономеров и комплексов с использованием теории возмущений второго порядка [11,12]. Рассчитанные в настоящей работе значения сдвигов частот молекул *cis*-метилформиата и воды будут сравниваться с экспериментальными результатами [10]. В настоящей работе будет также выполнен анализ изменений спектральных и структурных параметров мономеров при образовании комплексов с участием разных атомов кислорода MF. Помимо чисто спектроскопических аспектов сравнение

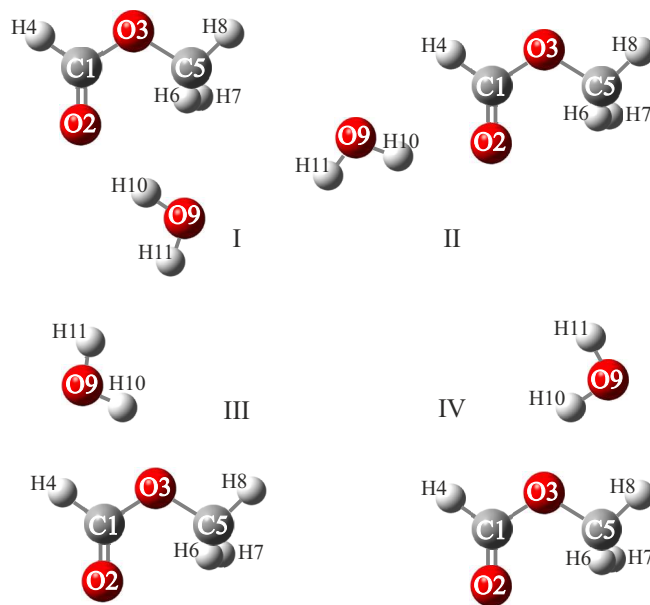


Рис. 1. Структуры стабильных гетеродимеров I–IV, образованных молекулой *cis*-MF с молекулой H_2O .

результатов расчетов различных гетеродимеров *cis*- $MF \cdots H_2O$ позволит выявить корреляции между изменениями геометрических параметров и частот колебаний мономеров, а также обсудить перенос электронной плотности внутри мономеров и между ними в результате образования комплексов.

Использованные методы и результаты расчета

Вычислительные процедуры

Равновесные ядерные конфигурации стабильных водородно-связанных гетеродимеров *cis*- $MF \cdots H_2O$ были определены по методу MP2/aug-cc-pVTZ с учетом ошибок наложения базисных наборов атомных функций мономеров. Расчет был выполнен с использованием пакета программ Gaussian 16 [13]. Недавно этот метод был с успехом использован при расчете структуры и инфракрасного спектра поглощения родственных гетеродимеров *cis*- $MF \cdots HF$ [14] и тримеров *cis*- $MF \cdots (HF)_2$ [15]. На рисунке показаны четыре стабильные конфигурации гетеродимеров *cis*- $MF \cdots H_2O$, найденные с использованием процедуры tight при оптимизации структурных параметров. Помимо трех конфигураций, обнаруженных в [5,10] и показанных на рисунке с номерами I, II и III, была найдена стабильная конфигурация IV. В этой конфигурации, как и в конфигурации III, атом кислорода метоксильной группы участвует в образовании межмолекулярной водородной связи. Равновесные ядерные конфигурации гетеродимеров I, II и IV имеют плоскость симметрии и их свойства описываются точечной группой C_s . В конфигурации III мономер MF

практически сохраняет симметрию C_s , двугранные углы, образованные ядрами атомов H_8 , C_5 , O_3 , C_1 , H_4 и O_2 , отличаются от 0° или 180° не более, чем на 0.25° , но ядра атомов мономера H_2O значительно выходят из плоскости симметрии. Энергии связи гетеродимеров I–IV при равновесных ядерных конфигурациях равны -24.30 , -21.92 , -14.33 и $-14.79 \text{ kJ mol}^{-1}$ соответственно, а при учете энергий нулевых колебаний принимают значения -16.68 , -15.19 , -9.12 и $-9.42 \text{ kJ mol}^{-1}$. Эти энергии меньше по абсолютной величине приблизительно на 10 kJ mol^{-1} , чем энергии связи аналогичных конфигураций гетеродимеров $cis\text{-MF} \cdots HF$ [14]. Опция „density = current“ была использована при расчете дипольных моментов и зарядов на атомах в формализме естественных орбиталей связи для мономеров и гетеродимеров. Были получены следующие значения дипольных моментов (в D): 1.859 (H_2O), 1.810 ($cis\text{-MF}$), 1.403 (гетеродимер I), 2.181 (гетеродимер II), 3.280 (гетеродимер III) и 1.670 (гетеродимер IV). Полученное в данном расчете значение дипольного момента изолированной молекулы воды находится в прекрасном согласии с экспериментальным значением 1.8473 D [16] и теоретическим значением 1.8549 D [17]. Наше значение дипольного момента 1.810 D , полученное для изолированной молекулы $cis\text{-MF}$, незначительно отличается от экспериментального значения 1.765 D [18].

Ангармонические значения частот и интенсивностей фундаментальных полос поглощения рассматриваемых гетеродимеров были получены с использованием колебательной теории возмущений второго порядка VPT2 [11,12] и *ab initio* метода MP2/aug-cc-pVTZ. При расчетах спектров мономеров и 1:1 димеров в гармоническом приближении были получены вещественные значения для частот всех фундаментальных спектральных переходов. Сдвиги колебательных частот и изменения интенсивностей спектральных переходов, вызываемые образованием комплексов, определены из сравнения спектральных параметров комплексов и мономеров, рассчитанных в одном и том же приближении. Для контроля стабильности результатов расчета спектральных параметров с использованием метода VPT2 все расчеты были также выполнены по методу MP2/6-311++G(3df,3pd).

Геометрические параметры и заряды на атомах

Полученные в расчете значения наиболее важных межъядерных расстояний и углов в молекуле $cis\text{-MF}$ и гетеродимерах $cis\text{-MF} \cdots H_2O$ I–IV приведены в табл. 1. Для изолированной молекулы воды были получены значения расстояния $R(O-H) = 0.9614 \text{ \AA}$ и угла $\text{HOH} = 104.1^\circ$. Эти значения очень близки к результатам $0.95782 \text{ \AA}$ и 104.48° очень точного расчета [19]. Значения длин связей и углов в $cis\text{-MF}$, приведенные в табл. 1, совпадают с результатами работы [20], полученными по методу MP2/cc-pVQZ, в

пределах $0.005 \text{ \AA}$ для связей CO , $0.002 \text{ \AA}$ для связей CH и 0.1° для углов OCO , COC и OCH . Закономерно, что во всех четырех гетеродимерах длина связи O_9-H_{10} , входящей в водородный мостик $O_2 \cdots H_{10}-O_9$, значительно больше, чем длина связи $O-H$ в изолированном мономере H_2O . Другая связь $O-H$ молекулы воды незначительно укорачивается при образовании гетеродимеров. Эти изменения более значительны при образовании наиболее прочных комплексов I и II. Что касается внутренних химических связей $cis\text{-MF}$, то при образовании гетеродимеров наиболее сильно меняются длины связей между атомами углерода и кислорода. Связь $C_1=O_2$ становится значительно длиннее и, следовательно, слабее при образовании гетеродимеров I и II, в то время как ее длина несколько уменьшается в гетеродимерах III и IV. Противоположные изменения происходят с длиной связи C_1-O_3 при образовании комплексов с участием карбонильного или метоксильного атома кислорода. Связь O_3-C_5 метилформиата ослабляется при образовании всех четырех комплексов. Ее длина увеличивается наиболее значительно в гетеродимерах I и IV, в которых атом кислорода молекулы воды расположен близко к метильной группе. Следует отметить большую разность между расстояниями $R(O_2 \cdots H_{10})$ и $R(O_3 \cdots H_{10})$, достигающую $0.014 \text{ \AA}$, что свидетельствует о большом различии в прочности водородных связей, содержащих различные атомы кислорода. Обнаруженные изменения в межатомных расстояниях при образовании комплексов $cis\text{-MF} \cdots H_2O$ аналогичны изменениям геометрических параметров, предсказанным в [14] для гетеродимеров $cis\text{-MF} \cdots HF$, но несколько меньше по абсолютной величине. В каждом из комплексов расстояние между атомом кислорода воды и атомом водорода H_4 или атомами водорода метильной группы метилформиата довольно мало: $R(O_9 \cdots H_6) = R(O_9 \cdots H_7) = 2.7522 \text{ \AA}$ (гетеродимер I), $R(O_9 \cdots H_4) = 2.6720 \text{ \AA}$ (гетеродимер II), $R(O_9 \cdots H_4) = 2.5874 \text{ \AA}$ (гетеродимер III), $R(O_9 \cdots H_8) = 2.5861 \text{ \AA}$ (гетеродимер IV).

Таблица 2 содержит значения зарядов (в единицах заряда электрона) на атомах изолированных молекул $cis\text{-MF}$ и H_2O и гетеродимеров I–IV, вычисленные в формализме естественных орбиталей связи [21]. Эти данные позволяют судить о распределении электронной плотности между атомами, о полярности химических связей и о переносе электронной плотности внутри мономеров и между ними при образовании комплексов. В рассматриваемых димерах наиболее полярными являются связи $C_1=O_2$, C_1-O_3 , O_9-H_{10} и O_9-H_{11} . Полярность связи $C_1=O_2$ увеличивается при переходе от изолированной молекулы $cis\text{-MF}$ к гетеродимерам I и II, но становится меньше в гетеродимерах III и IV. Противоположным образом меняется полярность связи C_1-O_3 . В H_2O полярность увеличивается наиболее значительно в той связи $O-H$, которая входит в водородный мостик.

При образовании рассматриваемых 1:1 димеров происходит перенос электронной плотности от $cis\text{-MF}$ к

Таблица 1. Равновесные значения межъядерных расстояний (в Å) и углов (в градусах) в мономере *cis*-MF и гетеродимерах *cis*-MF...H₂O I–IV, а также дипольных моментов μ (в D) и энергий связи гетеродимеров с учетом энергий нулевых колебаний D_0 (в kJ mol^{−1})

Параметр	<i>cis</i> -MF	Димер I	Димер II	Димер III	Димер IV
$R(C_1=O_2)$	1.2079	1.2129	1.2139	1.2060	1.2058
$R(C_1-O_3)$	1.3401	1.3293	1.3324	1.3504	1.3439
$R(C_1-H_4)$	1.0933	1.0924	1.0922	1.0923	1.0936
$R(O_3-C_5)$	1.4395	1.4455	1.4409	1.4404	1.4457
$R(C_5-H_6)$	1.0870	1.0863	1.0868	1.0868	1.0865
$R(C_5-H_8)$	1.0836	1.0832	1.0834	1.0838	1.0836
$R(O_9-H_{10})$	—	0.9686	0.9688	0.9650	0.9651
$R(O_9-H_{11})$	—	0.9606	0.9603	0.9608	0.9608
$R(O_2 \cdots H_{10})$	—	1.9680	1.9948	—	—
$R(O_3 \cdots H_{10})$	—	—	—	2.1081	2.0863
$\angle O_2C_1O_3$	125.6	126.1	125.1	124.7	125.4
$\angle O_2C_1H_4$	125.1	124.1	124.5	126.1	125.3
$\angle C_1O_3C_5$	114.0	114.8	114.3	114.0	114.4
$\angle O_3C_5H_8$	105.4	105.1	105.3	105.6	105.2
$\angle H_6C_5H_8$	110.9	111.0	111.0	110.9	111.3
$\angle H_6C_5H_7$	109.3	109.3	109.4	109.4	109.6
$\angle H_{10}O_2C_1$	—	135.9	99.7	—	—
$\angle H_{10}O_3C_5$	—	—	—	142.1	102.6
$\angle H_{10}O_9H_{11}$	—	104.6	105.0	105.0	104.9
μ	1.810	1.403	2.181	3.280	1.670
D_0	—	−16.68	−15.19	−9.12	−9.42

H₂O (переносится 0.0106, 0.0140, 0.0070 и 0.0071 заряда электрона в гетеродимерах I–IV соответственно). Количество электронного заряда, переносимого от *cis*-MF к донору протона в комплексах *cis*-MF...H₂O, меньше приблизительно в три раза, чем при образовании более прочных гетеродимеров *cis*-MF...HF [14].

При образовании гетеродимеров I–IV увеличивается электронная заселенность атома кислорода молекулы воды на 0.0273 (I), 0.0267 (II), 0.0152 (III) и 0.0177 (IV). Увеличение электронного заряда на атомах кислорода *cis*-MF, участвующих в образовании H-связи, также значительно: 0.0396 (I), 0.0331 (II), 0.0299 (III) и 0.0255 (IV). Основная часть электронной плотности, уходящая от MF к H₂O, теряется атомами C₁ и O₃ в димере I, атомом H₄ в димерах II и III и атомом H₈ в димере IV. Электронный заряд атома H₁₀ молекулы воды, входящего в мостик H-связи, уменьшается по сравнению с зарядом в свободном мономере H₂O на 0.0173

и 0.0126 при образовании прочных гетеродимеров I и II и менее значительно на 0.0065 и 0.0063 при образовании гетеродимеров III и IV. Анализ естественных орбиталей связи показывает, что изменения электронного заряда на атомах C и O при образовании 1:1 димеров происходят в основном на *2p*-орбиталях, а заселенность *2s*-орбиталей практически не меняется.

Частоты и интенсивности колебательных полос поглощения димеров *cis*-MF...H₂O I и II

Использованный в данной работе *ab initio* метод расчета позволил ранее [14] определить частоты колебаний *cis*-MF с точностью, достаточной для надежной интерпретации экспериментальных спектров. Частоты (в см^{−1}) и интенсивности (в скобках, в km mol^{−1}) фундаментальных спектральных переходов изолированной

Таблица 2. Заряды на атомах свободных молекул *cis*-MF и воды и димеров *cis*-MF...H₂O I–IV в формализме естественных орбиталей связи

Атом	Молекулы	Димер I	Димер II	Димер III	Димер IV
C ₁	0.6294	0.6462	0.6360	0.6282	0.6343
O ₂	–0.5561	–0.5957	–0.5892	–0.5485	–0.5450
O ₃	–0.5132	–0.4998	–0.5010	–0.5431	–0.5387
H ₄	0.1136	0.1194	0.1373	0.1371	0.1136
C ₅	–0.2201	–0.2263	–0.2202	–0.2166	–0.2232
H ₆	0.1821	0.1908	0.1834	0.1844	0.1832
H ₈	0.1821	0.1850	0.1844	0.1810	0.1998
O ₉	–0.9296	–0.9569	–0.9563	–0.9448	–0.9442
H ₁₀	0.4648	0.4821	0.4774	0.4713	0.4711
H ₁₁	0.4648	0.4642	0.4649	0.4665	0.4660

молекулы воды, рассчитанные с учетом ангармонических взаимодействий по методу VPT2 в приближении MP2/aug-cc-pVTZ, имеют значения 1578 (72) (деформационное колебание), 3654 (4) (симметричное валентное колебание) и 3768 (72) (антисимметричное валентное колебание). Эти теоретические значения частот находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными 1594.59, 3656.65 и 3755.79 см^{–1} [22].

Гармонические и ангармонические значения частот и интенсивностей фундаментальных ИК полос поглощения гетеродимеров I и II, образованных молекулами *cis*-MF и воды, показаны в табл. 3. В табл. 3 приведены также ангармонические значения частот колебательных полос поглощения изолированной молекулы *cis*-MF, рассчитанные в [14], которые необходимы для определения сдвигов частот при образовании комплексов. Ангармонические значения спектральных параметров не приведены для трех низкочастотных переходов димеров, так как они рассчитываются недостаточно точно по теории возмущений второго порядка. Возможность таких вычислительных эффектов обсуждается, например, в [23]. Полосы поглощения нумеруются в порядке возрастания гармонической частоты полос поглощения димеров. В табл. 3 и далее используются 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 ангармонические значения частот фундаментальных переходов всегда меньше гармо-

нических значений за исключением перехода ν_6 (C₁O₃C₅ bend) в гетеродимере I. При расчете гетеродимеров I и II учет ангармонических эффектов приводит к наиболее значительным понижениям частот переходов в случае деформационных колебаний ν (H₂O ip rock) и валентных колебаний связей C–H и O–H. Наиболее интенсивными являются полосы валентных колебаний C₁–O₃, C₁=O₂ и O–H. При учете внутримолекулярных и межмолекулярных ангармонических эффектов значения интенсивностей этих переходов понижаются, в частности, из-за передачи интенсивности другим переходам. Стоит отметить, что интенсивности полос валентных колебаний O–H в димерах *cis*-MF...H₂O в несколько раз ниже интенсивности полосы аналогичного колебания H–F в более прочных димерах *cis*-MF...HF [14]. В димерах I и II *cis*-MF...H₂O колебание ν_{26} является возмущенным симметричным валентным колебанием молекулы воды, в котором длина связи R(O₉–H₁₀) меняется со значительно большей амплитудой, чем длина связи R(O₉–H₁₁). Колебание ν_{27} является возмущенным антисимметричным валентным колебанием молекулы воды, в котором длина связи R(O₉–H₁₀) меняется с меньшей амплитудой, чем длина связи R(O₉–H₁₁). В свободной молекуле воды полоса симметричного колебания имеет значительно меньшую интенсивность и меньшую частоту, чем полоса антисимметричного валентного колебания. В гетеродимерах I и II полоса поглощения возмущенного симметричного колебания ν_{26} имеет также более низкую частоту, так как соответствующее колебание сохраняет до некоторой степени симметричность, но ее интенсивность становится выше интенсивности полосы ν_{27} , так как связь O₉–H₁₀ входит в водородный мостик O₉–H₁₀...O₂. Суммарная интенсивность двух полос поглощения валентных колебаний молекулы воды увеличивается при образовании гетеродимеров I и II в 3.71 и 3.82 раза. При этом

Таблица 3. Гармонические и ангармонические значения частот ν (в cm^{-1}) и интенсивностей S (в скобках, в km mol^{-1}) фундаментальных полос поглощения димеров $\text{cis-MF} \cdots \text{H}_2\text{O}$ I и II и ангармонические значения частот ν (в cm^{-1}) полос поглощения изолированного мономера cis-MF [14]

Димер I			cis-MF	Димер II		
Полоса	$\nu(S)_{\text{гарм}}$	$\nu(S)_{\text{анг}}$	$\nu_{\text{анг}}$	Полоса	$\nu(S)_{\text{гарм}}$	$\nu(S)_{\text{анг}}$
$\nu_1(\text{H-bond oop bend})$	36 (0.02)	—	—	$\nu_1(\text{H-bond oop bend})$	27 (32)	—
$\nu_2(\text{H-bond ip bend})$	92 (9)	—	—	$\nu_2(\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ oop libr})$	56 (95)	—
$\nu_3(\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ oop libr})$	140 (120)	—	—	$\nu_3(\text{H-bond ip bend})$	60 (14)	—
$\nu_4(\text{H-bond str})$	155 (7)	138 (13)	—	$\nu_4(\text{H-bond str})$	148 (1)	102 (4)
$\nu_5(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ tors})$	191 (2)	173 (5)	—	$\nu_5(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ tors})$	157 (0.02)	126 (0.2)
$\nu_6(\text{C}_1\text{O}_3\text{C}_5 \text{ bend})$	311 (17)	380 (107)	—	$\nu_6(\text{C}_1\text{O}_3\text{C}_5 \text{ bend})$	321 (83)	314 (94)
$\nu_7(\text{H}_2\text{O ip rock})$	333 (125)	218 (35)	—	$\nu_7(\text{C}_5\text{O}_3\text{O}_2\text{H}_4 \text{ dih})$	356 (18)	341 (7)
$\nu_8(\text{C}_5\text{O}_3\text{O}_2\text{H}_4 \text{ dih})$	351 (14)	338 (9)	—	$\nu_8(\text{H}_2\text{O ip rock})$	362 (119)	271 (81)
$\nu_9(\text{O}_9\text{H}_{10} \text{ oop libr})$	519 (73)	472 (35)	—	$\nu_9(\text{O}_9\text{H}_{10} \text{ oop libr})$	499 (72)	396 (30)
$\nu_{10}(\text{O}_2\text{C}_1\text{O}_3 \text{ bend})$	775 (5)	766 (5)	762	$\nu_{10}(\text{O}_2\text{C}_1\text{O}_3 \text{ bend})$	778 (7)	768 (7)
$\nu_{11}(\text{O}_3\text{C}_5 \text{ str})$	944 (28)	918 (27)	927	$\nu_{11}(\text{O}_3\text{C}_5 \text{ str})$	955 (27)	927 (25)
$\nu_{12}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ oop libr})$	1052 (0.2)	1031 (0.1)	1025	$\nu_{12}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ oop libr})$	1061 (0.2)	1045 (0.5)
$\nu_{13}(\text{H}_6\text{H}_7 \text{ tors})$	1178 (1.4)	1156 (1.2)	1162	$\nu_{13}(\text{H}_6\text{H}_7 \text{ tors})$	1188 (1.6)	1159 (1.5)
$\nu_{14}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ wag})$	1202 (41)	1173 (79)	1161	$\nu_{14}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ wag})$	1199 (51)	1164 (73)
$\nu_{15}(\text{C}_1\text{O}_3 \text{ str})$	1271 (252)	1235 (173)	1208	$\nu_{15}(\text{C}_1\text{O}_3 \text{ str})$	1264 (299)	1223 (218)
$\nu_{16}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ ip libr})$	1406 (2)	1379 (2)	1370	$\nu_{16}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ ip libr})$	1408 (4)	1366 (1)
$\nu_{17}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ sym bend})$	1481 (9)	1446 (8)	1443	$\nu_{17}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ sym bend})$	1479 (5)	1440 (5)
$\nu_{18}(\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_7 \text{ sci})$	1516 (18)	1468 (10)	1474	$\nu_{18}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ asy bend})$	1513 (10)	1458 (5)
$\nu_{19}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ asy bend})$	1518 (12)	1472 (9)	1469	$\nu_{19}(\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_7 \text{ sci})$	1519 (11)	1477 (8)
$\nu_{20}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ bend})$	1647 (80)	1594 (53)	—	$\nu_{20}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ bend})$	1642 (123)	1592 (61)
$\nu_{21}(\text{C}_1=\text{O}_2 \text{ str})$	1758 (329)	1731 (308)	1738	$\nu_{21}(\text{C}_1=\text{O}_2 \text{ str})$	1751 (287)	1715 (285)
$\nu_{22}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ sym str})$	3104 (14)	3001 (16)	2996	$\nu_{22}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ sym str})$	3098 (21)	2998 (20)
$\nu_{23}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ str})$	3124 (36)	2970 (31)	2964	$\nu_{23}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ str})$	3134 (12)	2983 (12)
$\nu_{24}(\text{C}_5\text{H}_{6,7} \text{ asy str})$	3203 (6)	3063 (8)	3051	$\nu_{24}(\text{C}_5\text{H}_{6,7} \text{ asy str})$	3193 (10)	3056 (12)
$\nu_{25}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ asy str})$	3231 (6)	3090 (8)	3086	$\nu_{25}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ asy str})$	3228 (7)	3088 (6)
$\nu_{26}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ sym str})$	3728 (245)	3576 (179)	—	$\nu_{26}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ sym str})$	3718 (240)	3557 (198)
$\nu_{27}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ asy str})$	3914 (130)	3737 (103)	—	$\nu_{27}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ asy str})$	3918 (128)	3737 (92)

интенсивность полосы поглощения внутреннего деформационного колебания воды заметно понижается.

Сдвиги частот $\nu_{\text{мономер}} - \nu_{\text{димер}}$ для полос деформационного, симметричного валентного и антисимметричного валентного колебаний H_2O при образовании гетеродимеров, вычисленные с использованием теории возмущений VPT2, равны -16 , 78 и 31 cm^{-1} для гетеродимера I и -14 , 97 и 31 cm^{-1} для гетеродимера II.

Эти результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными в твердом неоне при $T = 3 \text{ K}$ [10]: -17 , 85 и 36 cm^{-1} для гетеродимера I и -12 , 93 и 30 cm^{-1} для гетеродимера II. Отношения интенсивностей полос симметричного и антисимметричного колебаний H_2O к интенсивности полосы деформационного колебания (3.38 и 1.94 для гетеродимера I и 3.25 и 1.51 для гетеродимера II) также удовлетворитель-

Таблица 4. Гармонические и ангармонические значения частот ν (в cm^{-1}) и интенсивностей S (в скобках, в km mol^{-1}) фундаментальных полос поглощения димеров *cis*-MF...H₂O III и IV

Димер III			Димер IV		
Полоса	$\nu(S)_{\text{гарм}}$	$\nu(S)_{\text{анг}}$	Полоса	$\nu(S)_{\text{гарм}}$	$\nu(S)_{\text{анг}}$
$\nu_1(\text{H-bond oop bend})$	26 (63)	—	$\nu_1(\text{H-bond oop bend})$	21 (26)	—
$\nu_2(\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ oop libr})$	47 (42)	—	$\nu_2(\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ oop libr})$	62 (114)	—
$\nu_3(\text{H-bond ip bend})$	71 (42)	—	$\nu_3(\text{H-bond ip bend})$	70 (16)	—
$\nu_4(\text{H-bond str})$	123 (1)	—	$\nu_4(\text{H-bond str})$	121 (0.2)	—
$\nu_5(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ tors})$	154 (0.1)	—	$\nu_5(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ tors})$	160 (1.2)	—
$\nu_6(\text{H}_2\text{O ip rock})$	280 (121)	—	$\nu_6(\text{H}_2\text{O ip rock})$	294 (156)	—
$\nu_7(\text{C}_1\text{O}_3\text{C}_5 \text{ bend})$	312 (12)	—	$\nu_7(\text{C}_1\text{O}_3\text{C}_5 \text{ bend})$	316 (15)	—
$\nu_8(\text{C}_5\text{O}_3\text{O}_2\text{H}_4 \text{ dih})$	336 (26)	—	$\nu_8(\text{C}_5\text{O}_3\text{O}_2\text{H}_4 \text{ dih})$	334 (4)	325 (0.2)
$\nu_9(\text{O}_9\text{H}_{10} \text{ oop libr})$	383 (91)	—	$\nu_9(\text{O}_9\text{H}_{10} \text{ oop libr})$	371 (76)	368 (26)
$\nu_{10}(\text{O}_2\text{C}_1\text{O}_3 \text{ bend})$	768 (11)	763 (13)	$\nu_{10}(\text{O}_2\text{C}_1\text{O}_3 \text{ bend})$	774 (10)	765 (11)
$\nu_{11}(\text{O}_3\text{C}_5 \text{ str})$	950 (42)	921 (43)	$\nu_{11}(\text{O}_3\text{C}_5 \text{ str})$	941 (38)	910 (33)
$\nu_{12}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ oop libr})$	1053 (0.3)	1025 (0.7)	$\nu_{12}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ oop libr})$	1043 (0.1)	1021 (0.2)
$\nu_{13}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ wag})$	1182 (173)	1140 (225)	$\nu_{13}(\text{H}_6\text{H}_7 \text{ tors})$	1189 (1.7)	1165 (1.2)
$\nu_{14}(\text{H}_6\text{H}_7 \text{ tors})$	1187 (1.5)	1162 (5)	$\nu_{14}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ wag})$	1195 (168)	1151 (257)
$\nu_{15}(\text{C}_1\text{O}_3 \text{ str})$	1231 (145)	1204 (2)	$\nu_{15}(\text{C}_1\text{O}_3 \text{ str})$	1241 (171)	1213 (50)
$\nu_{16}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ ip libr})$	1409 (7)	1392 (8)	$\nu_{16}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ ip libr})$	1401 (0.8)	1368 (0.5)
$\nu_{17}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ sym bend})$	1479 (2)	1441 (2)	$\nu_{17}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ sym bend})$	1484 (6)	1444 (5)
$\nu_{18}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ asy bend})$	1510 (10)	1461 (12)	$\nu_{18}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ asy bend})$	1515 (9)	1471 (8)
$\nu_{19}(\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_7 \text{ sci})$	1520 (9)	1477 (6)	$\nu_{19}(\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_7 \text{ sci})$	1519 (11)	1482 (6)
$\nu_{20}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ bend})$	1631 (92)	1579 (162)	$\nu_{20}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ bend})$	1636 (71)	1582 (43)
$\nu_{21}(\text{C}_1=\text{O}_2 \text{ str})$	1772 (263)	1736 (241)	$\nu_{21}(\text{C}_1=\text{O}_2 \text{ str})$	1775 (303)	1742 (266)
$\nu_{22}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ sym str})$	3098 (23)	2994 (23)	$\nu_{22}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ sym str})$	3100 (23)	2999 (34)
$\nu_{23}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ str})$	3133 (10)	2993 (11)	$\nu_{23}(\text{C}_1\text{H}_4 \text{ str})$	3109 (31)	2962 (9)
$\nu_{24}(\text{C}_5\text{H}_{6,7} \text{ asy str})$	3192 (10)	3048 (16)	$\nu_{24}(\text{C}_5\text{H}_{6,7} \text{ asy str})$	3197 (9)	3058 (12)
$\nu_{25}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ asy str})$	3223 (7)	3082 (10)	$\nu_{25}(\text{C}_5\text{H}_{6,7,8} \text{ asy str})$	3231 (0.7)	3094 (1.7)
$\nu_{26}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ sym str})$	3781 (79)	3630 (44)	$\nu_{26}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ sym str})$	3780 (95)	3618 (72)
$\nu_{27}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ asy str})$	3926 (139)	3758 (210)	$\nu_{27}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ asy str})$	3925 (147)	3746 (116)

но согласуются с экспериментальными оценками таких отношений (5.53 и 2.33 для гетеродимера I и 3.29 и 1.53 для гетеродимера II) [10]. Изменения частот внутренних колебаний *cis*-MF при образовании гетеродимеров I и II менее значительны, чем изменения частот H₂O. За исключением частот колебания C₁-O₃ в гетеродимерах I и II и колебания C₁-H₄ в гетеродимере II они не превышают 12 cm^{-1} по абсолютной величине. В работе [10] сдвиги частот *cis*-MF при образовании гетеродимера I

были определены экспериментально для девяти полос поглощения. Теоретические значения сдвигов частот в гетеродимере I, которые следуют из данных табл. 3, совпадают по знаку с экспериментальными результатами и близки к ним по абсолютной величине во всех случаях, кроме полосы C₅H_{6,7,8} asy bend, для которой частотные сдвиги очень малы. В случае образования гетеродимера II сдвиги частот были определены экспериментально для трех полос O₂C₁O₃ bend, C₁-O₃ str и C₁=O₂.

Вычисленные нами теоретические значения сдвигов в этих случаях имеют те же знаки, что и экспериментальные результаты и практически совпадают с ними по модулю.

Частоты и интенсивности колебательных полос поглощения димеров *cis*-MF...H₂O III и IV

Гармонические и ангармонические значения частот и интенсивностей фундаментальных полос поглощения гетеродимеров III и IV, образованных молекулами *cis*-MF и воды, показаны в табл. 4. Точность ангармонических значений частот и интенсивностей для первых девяти низкочастотных полос поглощения гетеродимера III и семи полос поглощения гетеродимера IV, полученных с использованием метода VPT2, оказалась сомнительной. Оценки этих параметров при помощи одномерных и двумерных вариационных расчетов показали, что погрешность значений частот и интенсивностей, получаемых по методу VPT2 для низкочастотных полос поглощения слабых гетеродимеров III и IV, слишком велика. Использование в расчете по методу VPT2 других наборов атомных функций, в частности, 6-311++G(3df,3pd) и 6-311++G(2df,2pd) не улучшает ситуацию. По-видимому, для корректного расчета низкочастотных полос поглощения гетеродимеров III и IV необходимо выходить за рамки теории возмущений второго порядка. По этой причине ангармонические значения спектральных параметров указанных выше полос поглощения гетеродимеров III и IV не приведены в табл. 4.

В гетеродимерах III и IV валентные колебания О-Н фрагмента H₂O в еще большей степени, чем в гетеродимерах I и II, сохраняют свойства симметрии колебаний свободной молекулы воды. В частности, амплитуда изменения длины связи O₉-H₁₀ в колебании $\nu_{26}(\text{H}_{10}\text{O}_9\text{H}_{11} \text{ sym str})$ лишь незначительно превышает амплитуду изменения длины связи O₉-H₁₁. Поэтому, несмотря на образование водородной связи O₃...H₁₀-O₉, полоса поглощения ν_{26} остается менее интенсивной, чем полоса ν_{27} . Увеличение суммарной интенсивности полос двух валентных переходов H₂O при образовании гетеродимеров III и IV приблизительно такое же, как и при образовании гетеродимеров I и II, но в основном увеличивается интенсивность антисимметричной полосы ν_{27} . Меньшее значение частоты и большее значение интенсивности полосы ν_{26} в гетеродимере IV, чем в гетеродимере III, указывают на более прочный характер Н-связи в гетеродимере IV.

Ангармонические расчеты с использованием теории возмущений VPT2 предсказывают следующие значения сдвигов частот $\nu_{\text{мономер}} - \nu_{\text{димер}}$ для полос деформационного, симметричного валентного и антисимметричного валентного колебаний H₂O при образовании

гетеродимеров III и IV: -1 , 24 и 10 cm^{-1} для гетеродимера III и -4 , 36 и 22 cm^{-1} для гетеродимера IV. В эксперименте [10] наблюдались сдвиги -5 , 37 и 20 cm^{-1} , которые были отнесены к образованию гетеродимера III. Наши расчетные значения сдвигов для гетеродимера III имеют те же знаки, что и экспериментальные результаты, но значительно меньше последних по модулю. Значения сдвигов, предсказанные нами для гетеродимера IV, находятся в прекрасном согласии с обсуждаемыми экспериментальными данными. Возможно, в эксперименте [10] наблюдались полосы поглощения не гетеродимера III, а несколько более прочного гетеродимера IV, существование которого не было предсказано авторами [10] квантово-химическим расчетом.

Наиболее значительные изменения электрооптических параметров внутренних колебаний *cis*-MF при образовании гетеродимеров III и IV предсказаны для полос поглощения C₅H_{6,7,8} wag (гетеродимеры III и IV) и C₁H₄ ip libr и C₁H₄ str (гетеродимер III). Образование водородной связи в гетеродимерах III и IV с участием атома кислорода O₃, а не O₂, как в гетеродимерах I и II, существенно меняет взаимодействие валентных колебаний C₁-O₃ и O₃-C₅ с деформационным колебанием C₅H_{6,7,8} wag. В отличие от ситуации в гетеродимерах I и II колебание C₅H_{6,7,8} wag в гетеродимере III (мода ν_{13}) и IV (мода ν_{14}) содержит значительные примеси колебаний C₁-O₃ и O₃-C₅, что приводит к резкому увеличению интенсивности полосы деформационной моды и понижению ее частоты. В матричном эксперименте [10] была обнаружена полоса интенсивного колебания C=O в *cis*-MF, частотный сдвиг $\nu_{\text{мономер}} - \nu_{\text{димер}}$ которой равен -7 cm^{-1} . Эта полоса поглощения была приписана авторами [10] образованию гетеродимера *cis*-MF...H₂O III. Из результатов ангармонических расчетов, представленных в табл. 3 и 4, следует, что величина частотного сдвига полосы C=O должна быть равна 2 cm^{-1} при образовании гетеродимера III и -4 cm^{-1} при образовании гетеродимера IV. Возможно, что наблюдаемый в работе [10] сдвиг полосы C=O был связан с образованием гетеродимера IV, а не гетеродимера III, как и обсуждаемые выше в этом разделе сдвиги полос H₂O.

Обсуждение результатов

Использованный в настоящей работе квантово-химический метод расчета оказался достаточно точным с точки зрения определения геометрических параметров стабильных водородно-связанных димеров *cis*-MF...H₂O, их энергии связи, распределения электронной плотности и значений дипольных моментов. Расчет подтвердил возможность образования трех гетеродимеров I–III, которые ранее обсуждались другими авторами, и предсказал образование гетеродимера IV, полосы ИК поглощения которого, возможно, уже наблюдались экспериментально [10], но не были правильно

идентифицированы. Предсказанные расчетом знаки и абсолютные значения изменений геометрических параметров мономеров при образовании гетеродимеров согласуются с прочностью и расположением водородных мостиков. Удлинение связи $C_1=O_2$ при образовании гетеродимеров I и II сопровождается увеличением ее полярности. Противоположные эффекты должны иметь место при образовании гетеродимеров III и IV. Характеристики связи C_1-O_3 также меняются различным образом при образовании комплексов с участием карбонильного или метоксильного атома кислорода. Но характеристики связи O_3-C_5 ведут себя одинаково при образовании всех четырех гетеродимеров. Представляет интерес анализ электронных зарядов, теряемых или получаемых как отдельными атомами, так и мономерами, при образовании изучаемых димеров *cis*-MF...H₂O.

Из выполненных расчетов следует, что димеры I и II с энергиями связи -24.30 и $-21.92 \text{ kJ mol}^{-1}$, образованные присоединением H₂O к карбоксильному атому кислорода *cis*-MF, могут существовать не только в низкотемпературных матрицах, но и в газовой фазе. Наличие интенсивных полос поглощения, связанных прежде всего с валентными колебаниями C_1-O_3 , $C_1=O_2$ и внутренними валентными колебаниями фрагмента H₂O, позволит обнаруживать эти комплексы спектроскопическими методами. При образовании гетеродимеров I–IV обе полосы валентных колебания H₂O значительно увеличивают свою интенсивность. В гетеродимерах I и II взаимодействие двух валентных колебаний O–H фрагмента H₂O значительно ослабляется. При этом интенсивность низкочастотной полосы поглощения валентного колебания группы OH, входящей в водородный мостик, увеличивается в наибольшей степени. В слабых гетеродимерах III и IV два валентных колебания O–H практически сохраняют свойства симметрии, присущие свободной молекуле воды, и наиболее сильное увеличение интенсивности при образовании водородной связи наблюдается у более высокочастотной антисимметричной полосы. Существенно, что сдвиги частот $\nu_{\text{мономер}} - \nu_{\text{димер}}$, предсказанные ангармоническими расчетами для ИК полос поглощения воды и *cis*-MF, лучше согласуются с экспериментальными данными [10], чем результаты гармонических расчетов. Сдвиги частот, рассчитанные в ангармоническом приближении для гетеродимеров I и II, имеют те же знаки и очень близкие абсолютные значения, что и экспериментальные результаты [10]. Это видно, например, из сравнения теоретических значений сдвигов частот трех полос поглощения молекулы воды -14 , 97 и 31 cm^{-1} при образовании гетеродимера II с соответствующими экспериментальными данными -12 , 93 и 30 cm^{-1} . Такая близость теоретических и экспериментальных результатов подтверждает корректность идентификации полос поглощения гетеродимеров I и II в работе [10]. Что касается сдвигов частот полос поглощения мономеров H₂O и *cis*-MF при образовании гетеродимеров III и IV,

то согласно нашим ангармоническим результатам полосы поглощения, отнесенные в [10] к гетеродимеру III, должны быть приписаны более прочному гетеродимеру IV.

Заключение

Геометрические параметры четырех равновесных конфигураций стабильных 1:1 гетеродимеров с водородной связью, образованных молекулами *cis*-MF и воды, энергии связи этих комплексов и заряды на атомах определены с использованием пакета программ Gaussian 2016 [13] в приближении MP2/aug-cc-pVTZ с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора. Частоты и интенсивности ИК полос поглощения мономеров и комплексов рассчитаны в гармоническом приближении и с учетом ангармоничности по теории возмущений второго порядка [11,12]. Надежность выбранного метода расчета подтверждена хорошим совпадением частот ИК спектра молекул *cis*-MF и H₂O с экспериментальными данными. Сдвиги частот $\nu_{\text{мономер}} - \nu_{\text{димер}}$ и изменения интенсивностей полос поглощения мономеров при образовании комплексов определены из сравнения результатов расчетов мономеров и димеров с использованием одного метода. Рассчитанные ангармоническим методом значения частотных сдвигов сравниваются с известными из эксперимента [10] сдвигами частот трех полос поглощения H₂O в гетеродимерах I–III, девяти полос поглощения *cis*-MF в гетеродимере I, трех полос поглощения *cis*-MF в гетеродимере II и полосы $C=O$ *cis*-MF в гетеродимере III. Во всех случаях, кроме одной полосы *cis*-MF с незначительным сдвигом, теоретические и экспериментальные значения частотных сдвигов полос поглощения в гетеродимерах I и II имеют одинаковые знаки и очень близки по абсолютной величине. Экспериментальные значения частотных сдвигов, приписанные в [10] гетеродимеру III, отличаются от ангармонических результатов для гетеродимера III, но очень близки к ангармоническим результатам, полученным в настоящей работе для гетеродимера IV. Согласно настоящему расчету, гетеродимер IV, существование которого не предполагалось в работе [10], несколько прочнее, чем гетеродимер III.

Проанализированы изменения межатомных расстояний, зарядов на атомах и колебательных частот, вызываемые образованием водородных связей. Обнаружены различия в закономерностях этих изменений в гетеродимерах, образованных присоединением H₂O к атому кислорода карбонильной или метоксильной групп *cis*-MF. Предсказаны интенсивные и достаточно характеристичные полосы гетеродимеров *cis*-MF...H₂O, 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). DOI: 10.1086/191090
- [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] J.T. van Scheltinga, G.M. Marcandalli, M.K. McClure, M.R. Hogerheijde, H. Linnartz. *Astronomy and Astrophysics*, **A95**, 651 (2021). DOI: 10.1051/0004-6361/202140723
- [4] R. Sang, Zh. Wei, Yu. Hu, E. Alberico, D. Wei, X. Tian, P. Ryabchuk, A. Spannenberg, R. Razzaq, R. Jackstell, J. Massa, P. Sponholz, H. Jiao, H. Junge, M. Beller. *Nature Catalysis*, **6**, 543 (2023). DOI: 10.1038/s41929-023-00959-8
- [5] P.R. Rablen, J.W. Lockman, W.L. Jorgensen. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3782–3797 (1998).
- [6] S. Urata, S. Tsuzuki, T. Uchimaru, A.K. Chandra, A. Takadaa, A. Sekiyab. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4902 (2002). DOI: 10.1039/b206405g
- [7] E.E. Etim, P. Gorai, A. Das, S.K. Chakrabarti, E. Arunan. *Adv. Space Res.*, **61**, 2870 (2018). DOI: 10.1016/j.asr.2018.03.003
- [8] L. Vanderheyden, G. Maes, Th. Zeegers-Huyskens. *J. Mol. Struct.*, **114**, 165 (1984). DOI: 10.1016/0022-2860(84)87121-5
- [9] Z. Latajka, H. Ratajczak, Th. Zeegers-Huyskens. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **164** (3–4), 201 (1988). DOI: 10.1016/0166-1280(88)80145-3
- [10] P. Soulard, B. Tremblay. *J. Mol. Struct.*, **1257**, 132604 (2022). DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.132604
- [11] V. Barone. *J. Chem. Phys.*, **122** (1), 014108 (2005). DOI: 10.1063/1.1824881
- [12] J. Bloino. *J. Phys. Chem. A*, **119** (21), 5269 (2015). DOI: 10.1021/jp509985u
- [13] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et.al. *Gaussian 16, Revision A.03* (Wallingford CT, 2016)
- [14] В.П. Булычев, М.В. Бутурлимова. *Опт. и спектр.*, **131** (7), 899 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.07.56123.5259-23 [V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova. *Opt. Spectrosc.*, **131** (7), 851 (2023). DOI: 10.61011/EO.2023.07.57126.5259-23].
- [15] V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova. *Chem. Phys.*, **589**, 112525 (2025). DOI: 10.1016/j.chemphys.2024.112525
- [16] Sh.A. Clough, Y. Beers, G.P. Klein, L.S. Rothman. *J. Chem. Phys.*, **59**, 2254 (1973). DOI: 10.1063/1.1680328
- [17] Sh.L. Shostak, W.L. Ebenstein, J.S. Muentner. *J. Chem. Phys.*, **94**, 5875 (1991). DOI: 10.1063/1.460471
- [18] A. Bauder. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8** (3), 583 (1979). DOI: 10.1063/1.555604
- [19] A.G. Császár, G. Czako, T. Furtenbacher, J. Tennyson, V. Czalay, S.V. Shirin, N.F. Zobov, O.L. Polyansky. *J. Chem. Phys.*, **122**, 214305 (2005). DOI: 10.1063/1.1924506
- [20] M.L. Senent, M. Villa, F.J. Meléndez, R. Dominguez-Gómez. *Astrophys. J.*, **627** (1), 567 (2005). DOI: 10.1086/430201
- [21] F. Weinhold, C.R. Landis. *Valency and bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective* (Cambridge University Press, New York, 2005).
- [22] T. Shimanouchi. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies. Consolidated Volume I* (National Bureau of Standards, 1970).
- [23] S. Oswald, M.A. Suhm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21** (35), 18799 (2019). DOI: 10.1039/C9CP03651B