

01

Исследование конформационных равновесий в системе фторотан–фтористый метил методами инфракрасной криоспектроскопии и квантовой химии

© К.С. Рутковский, С.М. Меликова, В.С. Стасевич

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: k.rutkovsky@spbu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2024 г.

В окончательной редакции 24.07.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

Получены и проанализированы инфракрасные (ИК) спектры поглощения растворов смесей фторотана ($C_2HBrClF_3$) и фтористого метила (FCD_3) в сжиженном криптоне. Полоса валентного колебания CH фторотана испытывает заметный высокочастотный сдвиг и ошутимое уширение при образовании комплексов с фтористым метилом. В серии температурных экспериментов по изменению интегральных интенсивностей полос мономеров и комплексов оценена энтальпия образования комплексов. Расчеты *ab initio*, выполненные с использованием пакета GAUSSIAN 16, указывают на возможность образования нескольких конформеров, характеризующихся близкими спектроскопическими характеристиками и энергией образования. Результаты расчетов *ab initio* воспроизводят наблюдаемые в эксперименте эффекты.

Ключевые слова: инфракрасные спектры криорастворов, жидкий Kr , фторотан, фтористый метил, водородная связь, расчеты *ab initio*.

DOI: 10.61011/OS.2024.07.58894.6929-24

Введение

Группа CH отдельных молекул, обладая свойствами донора протона, при взаимодействиях с акцепторами может участвовать в образовании комплексов со слабой водородной связью (BC). В ряде случаев такие комплексы проявляют нетипичные спектроскопические и геометрические свойства: высокочастотный сдвиг полосы валентного колебания CH и сокращение связи CH . Характерна также выраженная нелинейность образующейся BC . К таким молекулам прежде всего относятся фтороформ (HCF_3) с отрицательной производной дипольного момента по растяжению связи CH [1–3] и хлороформ ($HCCl_3$) с положительной, но близкой к нулю первой производной [4,5]. Указанные выше необычные свойства исчезают при взаимодействиях с сильными акцепторами протона, например с триметил амином, происходит переход к BC с типичными спектроскопическими свойствами — низкочастотный сдвиг и увеличение интенсивности валентной полосы CH [6–8]. Есть основания полагать, что сходными свойствами может обладать и фторотан (Halothane, $C_2HBrClF_3$), являющийся эффективным ингаляционным анестетиком [9–13].

В настоящей работе по инфракрасным (ИК) спектрам поглощения криорастворов в криптоне и с помощью квантово-химических расчетов *ab initio* анализируются особенности образования комплексов с участием фторотана в качестве донора CH и мишени — фтористого метила (FCD_3), содержащего так называемый органический фтор со свойствами слабого акцептора протона.

Эксперименты проведены при значительных добавках фтористого метила, обеспечивающих заметные концентрации комплексов. Согласно результатам расчетов, в образовании комплексов могут участвовать четыре конформера с различной геометрией, но близкими энергетическими и спектроскопическими характеристиками.

1. Методика эксперимента и расчетов

Измерения проведены методом криоспектроскопии с использованием ИК фурье-спектрометра (Nicolet 6700). Основные параметры измерений: интервал $4000–1000\text{ cm}^{-1}$, разрешение 0.5 cm^{-1} , число сканов 64. Основное внимание уделялось областям валентных колебаний CH фторотана и фтористого метила как наиболее информативным для идентификации образования комплексов. Перекрытие этих полос устранялось за счет использования дейтерированной формы фтористого метила (FCD_3).

Использовался оригинальный оптический криостат, охлаждаемый дозированием жидкого азота в стакан, к которому через медный холодопровод прикреплен кювета длиной 1 см. Окна из BaF_2 уплотнены с помощью металлического индия. Температура с погрешностью 3°C оценивалась по давлению насыщенных паров над криораствором. Диапазон изменения температуры: $120–155\text{ K}$. В качестве растворителя для фторотана, фтористого метила и их смесей применен криптон (Kr). Концентрации составляющих раствора составляли $10^{17}–10^{18}\text{ molec/cm}^3$. Причем большинство измерений

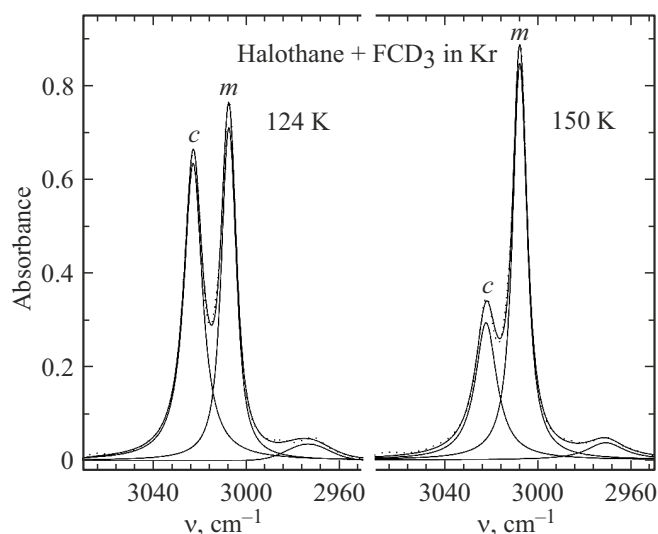


Рис. 1. Инфракрасный спектр смеси $C_2HBrClF_3$ с CD_3F в жидком Кг при 124 (слева) и 150 К (справа). Пунктир — измеренный спектр, сплошные линии — результат моделирования. Полоса при $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ отнесена к полосе высокого порядка CD_3F .

выполнено при многократном избытке фтористого метила.

Оценка энтальпии образования комплекса ΔH_T проведена по температурным измерениям интегральных интенсивностей полос поглощения, приписанных к мономерам и комплексу. При этом учитывалась поправка на температурное изменение плотности криптона, которая составляет $\sim 0.6\text{ kJ/mol}$ [14].

Расчеты выполнены с использованием программного пакета GAUSSIAN 16 Rev. A.03 [15]. Результаты получены в приближении второго порядка теории возмущений Мøller-Plesset (MP2) [16] с использованием валентно-расщепленного базисного набора Попла, включающими поляризационные и диффузные функции: 6-311++G(df,pd). Выбор метода и базисов проведен исходя из компромисса между воспроизводимостью обнаруженных спектроскопических эффектов и доступными компьютерными ресурсами.

Геометрия, энергия взаимодействия и частоты нормальных колебаний конформеров комплекса получены с учетом суперпозиционной ошибки базиса (BSSE) путем использования опции CP=2, имплементированной в пакет GAUSSIAN 16 [17,18].

2. Результаты измерений

На рис. 1 представлены спектры смеси в области валентного колебания СН фторотана с типичными температурными изменениями. С высокочастотной стороны полосы СН мономера фторотана регистрируется полоса, интенсивность которой уменьшается при повышении температуры. Ее можно приписать к полосе СН фто-

ротана в комплексе с фтористым метилом. Из серии температурных и концентрационных измерений следует, что интенсивность полосы валентного колебания $\nu_1(\text{CH})$ фторотана увеличивается при образовании комплексов. Отмечается также уширение этой полосы (с 7.6 до 9.5 cm^{-1} при $T \sim 120\text{ K}$) и сдвиг максимума в высокочастотную сторону на величину $\Delta\nu^{c-m} \sim +15\text{ cm}^{-1}$. Абсолютное значение сдвига слегка уменьшается при повышении температуры раствора в жидком криптоне. Полосы валентных колебаний CD фтористого метила испытывают небольшой высокочастотный сдвиг при образовании комплекса (они расположены в области $2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ и не показаны на рисунке).

По результатам температурных измерений интегральных интенсивностей фундаментальных полос мономеров и комплекса фторотана с фтористым метилом в жидком криптоне ($T \sim 120\text{--}155\text{ K}$) построены зависимости Вант-Гоффа $\ln K = -\Delta H_T/RT + \Delta S/R$, R — универсальная газовая постоянная, ΔS — изменение энтропии при образовании комплекса, K — отношение площади полосы фторотана в комплексе к произведению площадей полос мономеров (CD_3F и фторотана). Наклон прямой $\ln K(1/T)$ позволяет оценить энтальпию образования комплекса ΔH_T . На рис. 2 приведен пример такого графика. Величина, полученная из наклонов отдельных графиков, с учетом температурного изменения плотности жидкости составляет $(-6) - (-7)\text{ kJ/mol}$ в жидком криптоне. Усредненное по серии температурных измерений значение составляет $-6.5 \pm 0.5\text{ kJ/mol}$.

3. Результаты расчетов и обсуждение

Расчеты выполнены с использованием программного пакета GAUSSIAN 16 на уровне MP2/6-311++G(df,pd).

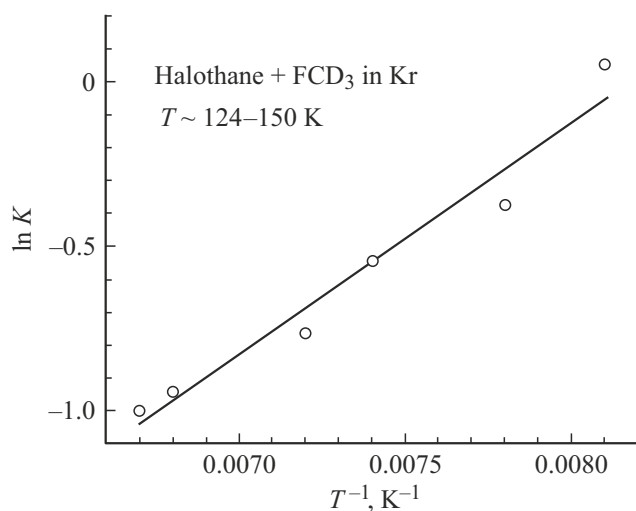


Рис. 2. Зависимость Ван Гоффа $\ln K = -\Delta H_T/RT + \Delta S/R$, R — универсальная газовая постоянная, ΔS — изменение энтропии при образовании комплекса, K — отношение площади полосы фторотана в комплексе к произведению площадей полос мономеров (CD_3F и фторотана).

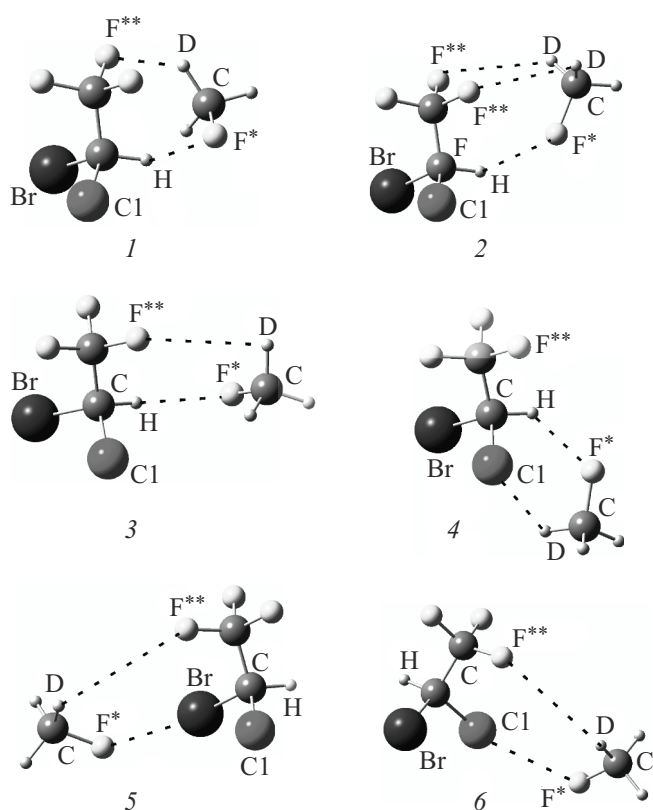


Рис. 3. Равновесная геометрия шести конформеров комплекса, найденная в расчетах MP2(FC)/6-311++G(df,pd), CP = 2.

Найдено несколько устойчивых структур димеров, некоторые важные параметры которых собраны в табл. 1, 2, а геометрия показана на рис. 3. Две наиболее слабые структуры (5, 6) можно отнести к димерам с так называемой галогенной связью Hal...FCD₃. Абсолютное значение энергии образования несколько выше 4.2 kJ/mol, а предсказываемый сдвиг частоты валентного колебания СН фторотана близок к нулю и составляет ~ -1 см⁻¹. В эксперименте эти структуры не проявляются. Представляют интерес конформеры, показанные на рис. 3 под номерами 1–4, с близкими значениями энергии образования (12.1–11.3 kJ/mol) и высокочастотного сдвига частоты валентного колебания СН фторотана (+18) – (+22) см⁻¹. Указанные структуры нелинейные, стабилизируются связями СН...F и дополнительно контактами D...Hal (Hal = F, Cl).

Расчетные значения энергии образования наиболее устойчивых структур не сильно отличаются от измеренного значения энтальпии образования комплекса. То есть можно предположить, что все эти конформеры дают сопоставимый вклад в формирование полосы СН комплекса и ее дополнительное уширение. Как известно, для слабых комплексов за счет увеличения момента инерции может наблюдаться некоторое сужение полосы СН, переходящее в уширение при увеличении прочности димеров [19]. Относительное содержание найденных структур можно найти из термодинамических

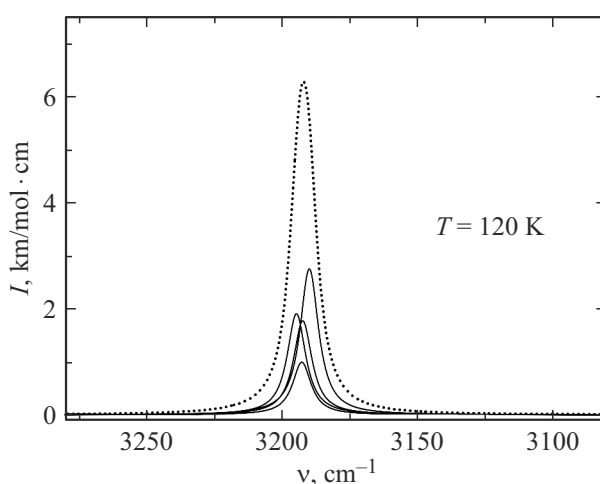


Рис. 4. Реконструкция полосы комплекса с учетом четырех конформеров комплекса. Сплошные линии — полосы четырех конформеров с рассчитанными относительными концентрациями и контурами Лоренца с $2\Gamma = 4$ см⁻¹. Пунктир — результат сложения, $2\Gamma = 9.6$ см⁻¹.

соображений, используя результаты расчетов в среде GAUSSIAN 16.

Относительные концентрации четырех конформеров рассчитывались по формуле:

$$P_i = \frac{\exp\left(\frac{\delta G_i}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^4 \exp\left(\frac{\delta G_i}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где δG_i — свободная энергия Гиббса i -го комплекса, отсчитанная от энергии комплекса с минимальной электронной энергией ($i = 1$): $\delta G_i = \Delta G_i - \Delta G_1$.

$$\Delta G_i = \Delta E_i^{el} + \Delta H_i - \Delta ST, \quad i = 1 - 4,$$

где ΔE_i^{el} — электронная энергия связи, рассчитанная с учетом ошибки суперпозиции базисного набора [17,18]. При 120 К относительные концентрации четырех конформеров следующие: $P_1 = 0.25$, $P_2 = 0.27$, $P_3 = 0.13$, $P_4 = 0.35$.

Смоделированная при таком соотношении концентраций результирующая полоса комплекса изображена на рис. 4. Оказывается, что при рассчитанных относительных концентрациях и выбранной ширине лоренцевых контуров конформеров на полувысоте $2\Gamma = 4$ см⁻¹ полученная полоса близка к экспериментально наблюдаемой и имеет ширину $2\Gamma \sim 9.6$ см⁻¹. Несколько большее различие в положении полос конформеров предсказывается для области частот, соответствующих деформационному колебанию СН фторотана $\sim 1200 - 1300$ см⁻¹.

Следует отметить, что изменения концентраций в интервале температур эксперимента ($\sim 120 - 155$ К) невелики. Даже при максимальной температуре $T \sim 155$ К $P_1 = 0.23$, $P_2 = 0.25$, $P_3 = 0.13$, $P_4 = 0.39$.

Таблица 1. Рассчитанные (MP2/6–311++G(df,pd), CP = 2) геометрические параметры конформеров комплекса фторотан–фтористый метил

Конформер	ΔE^e , kJ/mol	R(CH...F*), Å	\angle (CH...F*), deg	R(CD...F*), Å	\angle (CD...F*), deg
1	–12.16	2.280	146.5	2.880	123.4
2	–12.05	2.291	149.1	3.137 3.138	103.5 108.5
3	–12.0.0	2.293	144.5	3.165	94.99
4	–11.34	2.298	139.0	R(CD...Cl) 3.668	\angle (CD...Cl) 103.9
5	–5.77	R(CBr...F*) 3.162	\angle (CBr...F*) 170.4	R(CD...F**) 4.659	\angle (CD...F**) 145.0
6	–4.22	R(CCl...F*) 3.220	\angle (CCl...F*) 162.9	R(CD...F**) 3.887	\angle (CD...F**) 152.8

Примечание: ΔE^e — энергия образования конформера комплекса, F* — атом фтора фтористого метила, F** — атом фтора фторотана.

Таблица 2. Измеренные и рассчитанные (MP2/6–311++G(df,pd)) спектроскопические параметры отдельных полос (с, m, рис. 1) конформеров 1–6 (рис. 3) комплекса CD₃F...HC₂BrClF₃

Отнесение	Эксперимент Раствор в жидком Kr, T ~ 124 K					Расчет MP2/6–311++G(df,pd), CP = 2				
	ν^m	ν^c	$\Delta\nu^{c-m}$	$2\Gamma^m$	$2\Gamma^c$	ω^m	A ^m	ω^c	A ^c	$\Delta\omega^{c-m}$
C ₂ HBrClF ₃	3007.5	3022.8	+15.3	7.6	9.5	3172.9	0.61			
1								3192.6	22.7	19.6
2								3194.9	22.6	+21.9
3								3192.8	24.9	+19.9
4								3190.1	24.3	+17.2
5								3171.7	3.45	–1.2
6								3171.8	3.55	–1.1
FCD ₃	2084.7	2086.7	+2.0	6.8	4	2201.3	27.8			
1								2206.9	23.7	+5.6
2								2207.4	26.1	+6.1
3								2206.9	24.7	+5.6
4								2205.7	22.8	+4.4
5								2203.4	26.6	+2.1
6								2202.6	25.5	+1.3

Примечание: $\nu^{m,c}$ ($\omega^{m,c}$) — волновое число (ω — гармоническое) колебательной полосы мономера в максимуме (в см^{–1}), $2\Gamma^{m,c}$ — ширина полосы на половине максимума (в см^{–1}), A — абсолютная интенсивность (в km/mol).

Анализ происхождения высокочастотного сдвига полосы валентного колебания СН у некоторых доноров при образовании комплексов с водородной связью рассматривался ранее в рамках симметризованной теории возмущений (SAPT) путем декомпозиции энергии взаимодействия донора с мишенью E_{int} на физические различимые компоненты [20]. Это электростатическая, индукционная, дисперсионная и обменная составляющие. Только последняя из них всегда имеет характер отталкивания и дает вклад в высокочастотный сдвиг полосы валентного колебания донора. Остальные вза-

имодействия на расстояниях, близких к равновесному положению, отвечают за больший или меньший низкочастотный сдвиг.

Сдвиг полосы оценивается из выражения, полученного в рамках теории возмущения:

$$\Delta\omega_1 \approx \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{int}}{\partial Q_1^2} - \frac{3\alpha_{111}}{\omega_1} \frac{\partial E_{int}}{\partial Q_1} + \dots, \quad (2)$$

где Q_1 — безразмерная нормальная координата для валентного колебания ν_1 (СН). Для фторотана кубическая постоянная $\alpha_{111} = -324 \text{ см}^{-1}$ получена при расчете с

опцией „anharmonic“ в среде GAUSSIAN 16, гармоническая частота $\omega_1 = 3173 \text{ cm}^{-1}$.

Из проведенных ранее оценок следует, что для доноров протона, образующих со слабыми акцепторами „синие“ водородные связи, расчет дает слабый высокочастотный сдвиг полосы $\Delta\omega_1$ валентного колебания СН уже на больших расстояниях, где энергия E_{int} есть практически электростатическая энергия [20]. То есть знаки и абсолютная величина первой и второй производных электростатической энергии таковы, что из формулы (2) получается положительная величина $\Delta\omega_1$. Разумную оценку электростатической энергии на больших расстояниях можно получить в рамках приближения точечных диполей. В общем случае результат зависит от взаимного расположения дипольных моментов донора и акцептора. Располагая коллинеарно (вдоль оси z) связи СН фторотана (А) и CF фтористого метила (В), что соответствует формированию линейной водородной связи, и пользуясь выражениями для энергии диполь-дипольного взаимодействия E_{dd} , ее первой и второй производных, можно оценить знак сдвига частоты:

$$E_{dd} = -\frac{2}{R^3} \mu_z(A)\mu_z(B), \quad (3)$$

$$\frac{\partial E_{dd}}{\partial Q_1} = -\frac{2}{R^3} \frac{\partial \mu_z(A)}{\partial Q_1} \mu_z(B), \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 E_{dd}}{\partial Q_1^2} = -\frac{2}{R^3} \frac{\partial^2 \mu_z(A)}{\partial Q_1^2} \mu_z(B). \quad (5)$$

Согласно расчету, дипольный момент фтористого метила $\mu_z(B) = 1.96 \text{ D}$. Проекция дипольного момента фторотана на направление связи СН $\mu_z(A) = 1.138 \text{ D}$. Проекция первой и второй производных дипольного момента фторотана на то же направление $\mu'_z(A) = 0.016 \text{ D}$, $\mu''_z(A) = -0.010 \text{ D}$. Если подставить эти значения в формулы (4), (5), то сдвиг частоты составляет небольшую положительную величину $\sim +2/R^3$.

Следует отметить, что значение оцененного таким образом сдвига, а в некоторых случаях и его знак зависят от взаимного расположения донора и акцептора. Как отмечено выше, выбрана ориентация, соответствующая началу формирования линейной ВС СН...FC.

Из результатов сравнения с полученными ранее аналогичным образом оценками для фтороформа, хлороформа и пропина [4,20] можно высказать предположение, что формированию комплексов с синей ВС благоприятствует нестандартный характер зависимости функции дипольного момента от нормальной координаты, соответствующей растяжению связи СН донора. Так, у фтороформа с двумя, первой и второй, отрицательными производными дипольного момента высокочастотный сдвиг полосы СН при образовании комплексов с фтористым метилом максимален. Хлороформ, с положительной первой и отрицательной второй производной, обнаруживает меньший высокочастотный сдвиг. Аналогичный характер имеют как функция дипольного

момента, так и сдвиг полосы СН фторотана. Наконец, пропин (CH_3CCH) имеет стандартную, нарастающую, функцию дипольного момента с небольшими, но положительными производными. При этом предсказывается низкочастотный сдвиг полосы СН для всех типов акцепторов, постоянно нарастающий при сближении до равновесного расстояния.

Заключение

Из характера изменений в ИК спектре поглощения в жидком криптоне следует, что фторотан с фтористым метилом по аналогии с хлороформом (также имеющим малую положительную производную дипольного момента по нормальной координате валентного колебания СН) образует комплексы со слабой ВС, характеризующейся умеренным высокочастотным сдвигом и увеличением абсолютной интенсивности этого колебания. При взаимодействиях с фторотаном даже в случае образования слабых комплексов отмечается уширение полосы валентного колебания СН донора, которое можно связать с образованием четырех конформеров комплекса, имеющих сходные спектроскопические и энергетические параметры. Кроме указанных четырех конформеров расчет предсказывает возможность образования двух очень слабых димеров с галогенной связью, не наблюдаемых экспериментально.

Благодарности

Измерения и расчеты выполнялись с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ): „Геомодель“ и РЦВЦ (<http://cc.spbu.ru>).

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, грант ID 115596492.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll. Chem. Phys. Lett., **352**, 301 (2002). DOI: 10.1016/S0009-2614(01)01465-8
- [2] S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, P. Rodziewicz, A. Koll. J. Mol. Struct., **705**, 49 (2004). DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.05.022
- [3] R.E. Asfin, S.M. Melikova, K.S. Rutkowski. Spectrochim. Acta A, **203**, 185 (2018). DOI: 10.1016/j.saa.2018.05.105.
- [4] K.S. Rutkowski, P. Rodziewicz, S.M. Melikova, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken, A. Koll. Chem. Phys., **313**, 225 (2005). DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.01.011

- [5] С.М. Меликова, К.С. Рутковский. *Опт. и спектр.*, **120**, 253 (2016). DOI: 10.7868/S0030403416020173 [S.M. Melikova, K.S. Rutkowski. *Opt. Spectrosc.*, **120**, 242 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X1602017X].
- [6] K.S. Rutkowski, A. Karpfen, S.M. Melikova, P. Rodziewicz. *Pol. J. Chem.*, **83**, 965 (2009).
- [7] K.S. Rutkowski, A. Karpfen, S.M. Melikova, W.A. Herrebout, A. Koll, P. Wolschann, B.J. van der Veken. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1551 (2009). DOI: 10.1039/b815554b
- [8] K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, M. Rospenk, A. Koll. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14223 (2011). DOI: 10.1039/c1cp20727j
- [9] S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, K. Orzechowski, M. Rospenk. *J. Mol. Struct.*, **1243**, 130766 (2021). DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130766
- [10] S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, M. Rospenk. *J. Mol. Struct.*, **1160**, 434 (2018). DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.02.006
- [11] B. Michielsen, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken. *ChemPhysChem*, **8**, 1188 (2007). DOI: 10.1002/cphc.200700126
- [12] K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, R.E. Asfin, B. Czarnik-Matusewicz, M. Rospenk. *J. Mol. Struct.*, **1072**, 32 (2014). DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.12.014
- [13] B. Michielsen, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken. *ChemPhysChem*, **9** (12), 1693 (2008). DOI: 10.1002/cphc.200800263
- [14] B.J. van der Veken. *J. Phys. Chem. A*, **100** (44), 17436 (1996). DOI: 10.1021/jp9617478
- [15] 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.
- [16] C. Møller, M.S. Plesset. *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934). DOI: 10.1103/PhysRev.46.618
- [17] S.F. Boys, F. Bernardy. *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970). DOI: 10.1080/00268977000101561
- [18] S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg. *J. Chem. Phys.*, **105** (24), 11024 (1996). DOI: 10.1063/1.472902
- [19] *Molecular Cryospectroscopy. Advances in spectroscopy*. Ed. by R.J.H. Clark, R.E. Hester (John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1995), V. 23, P. 136–144.
- [20] P. Rodziewicz, K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, A. Koll. *ChemPhysChem*, **6**, 1282 (2005). DOI: 10.1002/cphc.200500047