

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.174.4;544.15:544.174.3;544.162.5

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ САТЕЛЛИТЫ И ЗАТОРМОЖЕННОЕ  
ПСЕВДОВРАЩЕНИЕ В 2-МЕТИЛТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

© 2022 г. М. Г. Файзуллин<sup>а,\*</sup>, Р. В. Галеев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения  
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

\*e-mail: fayzullinmg@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.2021 г.

После доработки 02.02.2022 г.

Принята к публикации 04.02.2022 г.

Методом микроволновой спектроскопии проведено исследование микроволнового вращательно-го спектра молекулы 2-метилтетрагидрофурана в трех возбужденных состояниях заторможенного псевдовращения. Определены вращательные постоянные и компоненты дипольного момента молекулы в этих состояниях. На основе этих данных и результатов квантово-химических расчетов сделана попытка определения формы потенциальной кривой заторможенного псевдовращения молекулы.

**Ключевые слова:** 2-метилтетрагидрофуран, псевдовращение, колебательные сателлиты, микроволновый спектр

**DOI:** 10.31857/S0044453722090084

В работах [1, 2] проведено исследование микроволнового спектра 2-метилтетрагидрофурана (2MeTHF) в основном колебательном состоянии. Определены вращательные постоянные, константы центробежного искажения и компоненты дипольного момента. В [2] экспериментально определена  $r_s$ -структура кольца молекулы и установлено, что по модели псевдовращения Кремера–Попла [3] данная структура описывается амплитудой сморщивания (ruckering amplitude)  $q = 0.40$  и фазовым углом псевдовращения  $\varphi = 27.5^\circ$ . В обеих работах в спектре обнаружен лишь один стабильный конформер молекулы.

Настоящая работа является продолжением [1, 2] по изучению микроволнового спектра 2MeTHF. Возбужденные колебательные состояния проявляются в микроволновом спектре как менее интенсивные спектральные линии, сопровождающие линии основного колебательного состояния. Из-за такого поведения их называют колебательными сателлитами. Поскольку псевдовращение — это колебание большой амплитуды и самое низкое по частоте среди всех колебательных мод, псевдовращательные сателлиты будут наиболее интенсивными в спектре пятичленного цикла. Нам удалось обнаружить спектры трех возбужденных состояний псевдовращения молекулы, определить вращательные постоянные в этих состояниях и измерить компоненты дипольного

момента. На основании этих данных и результатов квантово-химических расчетов сделана попытка определения потенциальной функции заторможенного псевдовращения 2MeTHF.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Идентификация колебательных сателлитов проводилась методом радиочастотного-микроволнового двойного резонанса. Результаты приведены в табл. 1. Точность измерения частот спектральных линий не хуже  $\sigma = 0.05$  МГц. Все линии в табл. 1, для которых разность между экспериментальными и вычисленными частотами превышает  $3\sigma$ , не учитываются при определении вращательных постоянных. Они обозначены звездочкой.

Обнаруженные вращательные переходы относятся к двум спектральным ветвям  $^aR(0,1)$  и  $^bQ(1,-1)$ , кроме перехода  $4(0.4) \leftarrow 3(1.3)$ , который принадлежит ветви  $^bR(-1,1)$ . Интенсивность наблюдаемых сателлитов визуально меньше интенсивности основного колебательного состояния всего в 2–3 раза. Ожидалось проявление более высоких возбужденных состояний в микроволновом спектре молекулы, однако их обнаружить не удалось.

**Таблица 1.** Набор идентифицированных в спектре вращательных переходов с частотой  $f$  (МГц) для состояний  $\nu = 0-3$  заторможенного псевдовращения,  $\Delta f$  – разность между экспериментальной и вычисленной частотами (МГц)

Переход	$\nu = 0$		$\nu = 1$		$\nu = 2$		$\nu = 3$	
	$f$	$\Delta f$	$f$	$\Delta f$	$f$	$\Delta f$	$f$	$\Delta f$
3 (1,2) $\leftarrow$ 2 (1,1)	17764.12	0.07	–	–	17871.94	0.05	17731.72	0.15
3 (0,3) $\leftarrow$ 2 (0,2)	16173.28*	0.24	16228.67*	0.23	16279.95*	0.23	16129.28	0.15
4 (0,4) $\leftarrow$ 3 (1,3)	19161.60	0.09	19274.37	–0.01	19375.70	–0.05	–	–
5 (4,1) $\leftarrow$ 4 (4,0)	28036.91	–0.06	28139.22	0.11	28232.22	0.09	27973.56	–0.13
5 (4,2) $\leftarrow$ 4 (4,1)	28029.08	0.07	28130.89	0.01	28223.73	0.05	27965.73	0.13
5 (5,0) $\leftarrow$ 5 (4,1)	34006.36	0.08	33552.15	–0.10	33163.26*	–0.36	34137.73	0.04
5 (5,1) $\leftarrow$ 5 (4,2)	34015.18	–0.00	33561.18*	–0.26	33172.48*	–0.58	34146.68	–0.04
5 (2,4) $\leftarrow$ 5 (1,5)	17756.28	0.00	17596.94	0.01	17457.28	0.00	17843.32	0.05
6 (4,2) $\leftarrow$ 5 (4,1)	33751.01	–0.07	33874.97	–0.04	33987.58	–0.15	33676.14	–0.07
6 (4,3) $\leftarrow$ 5 (4,2)	33715.88	–0.03	33838.65	–0.05	33950.50	0.03	33640.44	–0.08
6 (5,1) $\leftarrow$ 6 (4,2)	33874.06	0.12	33418.11	–0.07	33028.04	–0.14	34003.96	–0.06
6 (5,2) $\leftarrow$ 6 (4,3)	33917.21	–0.06	33462.84	–0.07	33073.78*	–0.30	34048.02	0.04
7 (5,2) $\leftarrow$ 7 (4,3)	33632.59	0.08	33173.12	0.05	32780.19	0.09	33760.04	0.00
7 (5,3) $\leftarrow$ 7 (4,4)	33785.25	–0.06	33330.72	0.06	32941.65	–0.04	33914.99	–0.03
8 (5,3) $\leftarrow$ 8 (4,4)	33204.93	–0.03	32738.46*	0.27	32339.83*	0.51	33327.91	0.14
8 (5,4) $\leftarrow$ 8 (4,5)	33637.85	–0.13	33184.39	0.12	32796.26	0.07	33766.76	–0.11

\* Переходы, не участвующие в подгонке методом наименьших квадратов.

Для всех наблюдаемых вращательных переходов два более интенсивных сателлита располагаются с одной стороны частотной шкалы, а третий сателлит – с другой стороны относительно основного колебательного состояния (табл. 1). Мы предположили, что все три сателлита относятся к состояниям  $\nu = 1-3$  заторможенного псевдовращения.

Для определения электрического дипольного момента молекулы измерены сдвиги  $\Delta f$  штарковских компонент  $M$  нескольких вращательных переходов при разных напряжениях  $V$  генератора Штарка (табл. 2),  $\delta\Delta f$  – разница между наблюдаемым и вычисленным значением частоты компоненты. По экспериментальным значениям сдвигов штарковских компонент определены компоненты дипольного момента относительно главных осей инерции молекулы. Найденные значения  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ,  $\mu_c$  и стандартное отклонение подгонки методом наименьших квадратов  $\sigma_\mu$  приведены в табл. 3. Там же приведены вращательные постоянные  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и среднеквадратичное отклонение подгонки методом наименьших квадратов  $\sigma_{ABC}$ .

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полученных экспериментальных данных недостаточно для определения кривой заторможенного псевдовращения. Поэтому были привлечены методы квантовой химии: MP2, B3LYP и B3PW91 с базисными наборами 6-311++G( $d,p$ ), cc-pVXZ ( $X = D, T, Q$ ) и aug-cc-pVXZ ( $X = D, T$ ), реализованными в пакете программ Firefly [4].

Потенциальные функции псевдовращения и параметры молекулы в возбужденных состояниях определялись следующим образом. На начальном этапе проводилась геометрическая оптимизация 10 согнутых конформеров молекулы. У них во время оптимизации 4 атома кольца принудительно удерживались в одной плоскости. Каждому оптимизированному конформеру с энергией  $E$  ставился в соответствие угол псевдовращения  $\varphi$  по модели Кремера–Попла [3]. В координатах ( $E$ ,  $\varphi$ ) получалось 10 точек. Далее визуально выделялись точки минимумов и максимумов, и производилась их геометрическая оптимизация без каких-либо ограничений. Найденные таким обра-

Таблица 2. Результаты измерения эффекта Штарка

Переход	$V$ , МГц	$M$	$\Delta f_s$ , В	$\delta \Delta f$ , В	Переход	$V$ , МГц	$M$	$\Delta f_s$ , В	$\delta \Delta f$ , В
$\nu = 1$									
4 (0,4) $\leftarrow$ 3 (1,3)	600	0	-2.27	0.00	5 (2,4) $\leftarrow$ 5 (1,5)	600	2	-5.20	-0.04
	970	0	-5.90	-0.01		250	3	-1.86	0.03
	600	1	-3.98	-0.06		280	3	-2.35	0.02
	460	2	-5.19	-0.01		300	3	-2.67	0.05
	520	2	-6.54	0.08		400	3	-4.82	-0.02
5 (2,4) $\leftarrow$ 5 (1,5)	320	3	-4.87	-0.05	250	4	-3.13	0.13	
	250	2	-0.92	0.00	300	4	-4.65	0.02	
	280	2	-1.11	0.03	250	5	-5.10	-0.10	
	300	2	-1.21	0.10	280	5	-6.28	-0.03	
	400	2	-2.20	0.12	300	5	-7.22	-0.07	
500	2	-3.51	0.09						
$\nu = 2$									
3 (1,2) $\leftarrow$ 2 (1,1)	280	1	-1.26	0.04	4 (0,4) $\leftarrow$ 3 (1,3)	440	2	-3.95	0.04
	450	1	-3.29	-0.01		480	2	-4.63	0.13
	550	1	-4.88	-0.01		570	2	-6.83	-0.11
	130	2	-1.56	0.02		240	3	-2.24	-0.02
	180	2	-2.90	0.09		280	3	-3.08	-0.05
4 (0,4) $\leftarrow$ 3 (1,3)	570	0	-1.89	0.03	5 (2,4) $\leftarrow$ 5 (1,5)	320	3	-3.95	0.02
	600	0	-2.15	-0.01		390	2	-1.88	-0.07
	660	0	-2.61	-0.02		500	2	-2.92	0.05
	820	0	-4.09	-0.08		600	2	-4.13	0.13
	440	1	-1.85	0.00		390	3	-3.75	-0.07
	500	1	-2.38	0.03		440	3	-4.65	0.03
	570	1	-3.16	-0.03		500	3	-5.98	0.04
	660	1	-4.24	-0.02		390	4	-6.25	0.03
	380	2	-2.89	0.08		315	5	-6.42	-0.13
$\nu = 3$									
3 (1,2) $\leftarrow$ 2 (1,1)	350	1	-1.58	0.06	4 (0,4) $\leftarrow$ 3 (1,3)	900	0	-5.43	0.00
	450	1	-2.60	0.01		440	1	-4.02	0.15
	230	2	-4.10	-0.08		520	1	-5.87	-0.09
3 (0,3) $\leftarrow$ 2 (0,2)	370	1	3.25	0.13	5 (2,4) $\leftarrow$ 5 (1,5)	300	2	-3.49	-0.04
	420	1	4.10	0.04		440	2	-7.27	0.04
	220	2	4.55	-0.10		240	3	-4.83	0.00
	250	2	5.98	-0.06		260	3	-5.58	0.07
4 (0,4) $\leftarrow$ 3 (1,3)	700	0	-3.31	0.03	150	5	-5.28	-0.11	
	760	0	-3.94	-0.03					

зом минимумы и переходные состояния добавлялись к десяти согнутым конформерам. Затем производилась интерполяция всех полученных точек кривой

$$V(\varphi) = c_0 + \sum_{k=1}^6 c_k \cos(k\varphi) + \sum_{k=1}^6 s_k \sin(k\varphi). \quad (1)$$

Гамильтониан, описывающий псевдовращение, имеет вид:

$$H = -F_0 \frac{d^2}{d\varphi^2} + V(\varphi), \quad (2)$$

где  $F_0 = 1.80 \text{ см}^{-1}$  [5] – псевдовращательная постоянная, а  $V(\varphi)$  описывается (1). Матричные эле-

**Таблица 3.** Экспериментальные вращательные постоянные и компоненты дипольного момента 2MeTHF в состояниях  $\nu = 0-3$  заторможенного псевдовращения

Параметр	$\nu = 0$	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 3$
$A$ , МГц	6583.1478(46)	6542.9250(50)	6509.0553(65)	6591.4300(60)
$B$ , МГц	3174.3122(51)	3183.5223(53)	3191.7919(61)	3170.3495(66)
$C$ , МГц	2376.3120(61)	2386.9533(62)	2396.8391(74)	2367.0839(79)
$\sigma_{ABC}$ , МГц	0.082	0.081	0.096	0.105
$\mu_a$ , D	0.558(2) [1]	0.548(12)	0.5106(81)	0.413(33)
$\mu_b$ , D	1.446(3) [1]	1.4106(72)	1.4394(51)	1.3404(54)
$\mu_c$ , D	0.286(6) [1]	0.30663(60)	0.27706(49)	0.5081(16)
$\sigma_\mu$ , D	0.075	0.068	0.066	0.081

[1].

менты гамильтониана в представлении свободно-го волчка с волновыми функциями  $\Psi = e^{im\phi}/\sqrt{2\pi}$  ( $m, m' = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 50$ ):

$$H_{m',m} = (c_0 + F_0 m^2) \delta_{m',m} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^6 c_n \delta_{n,|m'-m|} + \frac{i}{2} \sum_{n=1}^6 s_n (\delta_{n,m-m'} - \delta_{n,m'-m}), \quad (3)$$

где  $\delta$  – символ Кронекера. Собственные значения и собственные волновые функций гамильтониана

на (2) находились путем диагонализации (3). Используя найденные волновые функции, можно для каждого возбужденного состояния определить средние значения параметров молекулы. В нашем случае это вращательные постоянные и компоненты дипольного момента. Сравнивая их с соответствующими экспериментальными значениями, можно подобрать квантово-химический метод, дающий наиболее близкие к эксперименту результаты.

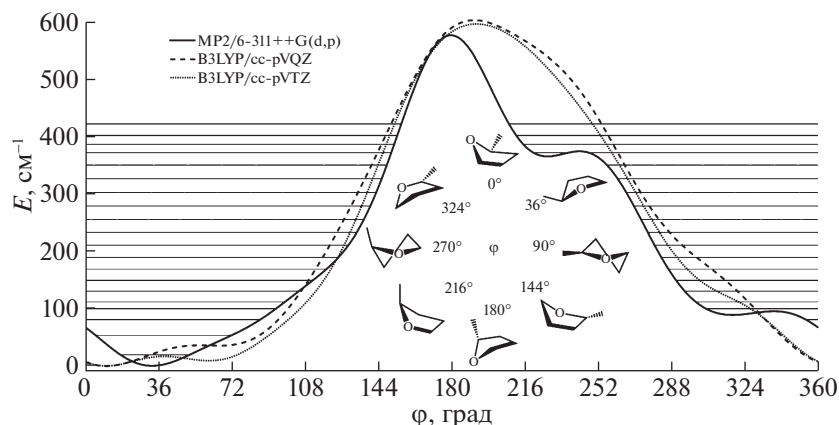
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 4 приведены результаты сравнения квантово-химических и экспериментальных данных. Базисные наборы записаны в сокращенном виде: 6-311 = 6-311++G(d,p), (aug-)cc-pVXZ = (a)VXZ (X = D, T, Q). Показан угол  $\phi_{\min}$ , соответствующий глобальному минимуму на потенциальной кривой. Экспериментальное значение  $\phi_{\min} = 27.5^\circ$  [2].  $\Sigma_{ABC}$  и  $\Sigma_\mu$  – это суммарное относительное отклонение теоретических от экспериментальных значений соответственно для вращательных постоянных и для компонент дипольного момента. Относительное отклонение считается как  $(|\text{obs} - \text{calc}|/\text{obs}) \times 100\%$ . Здесь obs – экспериментальное, calc – теоретическое значение величины. Суммируя все отклонения по всем вращательным постоянным или по всем компонентам дипольного момента для  $\nu = 0-3$ , получаем  $\Sigma_{ABC}$  и  $\Sigma_\mu$ . Если сложить две последние величины, получим общее отклонение  $\Sigma$ . Чем меньше  $\Sigma$ , тем меньше разница между экспериментом и теорией.

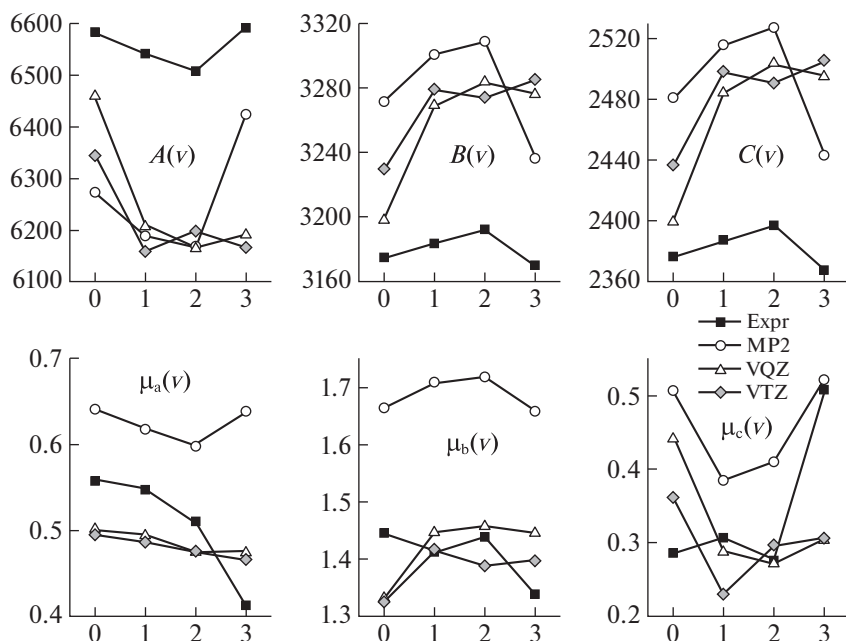
Как следует из табл. 4, наиболее близкие к эксперименту значения вращательных постоянных получаются при расчете методами V3LYP и V3PW91 с базисным набором Даннинга aug-cc-pVDZ. Дипольные моменты и общее описание лучше всего дают V3LYP/cc-pVTZ и V3LYP/cc-pVQZ. Величины  $\Sigma_\mu$  и  $\Sigma$  для них наименьшие среди всех рассмотренных методов. Потенциальные

**Таблица 4.** Результаты сравнения квантово-химических и экспериментальных данных

Метод	$\phi_{\min}$	$\Sigma_{ABC}$ , %	$\Sigma_\mu$ , %	$\Sigma$ , %
MP2/6-311	32.6°	48.94	332.16	381.09
MP2/VDZ	84.8°	92.74	268.48	361.21
MP2/VTZ	21.0°	65.37	228.26	293.64
MP2/VQZ	8.9°	49.81	302.53	352.34
MP2/aVDZ	73.2°	86.27	318.68	404.95
MP2/aVTZ	4.4°	50.42	314.34	364.76
V3PW91/6-311	10.1°	50.8	221.56	272.36
V3PW91/VDZ	84.1°	80.62	233.31	313.93
V3PW91/VTZ	8.8°	52.92	188.42	241.34
V3PW91/VQZ	7.9°	47.17	170.31	217.49
V3PW91/aVDZ	7.2°	40.62	195.57	236.19
V3PW91/aVTZ	7.8°	46.04	191.17	237.21
V3LYP/6-311	9.7°	41.21	222.7	263.91
V3LYP/VDZ	85.0°	73.51	211.65	285.16
V3LYP/VTZ	9.8°	48.69	156.6	205.3
V3LYP/VQZ	7.9°	43	164.04	207.04
V3LYP/aVDZ	6.5°	34.29	185.73	220.02
V3LYP/aVTZ	8.1°	42.05	168.3	210.35



**Рис. 1.** Потенциальные кривые заторможенного псевдворращения и восемь конформаций 2MeTHF при различных углах  $\varphi$ . Для кривой MP2/6-311++G( $d,p$ ) показаны первые 20 возбужденных уровней псевдворращения.



**Рис. 2.** Зависимости вращательных постоянных (МГц) и компонент дипольного момента (Дебай) от номера псевдотвращательного уровня; Expr – эксперимент; MP2 – MP2/6-311++G( $d,p$ ); VXZ – B3LYP/cc-pVXZ ( $X = D, T$ ).

кривые изображены на рис. 1. Кроме них также показаны результаты расчетов MP2/6-311++G( $d,p$ ). Данный метод использовался авторами работы [2] поскольку он хорошо воспроизводит экспериментальные вращательные постоянные ряда гетероциклов. Для экономии места результаты других методов не показаны.

Из рис. 2 видно, что B3LYP/cc-pVTZ и B3LYP/cc-pVQZ дают довольно близкие к эксперименту значения компонент дипольного момента, но картину их поведения с ростом номера колебательного состояния воссоздают лишь частично. Про B3LYP/cc-pVQZ можно также сказать, что он

хорошо воспроизводит характер поведения вращательных постоянных. MP2/6-311++G( $d,p$ ) дает сильно отличающиеся от эксперимента абсолютные значения вращательных постоянных и компонент дипольного момента. Но при этом он достаточно хорошо воспроизводит картину изменений вращательных постоянных с ростом  $v$ . С компонентами дипольного момента дела у него обстоит несколько хуже.

Положение глобального минимума  $\varphi_{\min}$  для B3LYP/cc-pVTZ описывается величиной  $9.8^\circ$ , для B3LYP/cc-pVQZ –  $7.9^\circ$ , для MP2/6-311++G( $d,p$ ) –  $32.6^\circ$ . Экспериментальное значение  $27.5^\circ$ . Отме-

тим, среди всех использованных в статье методов, MP2/6-311++G(d,p) дает наиболее близкое к эксперименту значение  $\varphi_{\min}$ . Учитывая, что последний также хорошо воспроизводит и поведение вращательных постоянных, приходим к заключению: реальная потенциальная кривая в области низких энергий ( $<100-150 \text{ см}^{-1}$ ) ведет себя, вероятно, так же как и кривая MP2/6-311++G(d,p). Сказать, что происходит в области более высоких энергий, есть ли там локальный минимум с  $\varphi = 226.6^\circ$  ( $\nu = 16$ ) или кривая плавно спадает в диапазоне  $190^\circ-360^\circ$  невозможно на основании имеющихся данных.

Остальные 15 методов в целом дают результаты хуже, чем три обсуждаемых выше. Это может быть следствием применения одномерного приближения. Необходимым условием для псевдовращения служит наличие двух внеплоскостных колебаний, в которых участвуют атомы кольца [6]. В полярных координатах  $q$  и  $\varphi$  это будет радиальное колебание и заторможенное псевдовращение. Радиальное колебание возникает, когда меняется амплитуда сморщивания кольца  $q$ , а фазовый угол псевдовращения  $\varphi$  остается постоянным. В заторможенном псевдовращении меняется  $\varphi$ , а  $q$  постоянно. Именно это приближение используется в данной работе. В общем случае оба колебания связаны между собой. Рассматривать их раздельно можно, если барьер, тормозящий псевдовращение, намного меньше барьера планарности. Чем ближе эти барьеры, тем менее применимо

одномерное приближение. По расчетам MP2/сс-pVQZ барьер псевдовращения равен  $506 \text{ см}^{-1}$ , а энергия плоского конформера  $1617 \text{ см}^{-1}$ . То есть, разница всего в 3 раза. И еще одно. При расчете квантово-химических потенциальных кривых указанным выше способом, амплитуда сморщивания  $q$  плавно меняется при изменении фазового угла  $\varphi$ . Например для B3LYP/сс-pVQZ величина  $q$  меняется в диапазоне от 0.325 до 0.364 Å. Таким образом, для описания псевдовращения в 2MeTHF, возможно, более подходящим будет двумерное приближение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Файзуллин М.Г., Галеев Р.В., Мамлеев А.Х.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1.  
<https://doi.org/10.7868/S0044453717110061>
2. *Van V., Stahl W., Nguyen H.V.L.* // J. Mol. Struct. 2016. V. 1123. P. 24.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.078>
3. *Cremer D., Pople J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1354.  
<https://doi.org/10.1021/ja00839a011>
4. *Granovsky A.A.* Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
5. *Durig J.R., Kizer K.L., Karriker J.M.* // J. Raman Spectrosc. 1973. V. 1. P. 17.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250010103>
6. *Harris D.O., Engerholm G.G., Tolman C.A. et al.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 6. P. 2438.  
<https://doi.org/10.1063/1.1671400>