

## КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.634

### ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОНОХЛОРАЦЕТАЛЬДЕГИДА В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

© 2000 г. В. А. Батаев, И. А. Годунов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Рассмотрена применимость квантово-химических приближений различного уровня (RHF, MP2, CASSCF, CISD) для описания необычной для молекул с замещенными метильными волчками формы потенциальной кривой внутреннего вращения (имеющей, по существу, две потенциальные ямы) в молекуле монохлорацетальдегида  $\text{CClH}_2\text{CHO}$  в основном электронном состоянии. Установлено, что все использованные квантово-химические методы, различающиеся как способом учета электронной корреляции, так и степенью полноты базиса АО (в том числе и использующие приближение эффективного основного потенциала) корректно описывают сложную форму потенциала внутреннего вращения в области, соответствующей *транс*-конформеру. Обнаружена существенная связь торсионного движения со скелетными колебаниями молекулы. Получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Настоящая работа является частью наших систематических исследований строения конформационно нежестких молекул в основных и возбужденных электронных состояниях [1–3]. Недавно мы получили электронно-колебательный спектр молекулы  $\text{CClH}_2\text{CHO}$ , а также начали неэмпирические квантово-химические расчеты молекул  $\text{CR}^n\text{R}^m\text{CHO}$  ( $\text{R}, \text{R}^n, \text{R}^m = \text{H}, \text{Cl}$ ) в основных и низших возбужденных триплетных состояниях [4]. В данной работе рассмотрена применимость ряда неэмпирических методов для описания тонких конформационных эффектов, экспериментально наблюдаемых для молекулы монохлорацетальдегида  $\text{CClH}_2\text{CHO}$  в основном электронном состоянии.

Ранее [5–7] для этого соединения отмечались сложность конформационных равновесий и их существенное различие в конденсированной фазе или растворах и в газовой фазе. Как было установлено методами микроволновой спектроскопии, в газовой фазе существуют только *цис*- и *транс*-конформеры (по отношению к двугранному углу  $\text{ClCCO}$ ) [8]. Анализ этих данных [8, 9] и электронографическое исследование [10] установили необычную для молекул с замещенными метильными волчками форму потенциала внутреннего вращения: плоский и широкий минимум в окрестности основного (~94%) *транс*-конформера с небольшим “горбиком” при  $180^\circ$ , высота которого составляет ~60% от энергии нулевого уровня, а положения минимумов (*гош*-конформаций) отвечают отклонению двугранного угла  $\text{ClCCO}$  от  $180^\circ$  на  $\sim 17^\circ$ .

Расчеты методом Хартри–Фока в базисах 3-21G\* и 6-31G\*, а также с использованием теории возмущений Меллера–Плессета второго по-

рядка в базисе 3-21G\* позволили авторам [11] воспроизвести качественно описанную форму потенциала.

#### МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для анализа устойчивости оценок параметров потенциала мы выбрали ограниченный вариант метода Хартри–Фока (RHF), теорию возмущений Меллера–Плессета второго порядка на его основе (MP2), а также метод конфигурационного взаимодействия с учетом одно- и двукратно возбужденных конфигураций (CISD). Расчеты проводились также многоконfigurационным методом  $\text{CCP}$  (MCSCF) в варианте CASSCF, в активное пространство которого были включены орбитали, близкие к граничным и локализованные в основном на карбонильном фрагменте:  $\sigma_{\text{CO}}, \pi_{\text{CO}}, n_{\text{O}}, \pi_{\text{CO}}^*, \sigma_{\text{CO}}^*$ . Выбор методов обусловлен возможностью корректного сравнения полученных результатов с планируемыми расчетами электронно-возбужденных состояний этой молекулы. Расчеты выполнялись с помощью программного пакета GAMESS [12] в базисах АО от 6-31G\*\* до 6-311++G\*\*, дополненного *f*-функциями на тяжелых атомах; применялось также приближение псевдопотенциала Стивенса–Баша–Краусса (SBK) [13] для того, чтобы оценить применимость этого сравнительно простого подхода к задаче о торсионном движении.

#### ТОРСИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Найденные оценки параметров потенциала внутреннего вращения (величины разности энер-

**Таблица 1.** Характеристики критических точек на потенциальной кривой внутреннего вращения монохлорацетальдегида

Метод	Энергии, см <sup>-1</sup>			φ, град.		Метод	Энергии, см <sup>-1</sup>			φ, град.	
	ΔE	TS	h	TS	гош		ΔE	TS	h	TS	гош
RHF/3-21G* [11]	157	903	86	—	142.0	MP2/6-31++G**	451	—	26	—	152.4
RHF/6-31G* [11]	509	694	12	—	155.0	RHF/6-311++G**	608	—	37	—	159.7
MP2/6-31G* [11]	272	767	0	—	180.0	MP2/6-311++G**	409	—	78	—	143.7
RHF/6-31G**	499	718	12	59.7	156.7	RHF/6-311++G** (f)	583	—	31	—	151.1
MP2/6-31G**	255	760	13	61.2	156.1	MP2/6-311++G** (f)	363	—	53	—	147.4
CASSCF/6-31G**	505	—	56	—	145.4	RHF/SBK (p, d)	583	—	32	—	151.1
CISD/6-31G**	351	—	13	—	156.6	MP2/SBK (p, d)	319	—	61	—	145.2
RHF/6-31++G**	670	643	16	57.6	155.5	CISD/SBK (p, d)	414	—	54	—	146.4

Обозначения см. рисунок.

**Таблица 2.** Параметры потенциала  $V(\varphi)$  внутреннего вращения (см<sup>-1</sup>)

Метод	$-V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$-V_5$	$-V_6$
RHF/6-31G**	981.4	550.4	509.5	59.5	14.9	14.9
MP2/6-31G**	707.1	542.0	479.7	70.7	14.5	19.2
RHF/SBK (p, d)	1092.1	527.9	556.6	58.7	15.6	17.2
RHF/6-311++G** (f)	1076.5	488.1	539.5	63.3	16.0	16.7
CASSCF/6-31G**	911.2	370.5	470.5	45.4	8.3	13.5

гий конформеров и потенциальных барьеров) хорошо согласуются с описанными выше предположениями о его форме (см. табл. 1). Исключение составляют данные [11] об отсутствии "горбика" при расчете методом MP2/6-31G\*.

Высота "горбика" в зависимости от метода расчета колеблется от 12 до 78 см<sup>-1</sup> (при малой величине барьера такой разброс значений следует считать незначительным). Учет электронной корреляции по теории возмущений Меллера-

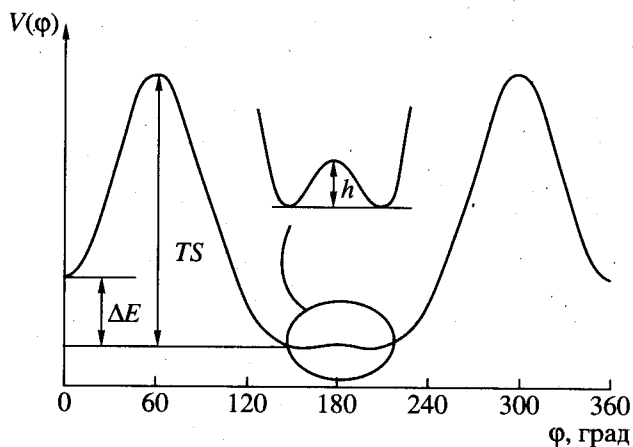
Плессета или с помощью метода CASSCF для одного и того же базиса АО увеличивает высоту и ширину "горбика". Расширение стандартного базисного набора 6-31G\*\* приводит к тому же эффекту. Базис SBK с эффективным остоным потенциалом [13] близок по качеству к базису 6-311++G\*\* (f).

Весьма чувствительна к выбору метода расчета оказалась разность энергий *цис*- и *гош*-конформаций ΔE (от 255 до 670 см<sup>-1</sup>). При одинаковых базисах АО и теория возмущений, и метод конфигурационного взаимодействия заметно понижают значение ΔE.

Более детально форма торсионного потенциала была исследована с помощью следующих методов: RHF/6-31G\*\*, MP2/6-31G\*\*, RHF/SBK(p, d), RHF/6-311++G\*\* (f) и CASSCF/6-31G\*\*. В качестве торсионной координаты выбирался двугранный угол C1CCO с шагом изменения 15 град, все остальные геометрические параметры молекулы оптимизировались. Полученный потенциал приближался функцией вида

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N V_k (1 - \cos k\varphi), \quad (1)$$

коэффициенты  $V_k$  которой даны в табл. 2. Интересно отметить (см. табл. 2), что наиболее чувствительным к методу расчета оказывается коэффи-



Потенциальная функция внутреннего вращения молекулы монохлорацетальдегида в основном электронном состоянии (MP2/6-31G\*\*).

Таблица 3. Геометрические параметры *гош*-конформации

Параметр	Эксперимент		6-31G**				6-311++G**(f)		SBK (p, d)		
	ЭД	МВС	RHF	MP2	CASSCF	CISD	RHF	MP2	RHF	MP2	CISD
r(C=O)	1.206(3)	1.206(18)	1.184	1.220	1.221	1.201	1.178	1.208	1.197	1.234	1.215
r(C-C)	1.521(5)	1.524(15)	1.515	1.516	1.510	1.513	1.514	1.514	1.529	1.535	1.532
r(C-H <sub>a</sub> )	1.093(12)	1.105*	1.093	1.103	1.088	1.096	1.094	1.087	1.109	1.121	1.115
r(C-Cl)	1.782(4)	1.784(15)	1.783	1.776	1.786	1.755	1.784	1.767	1.782	1.781	1.779
r(C-H <sub>1</sub> )	1.093(12)	1.093*	1.078	1.086	1.078	1.081	1.078	1.091	1.091	1.102	1.096
r(C-H <sub>2</sub> )	1.093(12)	1.093*	1.082	1.089	1.081	1.084	1.082	1.095	1.094	1.106	1.100
∠CCO	123.3(6)	122.0*	121.4	121.7	121.4	121.6	122.0	122.5	121.8	122.4	122.2
∠CCH	112.4(38)	116.0*	116.3	115.8	117.0	116.1	116.0	115.4	116.1	115.6	115.8
∠CCCl	110.4(3)	109.21(38)	111.6	111.4	111.0	111.5	111.1	110.4	111.1	110.8	110.9
∠CCH <sub>1</sub>	110.3(15)	110.3*	109.9	109.4	110.1	109.5	110.2	109.6	109.8	109.4	109.5
∠CCH <sub>2</sub>	110.3(15)	110.3*	109.4	109.1	110.1	109.1	109.2	108.5	108.9	108.6	108.7
∠CH <sub>a</sub> (вых.)	0*	0*	1.3	1.4	1.5	1.3	1.3	1.4	1.4	1.3	1.8
∠H <sub>1</sub> CH <sub>2</sub>	109.5*	109.5*	109.4	109.1	109.7	109.1	109.8	109.7	109.7	109.7	109.7
∠ClCCO	180*	180*	156.7	156.1	145.4	156.6	151.1	147.4	151.1	145.2	146.4

Примечание. ЭД – данные электронной дифракции [10], МВС – геометрические параметры получены [11] с использованием данных микроволновой спектроскопии [8]. Звездочкой отмечены принятые значения геометрических параметров. Межъядерные расстояния даны в Å, а углы – в градусах.

Таблица 4. Геометрические параметры *цис*-конформера

Параметр	МВС	6-31G**				6-311++G**(f)		SBK (p, d)		
		RHF	MP2	CASSCF	CISD	RHF	MP2	RHF	MP2	CISD
r(C=O)	1.203*	1.181	1.217	1.217	1.198	1.174	1.205	1.193	1.231	1.212
r(C-C)	1.510(15)	1.511	1.513	1.509	1.510	1.510	1.512	1.526	1.534	1.530
r(C-H <sub>a</sub> )	1.105*	1.097	1.106	1.092	1.099	1.099	1.112	1.113	1.124	1.118
r(C-Cl)	1.767(13)	1.768	1.763	1.772	1.761	1.769	1.753	1.768	1.766	1.765
r(C-H <sub>1,2</sub> )	1.093*	1.083	1.091	1.082	1.085	1.083	1.095	1.095	1.107	1.101
∠CCO	126.0*	126.1	125.8	125.6	125.9	126.5	126.0	126.5	126.2	126.3
∠CCH <sub>a</sub>	113.0*	112.4	112.4	113.5	112.5	112.2	112.4	112.2	112.3	112.3
∠CCCl	113.42(24)	114.0	113.5	113.9	113.8	114.4	113.8	114.4	114.1	114.3
∠CCH <sub>1,2</sub>	109.7*	108.8	108.5	109.2	108.5	108.5	107.8	108.2	107.7	107.9
∠H <sub>1</sub> CH <sub>2</sub>	107.5*	107.9	107.6	108.0	107.7	108.0	107.8	108.1	107.8	107.9

Примечания см. табл. 3.

циент  $V_1$  ряда (1), связанный прежде всего, с величиной разности энергий конформеров. На рисунке приведена потенциальная функция внутреннего вращения, полученная методом MP2/6-31G\*\*.

Геометрические параметры *гош*- и *цис*-конформаций молекулы монохлорацетальдегида (табл. 3, 4) достаточно хорошо согласуются с экспериментальными оценками [8, 11]. Однако следует учитывать, что обработка экспериментальных данных в [11] проводилась в предположении  $C_s$ -симметричной (т.е. *транс*-) конформации, что не могло не повлиять на оценки остальных геометрических параметров. Как это обычно имеет место при расчетах молекул карбонильных соедине-

ний, длина CO-связи, полученная методом Хартри-Фока, несколько занижена по сравнению с экспериментальной, учет электронной корреляции увеличивает это значение. Различные наборы АО в рамках одного метода в целом дают весьма близкие результаты. Использование псевдопотенциала в различных приближениях (RHF, MP2 и CISD) приводит к вполне удовлетворительным значениям геометрических параметров.

В табл. 5 приведены рассчитанные и экспериментальные значения вращательных постоянных монохлорацетальдегида. Видно, что для *цис*-конформера рассчитанные и экспериментальные значения для *транс*-конформера находятся меж-

Таблица 5. Экспериментальные и рассчитанные значения вращательных постоянных (МГц) и их относительные отклонения ( $\Delta$ , %)

Метод	Конформация	A	B	C	$\Delta A$	$\Delta B$	$\Delta C$
RHF/6-31G**	<i>цис</i>	15568	3827	3131	2.5	-0.8	-0.2
	<i>гош</i>	33143	2712	2576	-1.4	0.7	1.1
	<i>транс</i>	35857	2680	2533	6.7	-0.5	-0.7
MP2/6-31G**	<i>цис</i>	15057	3854	3128	-0.9	-0.1	-0.3
	<i>гош</i>	32757	2687	2555	-2.5	-0.2	0.2
	<i>транс</i>	35608	2655	2509	5.9	-1.4	-1.6
CASSCF/6-31G**	<i>цис</i>	15139	3731	3115	-0.3	-0.7	-0.6
	<i>гош</i>	30357	2719	2599	-9.7	0.9	2.0
	<i>транс</i>	35764	2651	2506	6.4	-1.6	-1.7
CISD/6-31G**	<i>цис</i>	15352	38556	3141	1.1	-0.1	0.2
	<i>гош</i>	33138	2708	2573	-1.4	0.5	0.9
	<i>транс</i>	35888	2676	2529	6.8	-0.6	-0.8
RHF/SBK ( <i>p, d</i> )	<i>цис</i>	15440	3753	3078	1.6	-2.7	-1.9
	<i>гош</i>	31300	2705	2575	-6.9	0.4	1.0
	<i>транс</i>	35152	2656	2509	4.6	-1.4	-1.6
MP2/SBK ( <i>p, d</i> )	<i>цис</i>	14914	3740	3049	-1.8	-3.1	-2.8
	<i>гош</i>	29463	2683	2563	-12.3	-0.4	0.5
	<i>транс</i>	34748	2613	2469	3.4	-3.0	-3.2
CISD/SBK ( <i>p, d</i> )	<i>цис</i>	15181	3753	3068	-0.1	-2.7	-2.2
	<i>гош</i>	30010	2704	2580	-10.7	0.4	1.2
	<i>транс</i>	34998	2637	2491	4.1	-2.1	-2.3
RHF/6-311++G** ( <i>f</i> )	<i>цис</i>	15721	3798	3117	3.5	-1.6	-0.6
	<i>гош</i>	31789	2737	2605	-5.4	1.6	2.2
	<i>транс</i>	35783	2684	2536	6.5	-0.3	-0.5
MP2/6-311++G** ( <i>f</i> )	<i>цис</i>	15284	3852	3137	0.6	-0.2	0.1
	<i>гош</i>	30497	2754	2625	-9.3	2.2	2.9
	<i>транс</i>	35469	2683	2534	5.5	-0.4	-0.6
Эксперимент [8]	<i>цис</i>	15189.9	3858.5	3135.55			
	<i>транс</i>	33609.44	2693.64	2549.46			

ду рассчитанными для *транс*- и *гош*-конформаций, что соответствует их усреднению по соответствующему колебательному состоянию.

Интересен вопрос об изменении геометрических параметров молекулы в процессе торсионного движения несимметричного волчка. Даже для молекулы ацетальдегида с симметричным волчком было установлено, что внутреннее вращение является многомерным процессом [14–16], связанным со скелетными колебаниями молекулы. В работе [17] была предложена трехмерная модель внутреннего вращения в ацетальдегиде, учитывающая кроме торсионного движения неплюское колебание карбонильного фрагмента и плоское деформационное ССО-колебание. Можно ожидать, что в случае асимметричного волчка  $\text{CSiH}_2$  эти эффекты будут более значительными. В процессе торсионного движения угол выхода  $\text{CH}$ -связи альдегидной группы из плоскости ССО и валентный

угол ССО меняются на ~5–6 град (MP2/6-31G\*\*), в то время как для ацетальдегида (RHF/6-311++G\*\*) и родственной молекулы с симметричным волчком фторала  $\text{CF}_3\text{CHO}$  (RHF/6-31G\*\*) эти изменения не превышают 2 град [18].

## ТОРСИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Для расчета спектра торсионных колебаний проводилось численное решение одномерного уравнения Шредингера [19] с гамильтонианом

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

где  $V(\varphi)$  – эффективный потенциал внутреннего вращения, представленный в форме (1), а  $F(\varphi) = h/8\pi^2 c I_{\text{пр}}$  – приведенная вращательная постоянная ( $I_{\text{пр}}$  – приведенный момент инерции). Функция

Таблица 6. Частоты торсионных переходов (см<sup>-1</sup>)

Метод	0 → 1	1 → 2	2 → 3	3 → 4	4 → 5	0 → 1	1 → 2	2 → 3	3 → 4	4 → 5
	<i>цис</i> -конформер					<i>транс</i> -конформер				
RHF/6-31G**	148	137	124	110	88	20	37	41	45	48
MP2/6-31G**	146	136	125	112	96	18	35	38	41	44
RHF/SBK ( <i>p, d</i> )	149	138	125	109	—	11*	38	37	44	47
CASSCF/6-31G**	131	119	105	86	—	4*	40	26	38	40
RHF/6-311++G**(f)	147	136	123	104	—	12*	37	37	43	47

\* Торсионное расщепление нулевого колебательного уровня.

Таблица 7. Рассчитанные и экспериментальные частоты (см<sup>-1</sup>) и формы колебаний для *транс*-конформера CСiH<sub>2</sub>CHO

№	Форма колебания	Опыт [6]	6-31G**		6-31++G**		6-311++G**	
			RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2
1	CH <sub>2</sub> (вал. асим.)	2962	3338	3252	3338	3247	3319	3198
		2947						
		2853						
2	CH <sub>2</sub> (вал. сим.)	2846	3259	3169	3258	3160	3238	3111
		2837						
		2821						
3	CH <sub>a</sub> (вал.)	2811	3181	3053	3188	3062	1349	2994
		2800						
		1761						
4	CO (вал.)	1751	2034	1790	2016	1763	2003	1765
		1744						
		1427						
5	CH <sub>2</sub> (ножн.)	1410	1582	1506	1578	1492	1578	1471
		1375						
		1252						
6	CHO (деф.)	1244	1537	1447	1532	1438	1526	1430
		1236						
		1208						
7	CH <sub>2</sub> (верн.)	1041	1404	1327	1405	1327	1397	1313
		1027						
		943						
8	CH <sub>2</sub> (крут.-деф.)	930	1313	1229	1312	1213	1306	1209
		812						
		800						
9	CC (вал.)	744	1128	1086	1128	1086	1122	1079
		736						
		736						
10	CHO (непл.)	470	1146	1065	1145	1059	1142	1053
		455						
		290						
11	CCl (вал.)*	275	877	853	876	849	879	853
		744						
		736						
12	CH <sub>2</sub> (маятн.)*	736	769	730	768	730	764	731
		470						
		455						
13	CCO (деф.)	290	494	468	495	468	496	469
		275						
		290						
14	CCCl (деф.)	275	305	285	306	288	309	297
		275						
		275						
15	CCiH <sub>2</sub> (торс.)	—	47	45	61	53	61	64

\* Колебания переотнесены по сравнению с работой [6] на основании расчета форм колебаний, проведенного в данной работе.

Таблица 8. Рассчитанные и экспериментальные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и формы колебаний для *цис*-конформера  $\text{CClH}_2\text{CHO}$ 

№	Форма колебания	Опыт [6]	6-31G**		6-31++G**		6-311++G**	
			RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2
1	$\text{CH}_2$ (вал. асим.)	2991 } 2983 }	3289	3211	3288	3202	3269	3152
2	$\text{CH}_2$ (вал. сим.)		3235	3148	3235	3139	3219	3093
3	$\text{CH}_a$ (вал.)		3126	3013	3128	3015	3089	2947
4	CO (вал.)		2052	1806	2034	1780	2022	1783
5	$\text{CH}_2$ (ножн.)		1581	1501	1575	1485	1572	1461
6	CHO (деф.)		1534	1442	1529	1431	1523	1420
7	$\text{CH}_2$ (верн.)		1454	1364	1455	1361	1448	1341
8	$\text{CH}_2$ (крут.-деф.)	1127 } 1117 }	1333	1245	1330	1222	1326	1216
9	CHO (непл.)		1148	1072	1147	1065	1144	1054
10	CC (вал.)		1031	988	1031	987	1022	977
11	CCl (вал.) <sup>a</sup>	775	681	801	679	796	678	794
12	$\text{CH}_2$ (мятн.)		771	719	769	712	763	700
13	CCO (деф.) <sup>a</sup>	640 } 630 } 624 }	836	656	833	651	830	652
14	CCCl (деф.)		235	222	230	217	229	216
15	CClH <sub>2</sub> (торс.)	146 <sup>b</sup>	162	159	158	148	162	150

<sup>a</sup> Колебания имеют более сложную форму (включающую изменение геометрических параметров CCl, CCO и CC).

<sup>b</sup> Данные получены при исследовании твердого образца при  $-180^\circ\text{C}$ .

$F(\varphi)$  определялась вдоль оптимизированного пути торсионного движения в виде

$$F(\varphi) = \sum_{k=0} F_k \cos k\varphi \quad (3)$$

по вычисленным в каждой точке геометрическим параметрам молекулы.

Рассчитанные частоты торсионных переходов приведены в табл. 6. Экспериментальное [6] значение торсионной частоты ( $146 \text{ см}^{-1}$ ) для твердого состояния монохлорацетальдегида очень близко к оценке, полученной для *цис*-конформера (а не *транс*!).

Интересно, что при изменении метода расчета торсионные частоты меняются мало; наибольшие отклонения связаны с методом CASSCF. Так, хотя разности энергий между конформерами, рассчитанные RHF и MP2 в базисе 6-31G\*\*, различаются в ~2 раза, частоты торсионных переходов для каждого из конформеров практически не зависят от метода расчета.

Как было отмечено выше, авторы работы [9] оценили высоту "горбика" в ~60% от энергии нулевого уровня. Наш анализ системы торсионных уровней дает следующие оценки: RHF/6-31G\*\* –

86%, MP2/6-31G\*\* – 95%, RHF/6-311++G\*\*(f) – 146%, RHF/SBK(p, d) – 150%, CASSCF/6-31G\*\* – 203%. Поэтому для методов, в которых высота "горбика" выше нулевого уровня, переходы, обозначенные в табл. 6 как 0 → 1, на самом деле отвечают торсионному расщеплению нулевого уровня.

Гармонические частоты колебаний молекулы монохлорацетальдегида для *цис*- и *гош*-конформации приведены в табл. 7 и 8 и в целом согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Как следовало ожидать, значения торсионной частоты для *цис*-конформера, полученные с помощью гамильтониана (2), близки и к экспериментальному и гармоническим. Однако для *транс*-конформера положимость потенциала в гармоническом приближении может приводить к некорректным оценкам.

Заметная связь торсионного движения со скелетными колебаниями молекулы, возможно, требует применения многомерных моделей. Однако, и одномерная модель вращения (с учетом изменения геометрии вдоль пути реакции) может давать относительно устойчивые оценки энергий торсионных переходов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В.И. Пупышеву за полезное обсуждение материалов статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 96-15-97469 и № 98-03-33233а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 269.
2. Батаев В.А., Пупышев В.И., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. В печати.
3. Bataev V.A., Pupyshov, V.I., Godunov I.A. // J. Mol. Struct. 1999. V. 481. P. 263.
4. Батаев В.А., Кудич А.В., Михайлов М.Н. и др. // Матер. Всерос. школы-конф. им. В.А. Фока по квантовой и вычислительной химии. Новгород, 14–19 декабря 1998 г. (<http://qcc.ioc.ac.ru/fock/proceedings/1/70/tesis-1.html>).
5. Beliani J, Williams R.L. // J. Chem. Soc. 1958. P. 3465.
6. Lucazeau G., Novak A. // J. Chim. Phys., Physicochim. Biol. 1970. V. 67. P. 1614.
7. Karabatsos G.J., Fenoglio D.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1124.
8. Ford R.G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 65. № 1. P. 354.
9. Mallow T.B., Jr., Carreira L.A. // Ibid. 1977. V. 66. № 9. P. 4246.
10. Dyngeseth S., Schei H., Hagen K. // J. Mol. Struct. 1983. V. 102. P. 45.
11. Durig J.R., Phan H.V., Little T.S., Van der Veken B.J. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1989. V. 202. P. 143.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
13. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
14. Ozkabak A.G., Goodman L. // Ibid. 1992. V. 96. P. 5958.
15. Goodman L., Leszczynski J., Kundu T. // Ibid. 1994. V. 100. P. 1274.
16. Niño A., Muñoz-Caro C., Moule D.C. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1519.
17. Niño A., Muñoz-Caro C., Moule D.C. // Ibid. 1995. V. 99. P. 8510.
18. Батаев В.А., Пупышев В.И., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 514.
19. Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1048.