

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ЦИКЛОПРОПАНКАРБАЛЬДЕГИДА В S_0 , T_1 и S_1 ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Растольцева Е. В., Батаев В. А., Годунов И. А.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии

В рамках исследования конформационного поведения молекулы циклопропанкарбальдегида (ЦПКА) в основном (S_0) электронном состоянии проведен систематический анализ влияния метода квантово-химического расчета и базиса АО на величину разности энергий конформеров и барьера внутреннего вращения. Были проведены расчеты методами RHF, B3LYP, MP2, MP4 и CASSCF в различных базисах Попла и Даннинга. Вычисленные значения разности энергий транс и цис- конформеров ($\Delta E(\text{транс-цис})$) в зависимости от выбора метода и базиса меняются от 346 до -3 см^{-1} (экспериментальное значение 60 см^{-1} [1]), а величина барьера цис→транс перехода меняется от 1817 см^{-1} до 2392 см^{-1} (экспериментальное значение 1500 см^{-1} [1]). Методами MP2/6-311++G** и B3LYP/6-311++G** были построены одномерные сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) ЦПКА по торсионной координате. На основании полученных сечений были определены энергии торсионных переходов, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Расчеты строения молекулы ЦПКА в возбужденных синглетном (S_1) и триплетном (T_1) состояниях показали, что на ППЭ молекулы в T_1 и S_1 состояниях имеется три пары эквивалентных минимумов. Всем минимумам соответствует конфигурация молекулы с пирамидальным карбонильным фрагментом (угол выхода связи СН из плоскости ССО $\sim 35^\circ$), что не согласуется с данным, полученными ранее методом электронно-колебательной спектроскопии [2]. Для молекулы ЦПКА в возбужденных синглетном (CASSCF/6-31G*) и триплетном (CASSCF/6-31G*, UHF/6-31G*) состояниях были рассчитаны двумерные сечения ППЭ по координатам, соответствующим инверсии неплоского карбонильного фрагмента и вращению циклопропанового кольца; на основании полученных результатов были определены энергии торсионно - инверсионных переходов. Полученные данные используются для повторного анализа $S_1 \leftarrow S_0$ и $T_1 \leftarrow S_0$ электронно – колебательных спектров ЦПКА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00090).

1. Durig J. R., Little T. S. // *CCSA* V.61. №3. P. 529-549. 1988.

2. Годунов И. А., Яковлев Н. Н. // *Журн. Структурной. Химии*. Т. 36. № 2. С. 269. 1995.