**Сложный характер внутреннего вращения в молекулах альдегидов, содержащих циклопропеновый фрагмент**

***Стёпин С.С.***

*Аспирант 2 г/о*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E–mail: sergey.chemistry@gmail.com*

Ранее [1, 2] было установлено, что в ароматических альдегидах (бензальдегид, фурфурол) в основном электронном состоянии внутреннее вращение сильно взаимосвязано с неплоским колебанием формильной (CHO) группы. Такая взаимосвязь имеет кинематическую природу, не связана с особенностями формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и может сильно сказываться на качестве оценок величины барьера внутреннего вращения при решении обратных одномерных задач на основе экспериментальных колебательных частот.

В докладе представлены результаты расчетов строения и частот низкочастотных колебаний молекул альдегидов, содержащих трехчленный цикл с двойной связью. Объектами исследования выбраны два изомера C4H4O - циклопроп-1-ен-1-карбальдегид (CP1CA) и циклопроп-2-ен-1-карбальдегид (CP2CA).



Методами MP2 и CCSD(T) исследовано конформационное поведение и геометрическое строение представленных родственных молекул, построены и изучены одно и двумерные сечения ППЭ вдоль координат внутреннего вращения и близкого ему по частоте неплоского колебания формильной (CHO) группы. Особо детально рассмотрена возможность кинематической взаимосвязи этих двух колебаний и сложность их форм. Такие исследования необходимы для моделирования ИК-спектров и получения точных теоретических оценок термодинамических функций, чувствительных к качеству описания низкочастотной области колебательных спектров.

Показано, что кинематическая взаимосвязь вращения формильной группы с ее другим низкочастотным колебанием той же симметрии зависит от относительного расположения CHO группы и цикла. Если атом углерода CHO группы лежит в плоскости цикла (молекула CP1CA), то такая взаимосвязь слабая. Если же атом углерода CHO группы выходит из плоскости цикла (молекула CP2CA), то такая взаимосвязь может быть существенной и зависит от рассматриваемого конформера. Полученные результаты указывают на необходимость более детального исследования формы колебаний в ангармонических моделях ограниченной размерности и возможных ошибках при решении одномерных обратных колебательных задач при экспериментальных исследованиях таких систем.

**Литература**

1. Godunov I. A.; Bataev V. A.; Abramenkov A. V.; Pupyshev V. I. The Barriers to Internal Rotation of Benzaldehyde and Bezoyl Fluoride: «Reconciliation» Between Theory and Experiment // Journal of Physical Chemistry, Part A. 2014. V. 118, p. 10159-10165.

2. Bataev V. A.; Pupyshev V. I.; Godunov I. A. Two-dimensional character of internal rotation of furfural and other five-member heterocyclic aromatic aldehydes // Spechtrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. V.161, p. 155-161.