

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Cheminės fizikos institutas

Viktorija Tumaš

RADIKALŲ ĮTAKOS SILACIKLOPENTANO ŽIEDO STRUKTŪRAI TYRIMAS VIRPESINĖS
SPEKTROSKOPIJOS METODAIS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Gyvybės ir cheminės fizikos
studijų programa

Studentas

Viktorija Tumaš

Leista ginti

Darbo vadovas

prof. dr. (HP) Valdas Šablinskas

Konsultantas

Instituto direktorius

Jogilė Mačytė

prof. dr. Darius Abramavičius

Vilnius 2024

TURINYS

Įvadas.....	3
1.1 Organinių molekulių darinių konformacijos	4
1.2 Penkianarių ciklinių ir heterociklinių molekulių darinių konformaciniai ypatumai	5
1.3 Konformacinė analizės eksperimentiniai metodai.....	7
1.4 Kvantinės mechanikos metodų taikymas konformacinėje analizėje	8
1.5.1 FTIR ATR spektroskopija.....	10
1.5.2 Ramano ir FT-Ramano spektroskopija.....	12
1.5.3 Matricinės izoliacijos FTIR spektroskopija.....	14
2. Eksperimentinė dalis.....	17
2.1 Spektrinių eksperimentų metodika	17
2.2 Teorinių skaičiavimų metodika	18
3. Teorinių skaičiavimų ir eksperimentinių tyrimų rezultatai	19
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	32
Literatūra	33
Summary.....	35

Įvadas

Daugumai molekulinį darinių yra būdinga konformacinė įvairovė. Konformacijos lemia darinių cheminį bei biocheminį aktyvumą [1]. Dėl to konformacinė analizė yra svarbi organinių molekulių cheminių ir fizinių savybių tyrimuose, siekiant išsiaiškinti kokie veiksniai turi įtakos molekulinį darinių konformacinei įvairovei. Ciklopentanas dėl skirtingos žiedo konfigūracijos gali turėti kelias stabilias konformacines būsenas. Stabiliausios žiedo konformacijos yra Voko (angl. *envelope*) ir Pusiau-kėdės (angl. *half-chair*) formos [1]. Jei ciklopentano žiedas yra modifikuojamas pakeičiant anglies atomus kitais, gali keistis žiedo konformacija. Tokių ciklinių ir heterociklinių molekulinį darinių konformaciniai tyrimai suteikia informacijos ne tik apie pačią molekulę, bet ir leidžia giliau suvokti organinės sintezės, vaistų gamybos ir medžiagų mokslo problemas ir rasti jų sprendimo kelius [1]. Heterociklinių molekulių tarpe molekulės su pakaitiniais silicio atomais turi svarbia vietą, nes jos yra plačiai naudojamos įvairiose hidrofobinėse dangose, kadangi organiniai silicio cikliniai junginiai ant daugumos paviršių pasižymi stipria adsorbcija [2]. Neseniai VU Cheminės fizikos instituto partnerio – Čarlstono koledžo laboratorijoje (Prof. Gamil Guirgis grupėje) pirmą kartą buvo susintetinti du hidrofobinėmis savybėmis pasižymintys heterocikliniai molekuliniai dariniai: 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentanas ir 1-fluoro-1-metil-silaciklopentanas, kurių konformacinė įvairovė nėra žinoma. Šiame darbe virpesinės molekulių spektroskopijos metodu yra atlikta šių dviejų silaciklopentano darinių su skirtingais radikalais konformacinė analizė.

Darbo tikslas: atlikti 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano ir 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano konformacinę analizę eksperimentinės ir teorinės virpesinės spektroskopijos metodais ir įvertinti silicio pakaitinio atomo ir radikalų įtaką šių molekulių penkianario žiedo struktūrai.

Darbo uždaviniai:

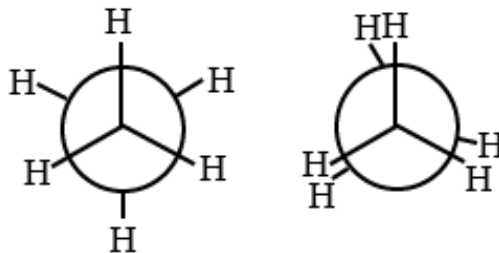
1. Pasitelkiant kvantinės chemijos metodus, nustatyti stabiliausias 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano ir 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano konformacijas.
2. Užregistruoti molekulių eksperimentinius FTIR-ATR, Ramano sklaidos ir FTIR matricinės izoliacijos sugerties spektrus bei atlikti jų interpretaciją.
3. Eksperimentiškai įrodyti teoriškai prognozuojamų konformerų egzistavimą 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano ir 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano bandiniuose bei nustatyti šių molekulių radikalų ir silicio pakaitinio atomo įtaką silaciklopentano žiedo struktūrai.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Organinių molekulių darinių konformacijos

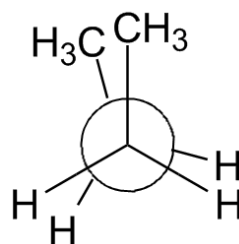
Organinės molekulės gali turėti skirtingas konformacijas dėl kelių priežasčių - sukimosi apie viengubas chemines jungtis bei žiedinių struktūrų deformacijų. Skirtingos konformacijos pasižymi skirtingu stabilumu, nuo kurio priklauso galimų konformerų gausa bandinyje. Taip pat, skirtingoms konformacijoms yra būdingas skirtingas cheminis ir biocheminis aktyvumas. Pvz., kai vaistinės molekulės sąveikauja su biologinėmis medžiagomis, jos turi pritaikyti tokią savo konformaciją, kuri yra tinkama jai prisijungti prie biologinio objekto. Dėl šios priežasties konformacinė molekulių analizė yra ypač svarbi vaistų, bei kitose pramonėse [3].

Organinių molekulių konformaciniai išsidėstymai priklauso nuo trijų įtempties tipų. Pirmoji yra sukimo įtempis, kuri yra susijusi su sukimosi aplink viengubas jungtis. Jos vertė yra mažiausias kai kaimyniniai atomai yra prasilenkę (angl. *staggered conformation*) - dvisienio kampo vertė yra 60° . Didžiausia įtempis vertė būna tuo atveju, kai kaimyniniai atomai užstoja vienas kitą (angl. *eclipsed conformation*), dvisienis kampas yra 0° . Etano molekulė pasižymi tokio tipo konformeriais, kuriuos galima atvaizduoti pasitelkus Niumano projekciją (1.1.1 pav.)



1.1.1 pav. Dvi etano konformacijos, kai vandenilio atomai yra prasilenkę (kairėje) ir kai užstoja vienas kitą (dešinėje) [3]

Antro tipo įtempis yra erdvinė. Ji atsiranda kai atomų dipoliniai momentai yra lygiagretūs ir stumia vienas kitą [3]. Tokia įtempis gali įvykti tiek ciklinėse tiek ne ciklinėse molekulėse, ją galima sumažinti padidinus atstumą tarp reaguojančių atomų. Vienas iš tokios įtempties pavyzdžių yra n-butano *syn* konformacija. Tai yra didžiausios energijos n-butano konformacija, kadangi tiek sukimo įtempis tiek erdvinė įtempis yra maksimalios vertės – kaimyniniai atomai yra lygiagretūs (dvisienis kampas 0°), o dvi metilo grupės yra arčiausiai viena kitos erdvėje ir sąveikauja tarpusavyje (1.1.2 pav.).



1.1.2 pav. n-butano *syn* konformacija [4]

Priklausomai nuo dvisienio kampo vertės, n-butanas taip pat gali turėti *gauche* arba *anti* konformerus – dvisienio kampo vertės yra atitinkamai 60° ir 180° (1.1.3 pav.). Teoriškai, *anti* konformas turėtų būti pats stabiliausias, kadangi kaimyniniai atomai yra prasilenkę, o dvi metilo grupės yra maksimaliai nutolusios vieną nuo kitos.



1.1.3 pav. n-butano konformacijos, *anti* (kairėje) ir *gauche* (dešinėje) [5]

Trečio tipo įtempis yra kampinė įtempis – jungčių kampai yra nutolę nuo energetiškai palankiausios vertės, kaip dažnai atsitinka cikliniuose junginiuose.

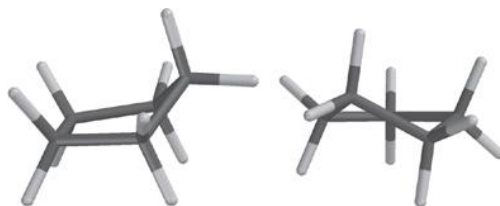
1.2 Penkianarių ciklinių ir heterociklinių molekulinų darinių konformaciniai ypatumai

Cikliniai junginiai pasižymi anksčiau minėta kampine įtemptimi – dėl tam tikros konformacijos jungčių kampai yra mažesni arba didesni nei optimali vertė. Galima panagrinėti ciklinių junginių, kurie turi nuo 3 iki 6 anglies atomų, pavyzdžius. Tetraedrinės, sp^2 hibridizuotos anglies pageidaujama jungties kampo vertė yra $\sim 109,5^\circ$ [3]. Ciklopropano ir ciklobutano atvejais C-C jungties kampas turi būti mažesnis nei ši vertė, šie junginiai pasižymi didesne kampine įtemptimi nei ciklopentanas ar cikloheksanas, kur jungties kampų vertės yra artimos $109,5^\circ$.

Ciklopropano žiedas yra plokščias, trys anglis yra išsidėsčiusios vienoje plokštumoje, judėjimas aplink C-C jungtis yra apribotas. Dėl šios priežasties ciklopropanas pasižymi tik viena konformacija, kuri yra charakterizuojama didele kampine įtemptimi ir beveik maksimalia sukimo įtempties verte.

Ciklobutano atveju judėjimas aplink C-C jungtis yra įmanomas, todėl ši molekulė turi kelis konformerus. Panašiai kaip ir ciklopropanas, ciklobutano didžiausios energijos konformeras yra plokščia molekulė, kur kampinė ir sukimo įtemptys yra maksimalios vertės. Tuo tarpu stabiliausi konformerai yra tie, kur žiedas yra šiek tiek susitraukęs, dėl C-C jungčių lenkimosi [3].

Cikliniuose junginiuose, didėjant anglies atomų skaičiui, atsiranda galimybės lengvesniam judėjimui aplink jungtis, todėl didėja įmanomų konformerų įvairovė. Ciklopentano atveju, du stabiliausi konformerai yra Voko konformacija ir Pusiau kėdės konformacija (1.2.1 pav.). Voko konformacijos atveju, keturios anglis yra vienoje plokštumoje, o viena iš jų yra virš arba žemiau plokštumos. Tokia konfigūracija padeda sumažinti kampinę įtemptį žiede. Pusiau kėdės konformacijoje trys anglis yra vienoje plokštumoje, viena iš anglių yra virš plokštumos, o kita yra žemiau plokštumos. Nors Voko konformacija yra stabilesnė nei Pusiau kėdės konformacija, tačiau energijų skirtumas tarp jų nėra didelis, todėl laikui bėgant šios konformacijos nuolatos keičiasi tarpusavyje [3].



1.2.1 pav. Dvi stabiliausios ciklopentano konformacijos: Voko (kairėje) ir Pusiau-kėdės (dešinėje) [3]

Anglies arba vandenilio atomų pakeitimas kitais atomais ciklinėje molekulėje turi didelę įtaką junginio konformacijoms. Dėl skirtingos erdvinės įtempties keičiasi tiek įmanomų konformacijų skaičius, tiek stabiliausia junginio konformacija. Radikalų įtaka organinių junginių, ypač ciklinių molekulių, konformacijoms, yra svarbi tyrimo sritis, kadangi tokio tipo junginiai dažnai naudojami vaistų pramonėje, o junginiai, pasižymintys silicio atomu žiede, gali būti naudojami dangų pramonėje [1,2].

Skirtingi radikalai turi skirtingą įtaką. Pavyzdžiui, cikloheksano molekulėje, vieną iš vandenilių galima pakeisti metilo grupe. Įprastu atveju, cikloheksano stabiliausi konformerai yra Kėdės (angl. *chair*), Laivo (angl. *boat*), ir Susisukusio Laivo (angl. *twisted boat*) struktūros. Kėdės konformero atveju, radikalas gali užimti ašinę arba ekvatorinę poziciją. Kai metilo grupė yra ašinėje pozicijoje, ji reaguoja su šalia esančiais vandenilio atomais, todėl erdvinė įtemptis yra didesnė. Esant ekvatorinėje pozicijoje, metilo grupė yra labiau erdviškai nutolusi nuo kaimyninių atomų ir todėl ekvatorinė Kėdės konformacija

yra stabilesnė. Šių konformerų energijų skirtumas yra apie ~1,8 kcal/mol, ekvatorinio:ašinio konformerų santykis yra apie 20:1 kambario temperatūroje [6].

Norint numatyti skirtingų radikalų įtaką molekulės konformacijoms, keli svarbiausi parametrai į kuriuos reikia atsižvelgti yra radikalo dydis, elektroninė prigimtis (pvz. elektroneigiamumas) ir van der Valso spindulys. Didesni radikalai, dėl mažesnės erdvinės įtempties, dažniausiai užima ekvatorinę poziciją, kaip minėta metilheksano atveju. Radikalai, pasižymintys aukštu elektroneigiamumu (F, Cl) yra stabilesni ašinėje padėtyje [3]. Kuo didesnė atomo van der Valso spindulio vertė, tuo jungtis tarp radikalo ir anglies atomo yra ilgesnė. Didesnės jungties ilgio vertės leidžia lengviau judėti apie viengubas C-C jungtis, tai galima pastebėti silaciklopentano atveju, kur stabiliausia yra Pusiau kėdės konformeras.

1.3 Konformacinė analizė eksperimentiniai metodai

Konformacinės analizės tyrimams gali būti naudojami įvairūs fizikiniai metodai: struktūriniai (Rentgeno difrakcija, elektronų difrakcija), termodinaminiai (kalorimetrija, slėgio efektai), spektroskopiniai (branduolių magnetinis rezonansas, infraraudonoji, Ramano, ultravioletinė, mikrobangų spektroskopijos) ir kiti (dipoliniai momentai, kinetiniai metodai) [7]. Dažniausiai yra naudojami būtent virpesiniai spektroskopiniai metodai, kadangi virpesinis spektras gali būti nesunkiai interpretuojamas, o matavimams reikalingi instrumentai yra nesudėtingi ir yra plačiai paplitę cheminėse laboratorijose [7].

Konformacinė analizė yra skirta nustatyti kiek ir kokių konformerų egzistuoja grynoje medžiagoje, taip pat nustatyti jų simetriją bei skirtingų konformerų susidarymo entalpijų skirtumus. Šios problemos gali būti išspręstos tuo atveju, kai gautuose spektruose stebimas spektrines juostas galima priskirti vienam ar daugiau konformerų. Egzistuoja skirtingi eksperimentiniai metodai padedantys įvardinti spektrines juostas, kurių intensyvumas kinta vykstant konformaciniams virsmams.

Dažnai konformaciniuose tyrimuose yra lyginami bandinio, esančio dujinėje, skystoje arba kietoje fazėje ir bandinio, esančio kietoje kristalinėje fazėje, spektrai. Pirmuoju atveju konformerų gausą apibūdina $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ funkcija, tačiau kristalo atveju egzistuoja papildomos gardelės energijos. Dėl šios priežasties kristalas dažniausiai pasižymi tik vienu konformeru, ir įprastai tai būna mažiausios energijos konformeras. Tyrimas, atliktas su 1,2-dichloretanu [7] parodė, kad kai kurios juostos, kurios yra stebimos dujinėje ir skystoje fazėje, dingsta po kristalizavimosi. Dingusios juostos yra priskiriamos *gauche*, o likusios *anti* konformerui.

Kai kuriose molekulėse konformerų termodinaminės funkcijos ΔH ir ΔG labai skiriasi, matuojant dujinėje ir skystoje fazėje. Pavyzdžiui, 1,2-dicianoetano *anti* konformerų gausa dujinėje fazėje yra 70%, atlikus eksperimentą naudojantis elektronų difrakcijos metodu [8]. Tuo tarpu *gauche* konformeris skystoje fazėje yra aptinkamas dažniau nei *anti* konformeris [9]. Šis efektas atsiranda dėl aukšto poliškumo *gauche* molekulės stabilizavimo kondensuotose būsenose, o *anti* konformeris dėl simetrijos centro neturi dipolinio momento. Tokie neatitikimai yra dar labiau akivaizdūs jei tiriama molekulė ištirpinama didelio poliškumo tirpaluose, pavyzdžiui, acetonitrile, dimetil-sieros okside [7]. Kai du ar daugiau konformerų pasižymi itin skirtingais dipoliniais momentais, spektriniai matavimai skirtingo poliškumo tirpaluose yra naudingi. Gauti rezultatai padeda teisingai priskirti spektrines juostas atitinkamiems konformerams, atsižvelgiant į stebimus intensyvumo pokyčius. Kadangi aukšto poliškumo tirpalų spektrinės juostos yra ypač intensyvios IR spektruose, patogiausiu tokių tirpalų tyrimus atlikti pasitelkiant Ramano spektroskopiją [7].

1.4 Kvantinės mechanikos metodų taikymas konformacinėje analizėje

Kvantinė mechanika yra neatsiejama teorinės chemijos dalis. Kvantinės mechanikos lygtys yra išspręstos tik vienelektronei sistemai, tačiau pasinaudojant įvairiomis aproksimacijomis galima tyrinėti ir daugiaelektrones sistemas. Šrėdingerio lygtis yra:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.4.1),$$

kur \hat{H} yra Hamiltonianas, Ψ yra banginė funkcija, o E – energija. Banginė funkcija apibūdina elektronų pozicijas – ji nusako tikimybę rasti elektronus tam tikroje vietoje, tačiau negali nustatyti tikslios jų lokacijos [10, 11].

Šiuolaikinė programinė įranga panaudoja Borno-Oppenhaimerio artinį, pagal kurį atsižvelgiant į tai, kad elektronai juda daug greičiau nei sunkesni branduoliai, banginės branduolių ir elektronų funkcijos gali būti atskirtos. Hamiltonianas molekulei su nejudančiu branduoliu:

$$\hat{H} = -\sum_i^{\text{elektronai}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{\text{branduoliai}} \sum_j^{\text{elektronai}} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i<j}^{\text{elektronai}} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.4.2),$$

čia pirmasis narys nusako tik elektronų kinetinę energiją, antrasis – branduolių ir elektronų sąveiką, o trečiasis – elektronų stūmą. Įvertinus banginę funkciją, galima nustatyti bet kokią individualios molekulės savybę.

Kompiuterinėje chemijoje naudojami skirtingi metodai skaičiavimams atlikti. Vieni iš jų, *ab initio* metodai, pasitelkia Hartrio-Foko aproksimacijas. Pirmoji centrinio lauko aproksimacija, pagal

kurią į kuloninę elektronų tarpusavio stūmą yra atsižvelgiama integruojant stūmos narį [10]. Kadangi banginė funkcija turi būti apibūdinta tam tikra matematinė funkcija, kuri žinoma tik vienelektronėms sistemoms, pasinaudojama antrąja HF aproksimacija. Dažniausiai naudojamos funkcijos yra tiesinės Gauso tipo orbitalių kombinacijos.

Vienas iš Hartrio-Foko skaičiavimų trūkumų – neatsižvelgiama į elektronų koreliaciją. Metodai, kurie iš pradžių atlieka HF skaičiavimus ir vėliau atlieka koreliacijos pataisą yra *Moller-Plesset* perturbacijos teorijos metodai (MPn, kur n yra pataisos eilė) [10,11]. Perkėlus HF banginę funkciją į trikdžių teorijos formuluotę, HF tampa pirmos eilės trikdžiu. Taigi, naudojant antros eilės MP2 metodą yra pridedamas minimalus koreliacijos kiekis. *Moller-Plesset* skaičiavimai nėra variaciniai. Dažnai pasitaiko, kad MP2 skaičiavimai duoda mažesnes visos sistemos energijos vertes (ϵ_{tot}) nei tiksliai šios energijos vertė. Vienas iš MPn metodų privalumų yra tiesinis energijos didėjimas, didėjant dalelių skaičiui. Tačiau trūkumas yra ilgas skaičiavimo laikas – išnaudojama daug skaičiavimo resursų [10,11].

Tankio funkcionalo teorijos (DFT) metodai yra itin populiarūs kvantinėje chemijoje. Skaičiavimai užtrunka trumpesnę laiką nei kiti metodai, tokie kaip MP2, tačiau skaičiavimų tikslumas yra panašus. Pagrindinis DFT principas – molekulės energiją galima nustatyti pagal elektronų tankį, vietoj banginės funkcijos [10]. Elektronų tankis yra apibūdinamas kaip tiesinė bazinių funkcijų kombinacija, matematinė forma yra panaši į Hartrio-Foko metodą. Iš šių funkcijų gaunamas determinantas, vadinamas Kohn-Sham orbitalėmis. Šių orbitalių negalima matematiškai prilyginti HF orbitalėms, tačiau jos taip pat apibūdina elektronų elgesį molekulėje [10,11]. DFT skaičiavimų kokybė priklauso nuo pasirinkto bazių rinkinio ir funkcionalo. Vienas iš dažniausiai naudojamų DFT metodų yra B3LYP hibridinis funkcionalas, kuris pasižymi geru tikslumu atliekant skaičiavimus su plačia molekulių įvairove, ypač organinėmis molekulėmis. Taip pat dažnai naudojamas naujesnis DFT metodas yra M06-2X – hibridinis meta-GGA-tipo funkcionalas. Šis metodas, kuris yra rekomenduojamas organinių molekulių skaičiavimams, yra itin parametrizuotas ir sukurtas užfiksuoti ne kovalentines sąveikas [12].

1.5 Virpesinė spektroskopija ir jos taikymas konformacinėje analizėje

Virpesinė spektroskopija naudojama molekulių struktūriniuose tyrimuose, taikant du svarbiausius metodus -infraraudonosios spinduliuotės sugerties (IR) ir Ramano spektroskopijas. Šie metodai suteikia informacijos apie molekulių normaliuosius virpesius, kurie toliau naudojami molekulių struktūriniuose tyrimuose. Norint pilnai iširti molekulės virpesines modas, Ramano ir IR spektroskopija yra naudojamos kartu, kadangi tai yra vienas kitą papildantys metodai. Nors kai kurie

virpesiai yra aktyvūs tiek Ramano sklaidos tiek IR sugerties spektruose, tačiau šių spektroskopijų prigimtis ir atrankos taisyklės yra skirtingos. Ramano spektroskopija geriausiai tinka nepolinių grupių simetrinių virpesių nagrinėjimui, tuo tarpu IR tinkamesnis polinių grupių asimetriniams virpesiams [13].

1.5.1 FTIR ATR spektroskopija

Vienas iš plačiausiai naudojamų metodų FTIR (Furjė transformacijos IR) spektroskopijoje yra pažeistojo visiškojo vidaus atspindžio (*ATR*) metodas. Šis metodas, plačiai taikomas tiek moksliniuose tiek rutiniuose tyrimuose, kadangi nėra reikalingas specialus bandinio paruošimas, galima greitai ir lengvai užregistruoti įvairių medžiagų spektrus [15].

Taikant *ATR* metodą bandinys yra uždedamas ant optinio elemento (*ATR* prizmės), o IR šviesos pluoštelis yra nukreipiamas į bandinio paviršių per šį elementą [14]. Skirtingai nei dauguma kitų technikų, naudojamų infraraudonojoje spektrometrijoje, spektrinė informacija gaunama ne iš viso bandinio storio, o tik iš kelių mikrometrų paviršinio storio. Klasikiniame pralaidumo eksperimente, kurio metu informacija gaunama iš viso bandinio storio, yra stebimos per didelio intensyvumo spektrinės juostos, jų kontūrai iškraipyti, todėl optinį tankį reikia mažinti taikant įvairias technikas [14].

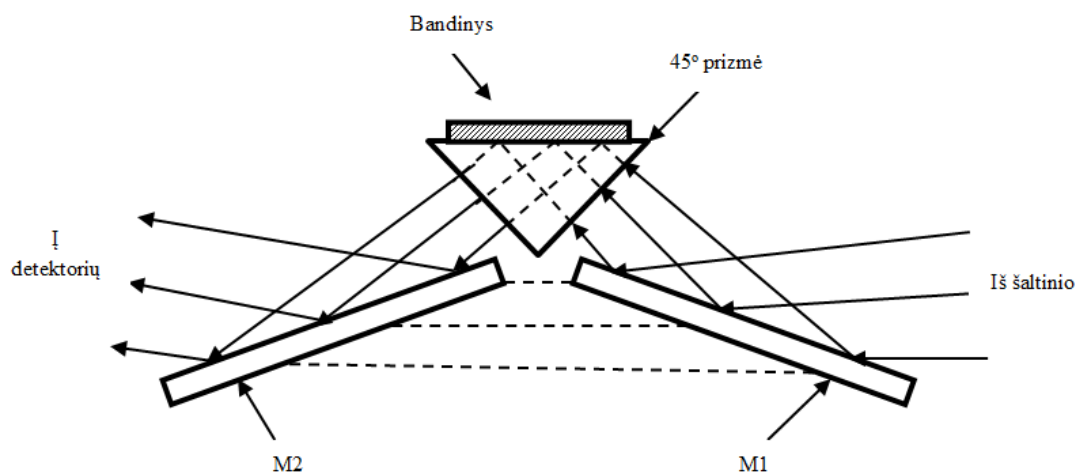
Šviesai pereinant iš vienos skaidrios terpės į kitą, jei jų lūžio rodikliai yra skirtingi, šviesa lūžta – pasikeičia šviesos pluoštelio sklaidimo kryptis. Šis procesas yra aprašomas Snelio dėsnio:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (1.5.1.1)$$

čia n_1 ir n_2 yra atitinkamai pirmosios ir antrosios terpės lūžių rodikliai, o θ_1 ir θ_2 yra šviesos kritimo ir šviesos lūžio kampai [16]. *ATR* IR spektrometre prizmės lūžio rodiklis yra didesnis nei tiriamojo bandinio, todėl norint tenkinti visiško vidaus atspindžio sąlygą, kritusios spinduliuotės kampas θ turi būti lygus arba didesnis už kritinį kampą θ_{kr} . Kritinis kampas priklauso nuo tiriamojo bandinio ir *ATR* prizmės lūžio rodiklių ir gali būti išreikštas tokia formule:

$$\theta_{kr} = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1}. \quad (1.5.1.2)$$

Medžiagos, kurios yra dažnai naudojamos kaip visiško vidaus atspindžio elementai, yra AgCl, ZnSe, ZnS, Ge, Si, deimantas [16].



1.5.1.1. Vieno atspindžio *ATR* eksperimento principinė schema, M1 ir M2 žymi veidrodžius.

Atliekant *ATR* eksperimentus, svarbu atsižvelgti į dydį, vadinama įsiskverbimo į bandinį gyliu d_p . Jis priklauso nuo kelių parametrų: kritimo kampo, kuris priklauso nuo *ATR* priedėlio konstrukcijos; *ATR* prizmės lūžio rodiklio – ku didesnis lūžio rodiklis, tuo mažesnis įsiskverbimo gylis; spinduliuotės bangos ilgio - įsiskverbimo gylis didesnis kai spinduliuotės bangos ilgiai yra didesni [14]. Šis dydis yra aprašomas Harrick sąryšiu:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_k \sqrt{\sin^2 \phi - \left(\frac{n_b}{n_k}\right)^2}}, \quad (1.5.1.3)$$

kur λ – bangos ilgis, n_k – kristalo lūžio rodiklis, n_b – bandinio lūžio rodiklis, ϕ – spinduliuotės kritimo kampas. Įsiskverbimo gylis nusako atstumą nuo terpių ribos iki taško, kuriame įsiskverbisio gėstančiojo lauko amplitudė sumažėja 2,7 kartų [16].

Dėl šių priežasčių, atliekant eksperimentą labai svarbu įvertinti medžiagos, iš kurios pagaminta *ATR* prizmė, lūžio rodiklį. Pavyzdžiui, jei tikslas yra atlikti matavimus tik labai arti bandinio paviršiaus, germanis yra geras pasirinkimas dėl savo aukšto lūžio rodiklio. Kita vertus, norint tyrinėti bandinio tūrį, reikia rinktis medžiagą su mažesniu lūžio rodikliu, tokią kaip ZnSe [16].

Dėl įsiskverbimo į bandinio gylio priklausomybės nuo spinduliuotės bangos ilgio, tos pačios medžiagos *ATR* ir pralaidumo spektrai skiriasi. *ATR* IR sugerties spektre juostų intensyvumai yra didesni mažesnių bangos skaičių intervale ir atitinkamai mažesni didesnių bangos skaičių intervale. Siekiant palyginti pralaidumo ir sugerties spektrus, galima atlikti spektrų intensyvumo korekciją [16]. Šiuolaikiniai *ATR* prietaisai dažniausiai pasitelkia programinę įrangą, kurioje šie ar kiti neatitikimai jau yra įvertinti ir pataisos atliekamos automatiškai, todėl vartotojui atskirų korekcijų atlikti nereikia, o tai labai patogiu.

1.5.2 Ramano ir FT-Ramano spektroskopija

Pasitelkus klasikinę mechaniką galima aprašyti šviesos sklaidos mechanizmą. Kai molekulė yra sužadinama regimosios šviesos spinduliu, ji yra veikiamą elektrinio lauko kuris kinta laike, o pačioje molekulėje kinta nežymiai. Šis elektrinis laukas keičia elektronų padėtį labiau nei masyvesni branduoliai, todėl atsiranda periodinis elektronų debesies deformavimas [17]. Periodinis elektrinio krūvio judėjimas sukelia indukuotą dipolį, kurio momentas yra proporcingas elektrinio lauko stipriui:

$$\mu_{ind} = \alpha E, \quad (1.5.2.1)$$

kur α yra molekulės poliarizuojamumas. Kadangi elektromagnetinės bangos sukurto elektrinio lauko stipris yra periodinė laiko funkcija, tai ir indukuotas dipolinis momentas taip pat yra periodinė laiko funkcija. Jei dipolinis momentas kinta dažniu ν_0 , tai toks dipolis spinduliuos to paties dažnio elektromagnetines bangas. Toks nepakitusio dažnio antrinis dipolinis spinduliavimas yra vadinamas tampria, arba kitaip Relėjaus, sklaida. Tačiau gali egzistuoti ir netampri sklaida, kuri atsiranda dėl molekulės virpesių – kintant atstumui tarp branduolių, poliarizuojamumas α taip pat kinta [14]. Jei virpesių amplitudė yra maža, poliarizuojamumo modelis gali būti išskleistas Teiloro eilute:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dx^2}\right)_e x^2 + \dots \quad (1.5.2.2)$$

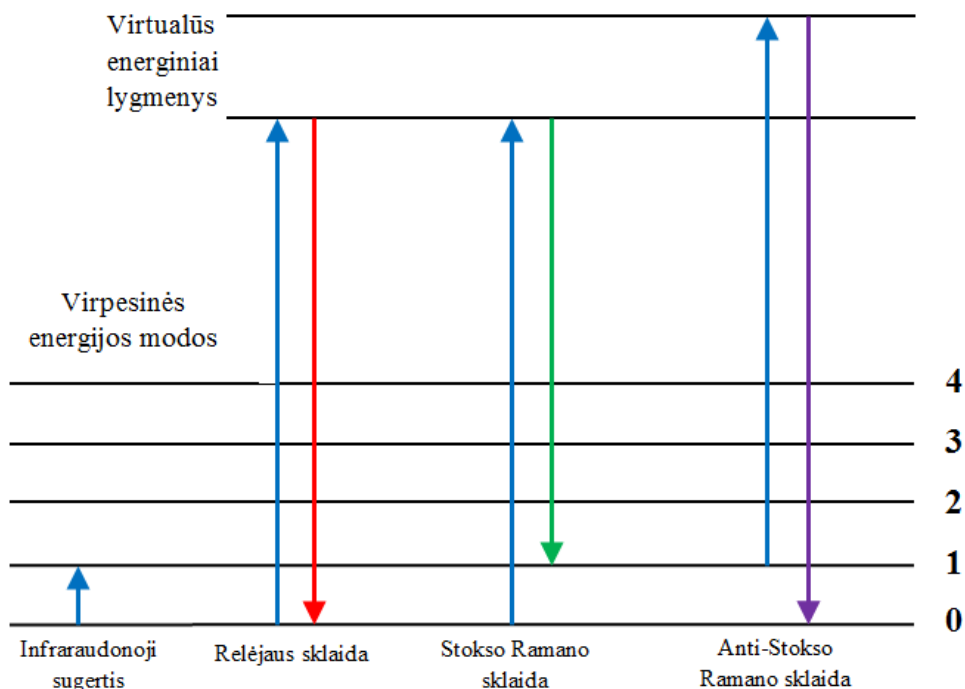
Įvertinus, jog vykstant virpesiams, atstumo tarp branduolių priklausomybė nuo laiko yra periodinė funkcija, galima gauti indukuoto dipolinio momento modulį:

$$\begin{aligned} \mu_{ind} = & \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x_0 E_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t + \varphi_0] + \\ & \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x_0 E_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t + \varphi_0]. \end{aligned} \quad (1.5.2.3)$$

Iš šios išraiškos gauname, jog molekulėje indukuotas dipolinis momentas kinta dažniais ν_0 , $\nu_0 + \nu_v$ ir $\nu_0 - \nu_v$. Pirmasis narys nusako jau minėtą Relėjaus sklaidą – ji yra nepakitusio dažnio. Kiti du nariai apibūdina Ramano anti-Stokso ir Ramano Stokso sklaidą [14].

Ramano sklaidos metu yra sugeriamas ν_0 dažnio kvantas, o išspinduluojamas mažesnės arba didesnės dažnio vertės kvantas. Molekulei sąveikaujant su fotonu įvyksta sugertis ir ji pereina iš nesužadintos elektroninės būsenos virpesinio lygmens į virtualųjį lygmenį. Virtualaus lygmens gyvavimo trukmė yra labai maža ($\approx 10^{-14}$ s) [14], ir jis gali susidaryti bet kurioje vietoje, kaip pavaizduota 1.5.2.1 pav. Suminio dažnio $\nu_0 + \nu_v$ spektrinė juosta vadinama Ramano anti-Stokso juosta ir ji visada bus mažiau intensyvi nei skirtuminio dažnio $\nu_0 - \nu_v$ Ramano Stokso juosta. Ramano Stokso sklaidos atveju

energinis šuolis vyksta iš nesužadinto virpesinio lygmens, skirtingai nei Ramano anti-Stokso sklaidos metu, kur šuolis vyksta iš sužadintų virpesinių lygmenų [18].



1.5.2.1 pav. Molekulės, kurią sužadina energijos $E=h\nu$ fotonas, sklaidos mechanizmai

Matuojant Ramano sklaidos spektrą, galime nustatyti junginio cheminę struktūrą. Dažniausiai, spektre stebima juosta pasižymi tam tikros vertės Ramano poslinkiu, kuris nurodo tam tikrą jungtį. Kadangi kiekviena molekulė pasižymi unikaliu spektru, tai leidžia nesudėtingai atlikti juostų priskyrimus. Ramano poslinkis dažniausiai yra vaizduojamas kaip $\Delta\nu$ (cm^{-1}) = $\nu_{\text{lazerio}} - \nu_{\text{sklaidos}} = \nu_{\text{virpesio}}$ [17], kur ν_{sklaidos} yra nustatomas eksperimentiškai.

Sklaidos intensyvumas yra proporcingas $1/\lambda^4$ [13], todėl stipresni signalai yra gaunami naudojant trumpesnio bangos ilgio lazerius. Atrodytų, jog matavimuose naudingiausia naudoti tik tokius lazerius, tačiau atsiranda problema - padidėja fluorescencijos tikimybė. Tokiu atveju fluorescencijos intensyvus spektras užstoja Ramano sklaidos spektrą, ir todėl yra beveik neįmanoma jo nagrinėti. Dėl šios priežasties yra naudojami įvairūs metodai, norint sumažinti fluorescencijos efektą. Fluorescencija priklauso nuo sužadavimo šaltinio bangos ilgio, o tai reiškia, kad jei mėginys pasižymi stipria fluorescencija ties vienu bangos ilgiu, tikėtina, jog intensyvumas ties kitu ilgiu bus mažesnis. Atsiradus FT-Ramano eksperimentui buvo sėkmingai išspręsta ši problema.

FT-Ramano sklaidos spektroskopijoje gali būti naudojama infraraudonosios šviesos lazerio šaltinis (daugiau nei 1 μm , dažniausiai 1064 nm) ir interferometro/detektoriaus kombinaciją. Toks metodas pasitelkia tiek interferometrijos tiek Ramano spektroskopijos privalumus – gerą skiriamąją

gebą, gerą pralaidumą, tikslumą, nesudėtingą mėginių matavimą [17]. Nors naudojant IR lazerius išsispindžia fluorescencijos problema, dėl $1/\lambda^4$ priklausomybės nuo bango ilgio Ramano signalas yra silpnas. FT-Ramano sklaidos spektroskopija naudoja jautrius, artimojo-IR detektorius, tokius kaip indžio galio arsenidas (InGaAs) [18]. Interferometras konvertuoja Ramano signalą į interferogramą, tai leidžia detektoriumi surinkti visą Ramano spektrą vienu metu ir dėl šios priežasties gaunamas geresnis signalo/triukšmo santykis. Pritaikius Furjė transformacijos algoritmą interferogramai, gaunamas įprastinis Ramano sklaidos spektras.

FT-Ramano spektroskopija yra ypač tinkama tūrinei mėginio analizei atlikti, ir gali tirti įvairiausio formato mėginius, pvz. patalpintus kiuvetėje, plastikiniame maišelyje, vamzdelyje; miltelius, plėveles, kieto būvio junginius [18]. Tai yra geriausias metodas mėginiams kurie fluorescuoja arba turi nešvarumų, kurie gali fluorescuoti, todėl dažnai taikomas teisminėse ekspertizėse. Farmacijos industrijoje šis metodas yra naudojamas nežinomų medžiagų identifikacijai, gaunamų žaliavų charakterizacijai, galutinio produkto kiekybinei analizei. Gryni polimerai dažniausiai ne fluorescuoja, tačiau tai daro įvairūs pridėtiniai junginiai, sužadinti regimosios šviesos lazeriu, todėl tiriant tokius junginius taip pat dažnai pritaikomas FT-Ramano spektroskopijos metodas [19].

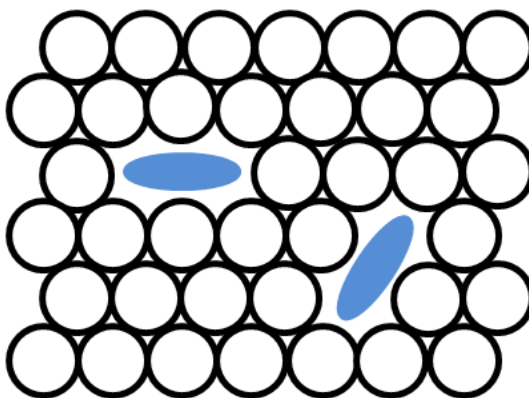
1.5.3 Matricinės izoliacijos FTIR spektroskopija

Matricinė izoliacija yra metodas, kuris leidžia tirti nestabilias molekules, susidariusias fotolizės ar dujinės fazės termolizės metu, tiesiogiai stebėti tarpinius cheminių reakcijų produktus, kurti ir analizuoti naujus aktyvius junginius, tirti tam tikras molekulinės konformacijas [20]. Matricinę izoliaciją pirmasis atliko G. Pimentelis 1954 metais, pagal jo aprašymą šis metodas buvo skirtas izoliuoti aktyvias molekules kieto būvio inertinėje medžiagoje. Jeigu tokios inertinės aplinkos temperatūra yra pakankamai žema (apie 3 – 10 K), matricioje izoliuotų molekulių difuzija negalima [14].

Dažniausiai naudojamos matricinės medžiagos yra inertinės dujos, tokios kaip Ar ir Ne. Kiti junginiai, tokie kaip N_2 , CO_2 , CH_4 , teoriškai taip pat gali būti naudojami, tačiau jų trukūmas yra gana didelė sąveika su analitės molekulėmis, palyginus su inertinėmis dujomis. Inertinių dujų skaidrumas UV, regimojoje ir IR srityse yra vienas iš pagrindinių privalumų, dėl kurių būtent šios medžiagos yra naudojamos matricoms kurti. Kitas privalumas yra gebėjimas taikyti kelis skirtingus spektroskopinius metodus analizuojant izoliuotas medžiagas, tokius kaip infraraudonoji, ultravioletinė ar elektronų

paramagnetinio rezonanso spektroskopija [21]. Matricinė izoliacija taip pat gali būti taikoma silpnai surištų sistemų tyrimams - vandenilinių ryšių, krūvio pernašos, van der Valso kompleksams. Tokie junginiai yra sėkmingai izoliuojami žemų temperatūrų matricose, nepaisant to, jog kambario temperatūros sąlygomis jie disocijuoja dėl silpnų tarp molekulių jėgų [20].

Taikant matricinės izoliacijos metodą, analizė yra patalpinama į atšaldytų inertinių dujų kristalinę gardelę arba amorfinę aplinką. Tokiu būdu visi molekulių rotaciniai ir translaciniai laisvės laipsniai yra apribojami - molekulė negali judėti. Idealiu matricinės izoliacijos eksperimento atveju registruojamos labai siauros juostos, kurios būdingos vienos molekulių virpesinei struktūrai, tačiau realybėje virpesių dažniai būna šiek tiek pasislinkę - tai įvyksta dėl silpnos matricos molekulių ir tiriamos medžiagos sąveikos [22]. Siekiant išvengti reakcijų tarp izoliuotų molekulių, matricos ir analizės santykis dažniausiai yra apie 1000:1. Gaunamos molekulių, kurios yra erdviškai atskirtos, o tuo pačiu įterptos į matricą (1.5.3.1 pav.). Daugeliu atveju 10 K temperatūroje yra išvengiama izoliuotų molekulių persitvarkymų dėl pakankamai didelių energijos barjerų [14]. Kadangi matricos ir analizės sąveikos yra silpnos, šio eksperimento metu sumažėja registruojamų spektrinių juostų pločiai. Izoliuotų inertinių dujų matricose medžiagų IR sugerties spektrinių juostų pločiai nėra didesni nei 5 cm^{-1} . Dujinių ir kondensuotų bandinių IR spektruose juostos gali būti pilnai arba dalinai persiklojusios, todėl šis metodas labai naudingas norint atskirti greta esančias spektrines juostas. Jis taip pat leidžia tiksliau nustatyti pagrindinių virpesių centrinius dažnius [14].



1.5.3.1 pav. Tiriamos molekulių (mėlynos) izoliuotos kietoje matricoje.

Dažnai matricoje izoliuotai medžiagai gali būti taikomas šaltų praretintų dujų modelis [14]. Pagal jį, analizė yra idealiosios dujos ir molekulė sugeria arba spinduliuoja energiją, nesusidurdama su kitomis molekulėmis. Tokios sąlygos yra realizuojamos kai slėgių vertės yra mažesnės nei 10^{-3} mbar, dujų spektrai atitinka laisvų molekulių spektrus. Molekulės, izoliuotos matricoje ir esančios

dujinėje fazėje infraraudonosios sugerties spektrai labai panašūs, tačiau žemoje temperatūroje spektras yra paprastesnis. Žemoje temperatūroje yra užpildyti tik žemiausi energijos lygmenys, nedidelis rotacinių spektrinių juostų skaičius (10 K temperatūroje rotacinių lygmenų užpildą neviršija $j=5$) sąlygoja siauras virpesines rotacines spektrines juostas [14]. Taikant šaltųjų dujų modelį yra neatsižvelgiama į bandinio ir matricos sąveiką, tačiau kaip minėta anksčiau, ši sąveika, nors silpna, egzistuoja ir turi įtaką spektrui.

Pagrindinę įrangą, reikalingą matricinės izoliacijos eksperimentui, sudaro šaldymo kriostatas - temperatūra kriostate turi būti bent 0,5 laipsnio žemesnė nei temperatūra, kurioje prasideda matricos difuzija, o slėgis negali viršyti 10^{-6} milibarų [14]. Dažniausiai šaldymui yra naudojamas kietas anglies dvideginis, skystas azotas, helis arba vandenilis. Toliau reikalingas vakuuminis siurblys, spektroskopinis langelis (CsI langelis infraraudonajai spinduliuotei), vakuuminės bandinių paruošimo sistemos, kurios sudarytos iš 6-10 išvadų su vakuuminiais kranais bei kelių balastinių tūrių tiriamų dujų paruošimui [14, 21]. Vakuumas vakuuminėje sistemoje gali kisti plačiame intervale, todėl yra naudojami keli slėgio matuokliai. Bandiniai paruošiami kondensuojant dujų ir tiriamosios medžiagos garus ant atšaldyto langelio.

2. Eksperimentinė dalis

2.1 Spektrinių eksperimentų metodika

Eksperimentai yra atliekami su naujai susintetintomis molekulėmis, kurios yra skystos agregatinės būsenos.

FTIR *ATR* spektrams užregistruoti naudojamas FT-IR spektrometras „ALPHA“ (Bruker) su *ATR* priedėliu. Spektrometro IR spinduliuotės šaltinis yra globaras. Tai silicio karbido (SiC) strypas, kuris kaista per jį leidžiant elektros srovę. Jis gali įkaisti iki 1650 °C temperatūros ir spinduliuoja vidurinės srities IR spinduliuotę. Iš globaro išėjusi spinduliuotė atsispindėdama nuo veidrodžių ir pereidama pro plyšius patenka į ROCKSOLID™ Maikelsono tipo interferometrą. Interferometre yra naudojamas kalio bromido (KBr) spinduliuotės daliklis. Iš interferometro išėjusi spinduliuotė veidrodžiais nukreipiama į vieno atspindžio deimantinį *ATR* kristalą, ant kurio užlašinamas tiriamasis bandinys. Bandinys dalį spinduliuotės sugeria, o likusi spinduliuotės dalis nuo jo atsispindi ir išėjusi iš *ATR* kristalo veidrodžiais siunčiama į piroelektrinį DTGS (angl. *deuterated-triglycine sulfat*e) jutiklį, kurio elektrinis laidumas kinta priklausomai nuo į jį krintančios spinduliuotės intensyvumo.

FT-Ramano spektrometras Bruker MultiRAM skirtas Ramano sklaidos spektrų registravimui. Šiuo spektrometru galima registruoti 3600 cm⁻¹ – 50 cm⁻¹ spektrinės srities intervalą.

MultiRAM spektrometre bandinio žaditimui naudojamas oru aušinamas diodu kaupinamas Nd:YAG lazeris. Žadinančios lazerio spinduliuotės bangos ilgis - 1064 nm. Maksimali lazerio spinduliuotės galia – 1 W. Sufokusuoto lazerio spindulio diametras yra apie 100 μm. Atliekant Ramano spektrų registravimą yra svarbu pasirinkti tinkamą lazerio galią ir spindulio fokusavimo lygį, ypač, jeigu tiriamieji bandiniai yra jautrūs kaitinančiam lazerio spinduliuotės poveikiui (pvz. organiniai bandiniai). CCD kamera registruojamas regimasis vaizdas, pagal kurį, reguliuojant optinio stalelio padėtį, galima pasirinkti norimą tirti bandinio sritį.

Spinduliuotė registruojama skystu azotu šaldomu Ge jutikliu. Jutiklis patalpinamas į 7.5L talpos vakuuminį Diuaro indą.

MultiRAM spektrometre naudojamas pažangus „RockSolid“ interferometras, pasižymintis stabilumu terminio ar vibracinio poveikio atžvilgiu ir dideliu jautrumu.

Atliekant matricinės izoliacijos eksperimentą, yra paruošiamos inertinių dujų (šiuo atveju argono ir neono) kieto būvio matricos. Bandinys yra kondensuojamas ir vyksta tiriamos medžiagos sodinimas – įterpimas į matricą, kur matricos molekulių ir analitės santykis yra apie 900:1. Registruojami IR spektrai,

kuriuose dėl molekulių izoliacijos ir žemos temperatūros (~3 K – 35 K) ir juostos yra itin siauros – pločiai neviršija 5cm^{-1} .

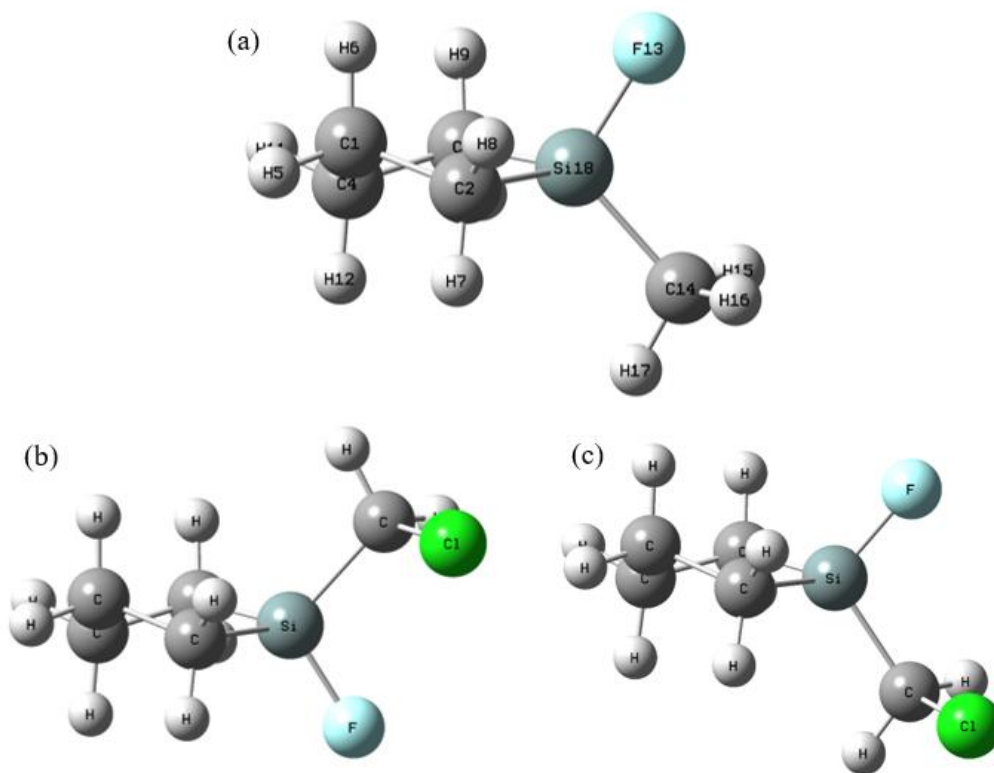
2.2 Teorinių skaičiavimų metodika

Teoriniams skaičiavimams naudojama Gaussian 16 ir Gaussview 6.1 programinė įranga. Skaičiavimuose buvo taikomi 2 DFT metodai – B3LYP ir M06-2X, ir *ab initio* MP2 skaičiavimo metodai. Pasirinkti du Gauso tipo funkcijų bazių rinkiniai – 6-311++G(3df,3pd) ir aug-cc-pVTZ. Apskaičiuojami 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano ir 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano stabiliausi konformerai, jų energijos ir virpesiniai spektrai. Papildomai apskaičiuojami abiejų molekulių anharmoniai IR sugerties spektrai, norint tiksliau palyginti teorinius ir eksperimentiškai užregistruotus matricinės izoliacijos spektrus. Anharmoniniai skaičiavimai atliekami naudojant tuos pačius funkcionalus, ir vieną bazių rinkinį – 6-311++G(3df,3pd), norint sutaupyti skaičiavimo resursų. Skaičiavimai su MP2 funkcionalu truko ilgiau nei 7 dienas, todėl jie buvo nutraukti, dėl tos pačios priežasties.

Norint kuo tiksliau įvertinti radikalų ir silicio atomo įtaką ciklopentano žiedo konformacijoms, atliekami papildomi skaičiavimai su ciklapentano, silaciklapentano, 1-fluoro-1-metil-ciklapentano ir 1-fluoro-1-chlormetil-ciklapentano molekulėmis. Visi skaičiavimai atliekami pasitelkiant anksčiau minėtus metodus.

3. Teorinių skaičiavimų ir eksperimentinių tyrimų rezultatai

Atlikus tiriamų molekulių stabiliausių struktūrų geometrijos optimizaciją, visais darbe naudotais teoriniais metodais nustatyta, kad 1-fluoro-1-metil-silaciklopentanas turi vieną stabilų ašinį (F atžvilgiu) konformerą, tuo tarpu 1-fluoro-1-chlorometil-silaciklopentanas turi du stabilius konformerus – ekvatorinį (b) ir ašinį (c) (3.1 pav.). 3.1 lentelėje pateikti duomenys apie jungčių ilgius įprastame ciklopentano žiede bei tiriamose molekulėse, čia galima pastebėti, jog Si-C jungtys yra ilgesnės nei C-C jungtys. Energijų skirtumas tarp konformerų yra susidarymo entalpijų skirtumas (apskaičiuotas teoriškai MP2/aug-cc-pVTZ). Įprastai ciklopentano stabiliausia konformacija yra Voko konformacija, tačiau dėl ilgesnių Si-C jungčių žiedas turi daugiau „laisvės“ judėti ir silaciklopentano žiedo atveju stabiliausia struktūra atitinka Pusiau kėdės konformerą.

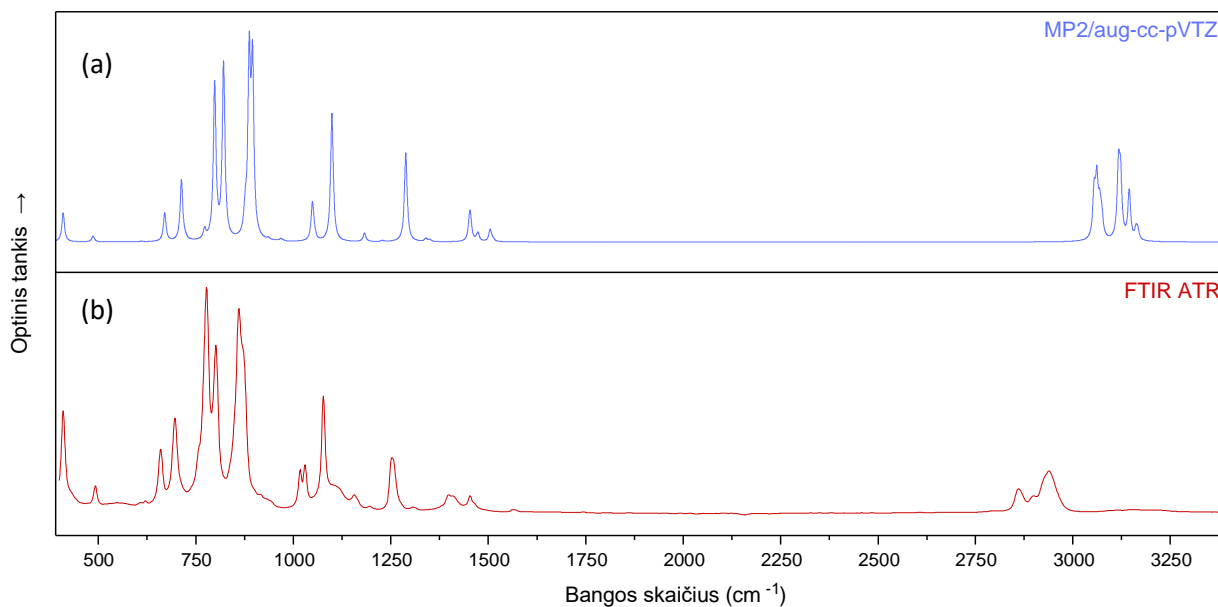


3.1 pav. MP2/aug-cc-pVTZ metodu apskaičiuotos stabiliausios 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano (a) ir 1-fluoro-1-chlorometil-silaciklopentano (b,c) konformacijos

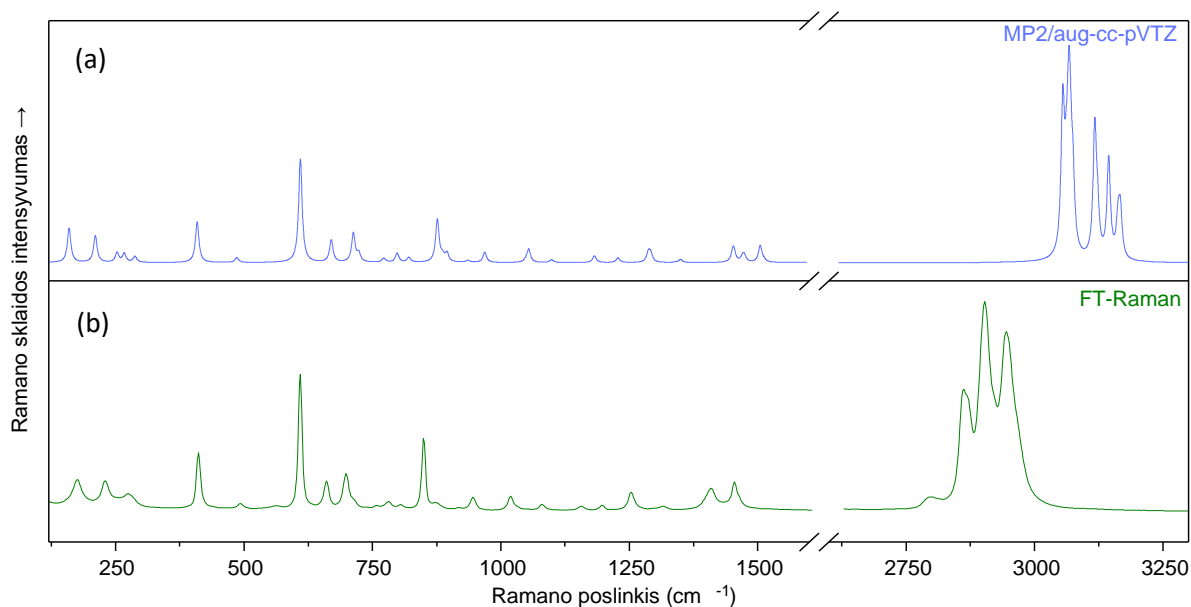
3.1 lentelė. Žiedo cheminių jungčių ilgiai ciklopentano, 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano ir skirtingų konformacijų 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano molekulėse ir susidarymo entalpijų skirtumai tarp konformerų (MP2/avg-cc-pVTZ).

Jungtis tarp atomų	Cheminės jungties ilgis, Å			
	Ciklopentanas	1-fluor-1-metil-silaciklopentanas	1-fluor-1-chlormetil-silaciklopentanas (ekvatorinė konf.)	1-fluor-1-chlormetil-silaciklopentanas (ašinė konf.)
C1-C2	1,55	1,54	1,54	1,54
C2-C3	1,53	1,53	1,54	1,54
C3-C4	1,55	1,54	1,54	1,54
C4-C5(Si)	-	1,88	1,88	1,88
C5(Si)-C1	-	1,88	1,87	1,87
Konformerų susidarymo entalpijų skirtumas (kJ/mol)	-	-	0,52	0

3.2 pav. iliustruoja teorinį (MP2/avg-cc-pVTZ) 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano IR sugerties ir eksperimentinį FTIR *ATR* sugerties spektrus. 3.3 pav. iliustruoja teorinį (MP2/avg-cc-pVTZ) 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano Ramano sklaidos ir eksperimentinį FT-Ramano sklaidos spektrus. Lyginant teorinius ir eksperimentinius spektrus, galima pastebėti, kad FTIR *ATR* atveju spektrinės juostos yra gana plačios (apie 10-20 cm⁻¹), kai kurios spektrinės juostos persikloja tarpusavyje, aukštesnių bangos skaičių srityje dažnių skirtumai yra didesni, kadangi teoriniai skaičiavimai neatsižvelgia į normaliųjų virpesių potencinės energijos funkcijų anharmoniškumą. Ramano spektrų atveju, žemų dažnių srityje spektrinės juostos taip pat plačios (apie 10-18 cm⁻¹), tačiau beveik nėra juostų persiklojimų. Vienas iš šio darbo uždavinių yra atlikti tiriamų molekulių spektrinių juostų interpretaciją, bet turint šiuos užregistruotus spektrus tai atlikti būtų labai sudėtinga. Dėl šios priežasties yra atliekamas matricinės izoliacijos IR sugerties eksperimentas. Kadangi jo metu yra apribojamos tiriamų molekulių tarpusavio sąveikos, o spektrai yra registruojami žemose temperatūrose (~3 K – 30 K), spektrinių juostų pločiai neviršija 5 cm⁻¹ ir tai leidžia kokybiškai atlikti spektrinių juostų interpretaciją.



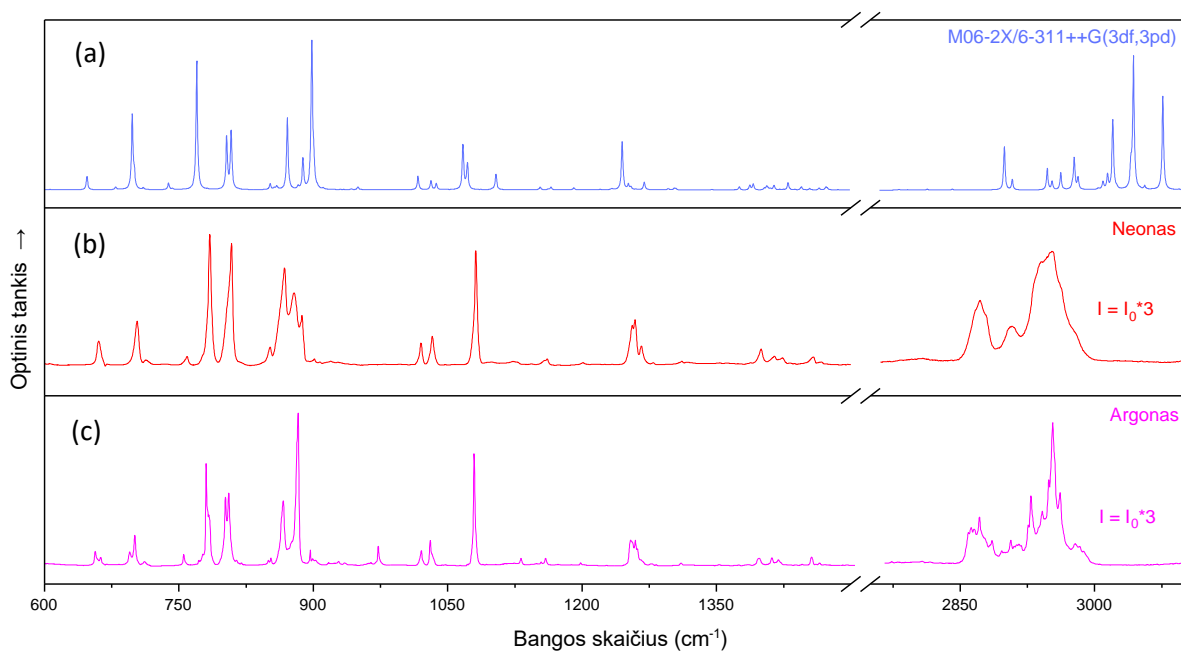
3.2 pav. 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano sugerties spektrai: (a) teorinis (MP2/aug-cc-pVTZ) ir (b) eksperimentinis FTIR ATR



3.3 pav. 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano Ramano sklaidos spektrai: (a) teorinis (MP2/aug-cc-pVTZ) ir (b) eksperimentinis FT-Ramano

3.4 pav. yra pateiktas 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano teorinis anharmoninis spektras ir du matricinės izoliacijos (neono ir argono) FTIR sugerties spektrai 3 K temperatūroje. Teorinių anharmoninių spektrų iliustravimui naudojamas kitas metodas nei teorinių harmoninių spektrų iliustravimui, M06-2X/6-311++G(3df,3pd), kadangi abiejų MP2 metodų bei M06-2X/aug-cc-pVTZ

skaičiavimai truko ilgiau nei 7 dienas ir nuspręsta juos nutraukti. Anharmoniniame spektre yra atsižvelgta į anharmoniško efektus, tačiau tokio tipo spektruose juostos gali būti pasislinkusios tiek į trumpesnių bangos skaičių, tiek į ilgesnių bangos skaičių pusę, todėl spektrų interpretacija yra sudėtingas uždavinys. Anksčiau minėta, jog matricinės izoliacijos eksperimento metu užregistruoti spektrai pasižymi nedideliu spektrinių juostų pločių (mažiau nei 5cm^{-1}), tačiau priklausomai nuo to, ar tinkamai atliktas eksperimentas, gaunami spektrai gali būti mažiau kokybiški. 3.4 pav. tai galima pastebėti neono atveju, kur apie 850cm^{-1} kelios spektrinės juostos persikloja tarpusavyje, kitos spektrinės juostos yra platesnės nei argono matricos atveju. Tai indikuoja, jog bandinio koncentracija yra per didelė. Visgi, nors ir gautas spektras yra nekokybiškas, jis yra naudojamas tolimesnei 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano spektrų interpretacijai. Dėl šios priežasties taip pat svarbu naudoti kelias matricas eksperimentų metu – tai padeda įsitikinti, kurios spektrinės juostos yra nesusijusios su tiriamu bandiniu ir atsiranda dėl kitų veiksnių.



3.4 pav. 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano sugerties spektrai: (a) teorinis (M06-2X/6-311++G(3df,3pd), anharmoninis), (b,c) izoliuoto neono ir argono matricose 3 K temperatūroje FTIR. (Vaizdumo dėlei aukštadažnės spektro sritys spektrinių juostų intensyvumas eksperimentiniuose spektruose padidintas tris kartus)

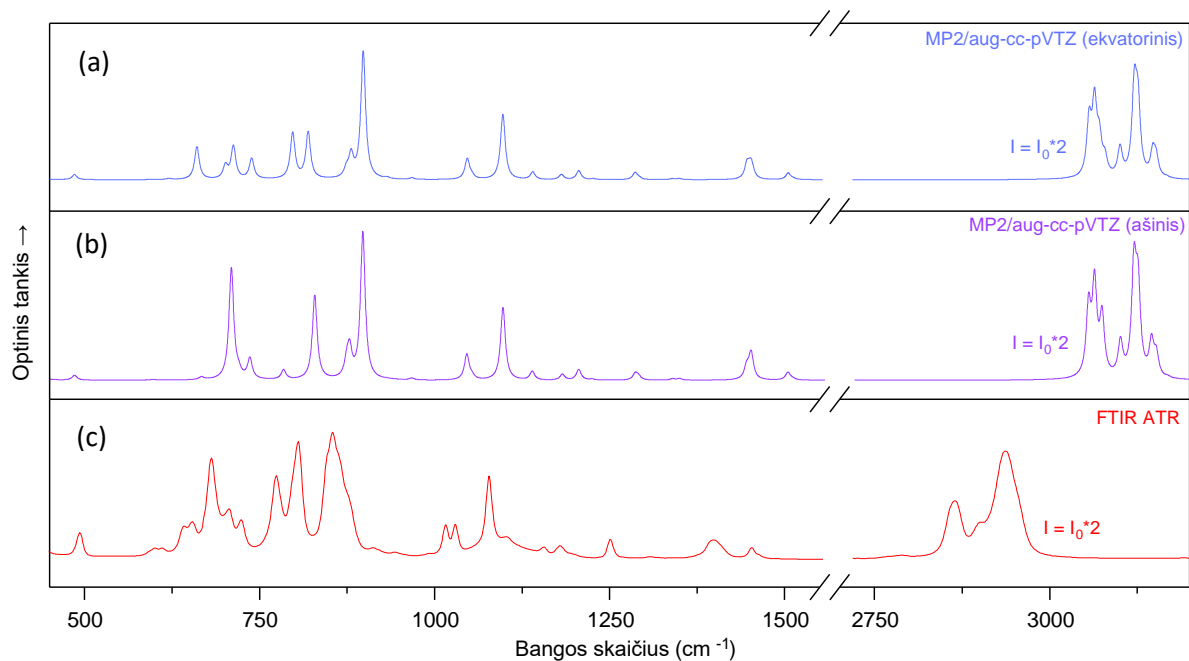
Pagal šiuos spektrus toliau atliekamas spektrinių juostų priskyrimas vidiniams virpesiams (3.2 lentelė). Paprastesniam priskyrimui yra pasitelkiama Gaussview 6.1 programinė įranga, kuri rodo kiekvienos apskaičiuotos spektrinės juostos virpesio animaciją.

3.2 lentelė. 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano, izoliuoto neono ir argono matricose 3 K temperatūroje, FTIR sugerties spektro ir teorinio anharmoninio IR sugerties (M06-2X/6-311++G(3df,3pd)) spektro virpesių priskyrimai

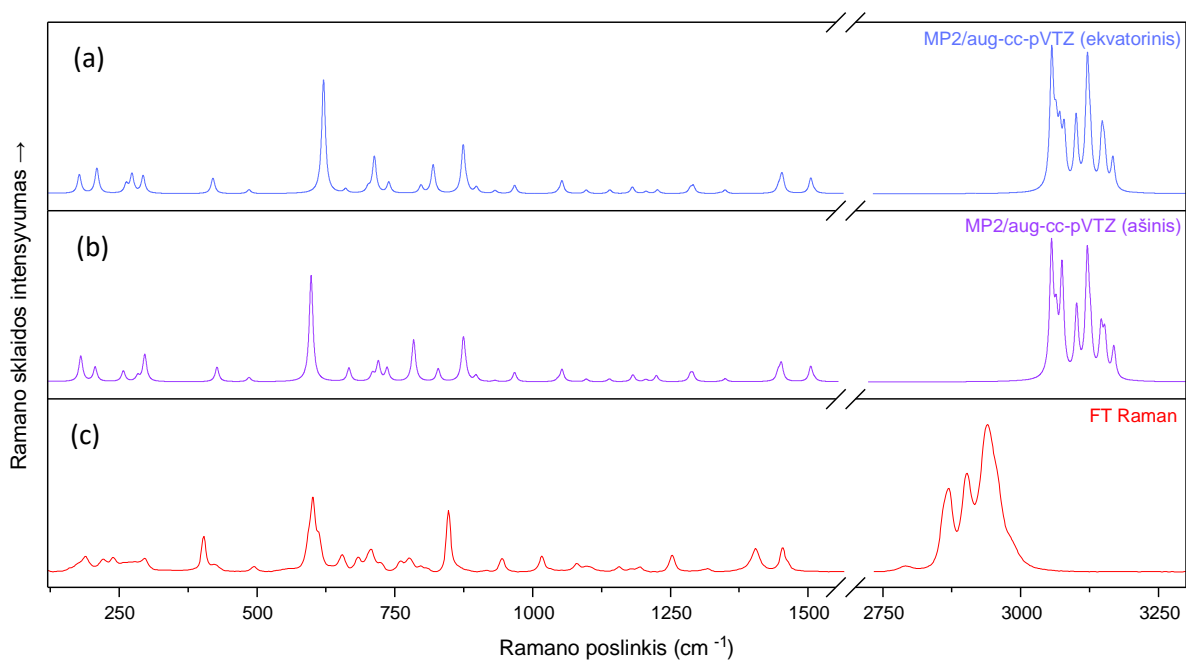
ARGONO MATRICA (3K)		NEONO MATRICA (3K)		TEORINĖ IR SUGERTIS (M06-2X/6-311++G(3df,3pd))		SPEKTRINIŲ JUOSTŲ PRISKYRIMAS VIDINIAMS VIRPESIAMS
BANGOS SKAIČIUS, CM-1	INTENSYVUMAS, OPTINIS TANKIS	BANGOS SKAIČIUS, CM-1	INTENSYVUMAS, OPTINIS TANKIS	BANGOS SKAIČIUS, CM-1	INTENSYVUMAS, OPTINIS TANKIS	
656,9	0,07	660,7	0,07	647,4	148,1	CH ₂ deformaciniai <i>out-of-plane</i> +CH ₃ rocking
				679,6	31,6	
701,0	0,16	703,2	0,14	697,8	851,7	CH ₂ deformaciniai <i>out-of-plane</i>
712,3	0,02	713,1	0,01	710,0	26,5	
755,7	0,05	759,6	0,03	738,0	76,8	
780,5	0,54	784,4	0,42	769,8	1441,6	CH ₃ wagging
802,2	0,36	808,5	0,39	803,0	606,9	CH ₂ wagging+žiedo+ CH ₂ <i>out-of-plane</i>
805,6	0,38			808,2	655,6	
850,2	0,02			851,8	68,9	Ring breathing
853,1	0,04	852,4	0,05	859,2	48,7	CH ₂ wagging
866,6	0,34	867,8	0,31	871,0	790,6	CH ₂ rocking
883,0	0,81	878,2	0,23	888,2	359,2	Si-F valentiniai + CH ₂ rocking
		887,1	0,15	898,2	1670,9	
972,4	0,1	1020,4	0,07	949,8	32,8	CH ₂ wagging
1020,2	0,07			1017,0	152,5	
1030,5	0,13	1033,2	0,09	1031,8	101,9	CH ₂ rocking
				1037,6	73,1	
1079,5	0,6	1081,1	0,4	1067,2	507,3	CH ₂ twisting+CH wagging
				1072,4	298,6	
1131,5	0,03	1123,8	0,01	1104,2	172,4	CH ₂ wagging
1159,0	0,03	1161,7	0,02	1153,6	26,3	
1198,8	0,01	1200,5	0,01	1191,2	23,6	CH ₂ rocking
1254,7	0,13	1259,0	0,14	1245,0	529,8	CH ₂ twisting+CH ₂ wagging
				1252,0	69,6	
1259,3	0,13	1265,8	0,06	1269,8	80,2	CH ₃ scissoring
1311,4	0,01	1311,6	0,01	1302,6	22,3	CH ₃ wagging
				1387,4	55,0	CH ₂ wagging+ CH ₂ twisting
1398,4	0,03	1400,3	0,05	1391,0	69,5	

1412,6	0,03	1415,3	0,02	1406,6	48,4	CH ₂ <i>scissoring</i>
1419,4	0,03	1424,4	0,02	1414,6	51,7	
1456,5	0,04	1458,9	0,02	1430,2	80,3	
		1467,8	0,01	1445,2	35,7	
				1464,8	23,4	CH ₃ <i>scissoring</i>
				1472,6	35,1	
2871,7	0,08	2872,2	0,07	2896,6	481,8	CH ₂ valentiniai simetriniai
2906,7	0,04	2906,9	0,04	2906	115,4	
2929,1	0,11			2946,6	231,0	
				2952,4	99,7	CH ₃ valentiniai simetriniai
				2962,4	194,2	CH ₂ valentiniai antisimetriniai
2941,9	0,09	2940,4	0,1	2977,4	367,0	
				3014,2	185,2	
2949,1	0,14			3020,4	785,7	
2953,4	0,23	2953,7	0,12	3043,6	1492,1	
2961,9	0,12			3076,4	1048,1	

3.5 pav. yra pateikti teoriniai (MP2/aug-cc-pVTZ) skirtingų 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano konformerų IR sugerties spektrai ir eksperimentinis FTIR *ATR* sugerties spektrą. 3.6 pav. iliustruoja teorinius (MP2/aug-cc-pVTZ) 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano Ramano sklaidos ir eksperimentinį FT-Ramano sklaidos spektrus. Gauti rezultatai atitinka 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano užregistruotus spektrus – spektrinės juostos yra plačios, dažnai persikloja, dažnių skirtumai svyruoja nuo maždaug 8 iki 30 cm⁻¹.

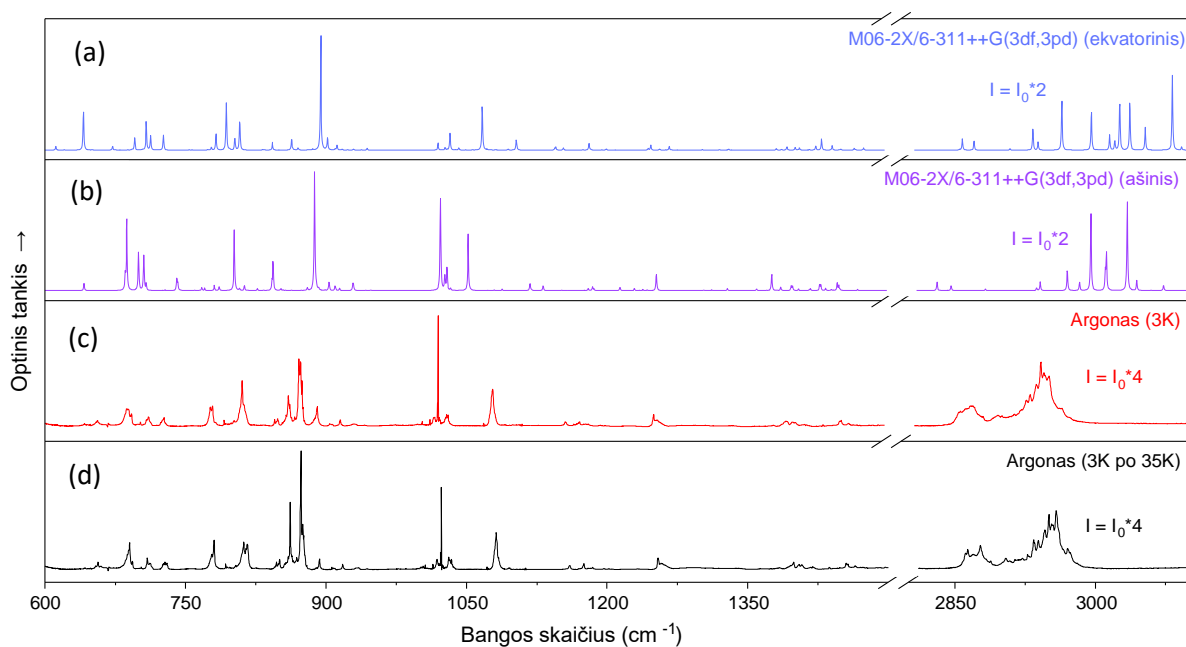


3.5 pav. 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano sugerties spektrai: (a,b) ekvatorinio ir ašinio konformerų teoriniai (MP2/aug-cc-pVTZ) ir (c) eksperimentinis FTIR ATR. (Vaizdumo dėlei aukštadažnės spektro srities spektrinių juostų intensyvumas padidintas du kartus)

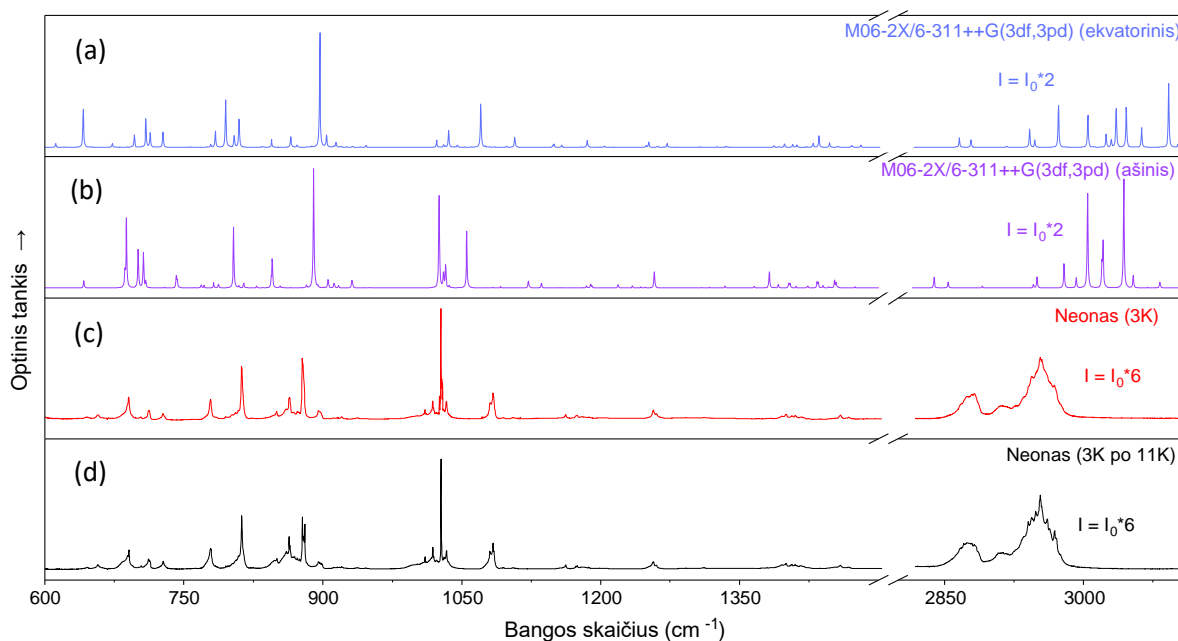


3.6 pav. 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano Ramano sklaidos spektrai: (a,b) ekvatorinio ir ašinio konformerų teoriniai (MP2/aug-cc-pVTZ) ir (c) eksperimentinis FT-Ramano.

3.7 pav. ir 3.8 pav. iliustruoja 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano teorinius (M06-2X/6-311++G(3df,3pd)) anharmoninius skirtingų konformerų spektrus ir matricinės izoliacijos (argono ir neonu) FTIR sugerties spektrus 3 K temperatūroje. Spektrinių juostų pločiai yra nedideli, tačiau kai kurios spektrinės juostos persikloja tarpusavyje, dėl teorinių anharmoninių skaičiavimų kai kurie centriniai spektrinių juostų dažniai yra nemažai pasislinkę, skirtumai svyruoja nuo (5 – 30 cm^{-1}).

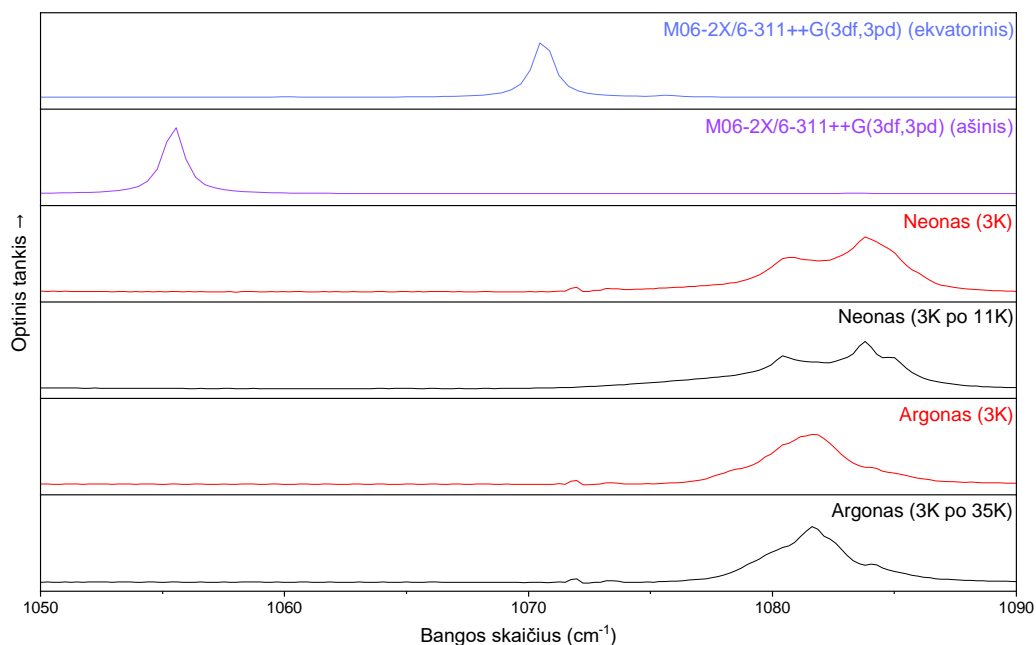


3.7 pav. 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano IR sugerties spektrai: (a,b) ekvatorinio ir ašinio konformerų teoriniai anharmoniai M06-2X/6-311++G(3df,3pd), (c) izoliuotos argono matricioje 3 K temperatūroje, baigus sodinti, (d) izoliuotos argono matricioje 3 K temperatūroje, po atkaitinimo.



3.8 pav. 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano IR sugerties spektrai: (a,b) ekvatorinio ir ašinio konformėrų teoriniai anharmoniai M06-2X/6-311++G(3df,3pd), (c) izoliuotos neono matricioje 3 K temperatūroje, baigus sodinti, (d) izoliuotos neono matricioje 3 K temperatūroje, po atkaitinimo.

3.9 pav. iliustruoja 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano teorinius (M06-2X/6-311++G(3df,3pd)) anharmoninius spektrus ir molekūlės, izoliuotos neono ir argono matricioje 3 K (pabaigus sodinti bandinį ir po atkaitinimo) temperatūroje FTIR sugerties spektrus jautriausioje konformaciniam virsmams srityje, 1050-1090 cm^{-1} . Ekvatorinio konformėro spektrinė juosta ties 1070 cm^{-1} ir ašinio konformėro spektrinė juosta ties 1055 cm^{-1} yra to pačio virpesio spektrinė juosta, kurios dubletas yra matomas visuose matricinės izoliacijos spektruose. Nors eksperimentiškai gautuose spektruose šios juostos nėra intensyvios ir persikloja tarpusavyje, tai galėtų būti dviejų 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano konformacijų egzistavimo eksperimentinis įrodymas. Ši 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano spektrinė juosta atitinka CH_2 vėduklinius (*wagging*) ir CH_2Cl sukamuosius (*twisting*) svyravimus.



3.9 pav. 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano, ekvatorinio ir ašinio konformerų teoriniai anharmoniniai (M06-2X/6-311++G(3df,3pd)) ir izoliuoto neono ir argono matricose 3 K temperatūroje FTIR sugerties spektrai jautriausioje konformaciniam virsmams 1050-1090 (cm⁻¹) spektrinėje srityje.

Pagal 3.7 pav. ir 3.8 pav. spektrus toliau atliekamas spektrinių juostų priskyrimas vidiniams virpesiams 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentanui (3.3 lentelė).

3.3 lentelė. 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano, izoliuoto neono ir argono matricose ties 3K, FTIR sugerties spektro ir teorinių IR sugerties spektrų virpesių priskyrimai

ARGONO MATRICA (3K)		NEONO MATRICA (3K)		TEORINĖ IR SUGERTIS (M06-2X/6-311++G(3df,3pd)) ekvatorinė konformacija		TEORINĖ IR SUGERTIS (M06-2X/6-311++G(3df,3pd)) ašinė konformacija		SPEKTRINIŲ JUOSTŲ PRISKYRIMAS VIDINIAMS VIRPESIAM
BANGOS SKAIČIUS, CM-1	INTENSYVUMAS, OPTINIS TANKIS	BANGOS SKAIČIUS, CM-1	INTENSYVUMAS, OPTINIS TANKIS	BANGOS SKAIČIUS, CM-1	INTENSYVUMAS, OPTINIS TANKIS	BANGOS SKAIČIUS, CM-1	INTENSYVUMAS, OPTINIS TANKIS	
						594,4	66,2	CH ₂ deformaciniai <i>out-of-plane</i>
656,6	0,04	657,4	0,03	611,7	97,6			CH ₂ rocking
				641,5	1009,7	641,9	179,6	
				672,5	98,3			
690,4	0,18	690,4	0,15			688,2	1830,0	CH ₂ deformaciniai <i>out-of-plane</i> +CH ₂ rocking
693,3	0,04			696,4	326,8			CH ₂ rocking
703,0	0,01	704,1	0,02			700,7	960,9	

709,2	0,08			708,9	760,4	706,2	880,0	
712,0	0,03	711,8	0,08	713,6	391,9	708,9	200,6	
728,0	0,04	727,8	0,06	727,4	403,4	742,3	312,7	
777,7	0,1			779,1	75,3	781,9	137,4	
780,5	0,2	779,3	0,16	784,2	427,1	787,4	96,4	
792,8	0,03			795,2	1263,5			CH ₂ rocking+Žiedo deformaciniai
803,4	0,02			804,2	297,7	803,8	1505,9	CH ₂ -Cl valentiniai simetriniai+CH ₂ rocking
812,1	0,19	812,4	0,45	809,7	697,5	809,3	58,2	Ring breathing
816,2	0,17					814,8	122,8	
850,5	0,06	850,5	0,08	844,6	206,6	845,4	722,9	CH ₂ rocking+ CH ₂ Cl rocking
861,8	0,47	863,5	0,27	865,4	280,1			
868,8	0,08	869,7	0,01	872,5	55,3			
						882,3	77,5	
873,4	0,83	877,7	0,44	896,8	3047,2	890,1	2955,2	CH ₂ rocking+Si-F valentiniai simetriniai
		880,6	0,38					
893,1	0,06			904,2	280,5	905,8	192,0	CH ₂ twisting+CH ₂ wagging
917,7	0,03			914,4	129,0	912,1	119,0	
						931,2	193,2	
1023,1	0,57	1027,6	0,93	1023,0	193,4	1025,8	2281,5	CH ₂ wagging
1031,0	0,08	1031,0	0,09	1030,5	73,8	1030,5	397,1	
1033,9	0,06	1033,7	0,15	1036,0	450,8	1032,4	584,2	
1081,6	0,25	1083,8	0,22	1070,5	1155,2	1055,6	1403,8	CH ₂ wagging+CH ₂ Cl twisting
				1098,7	27,9	1092,0	40,4	CH ₂ Cl twisting
				1107,3	268,3	1122,2	172,3	
				1150,1	88,6	1136,3	104,2	CH ₂ wagging
1160,2	0,02	1162,4	0,03	1157,9	61,2			
1175,4	0,03	1173,5	0,02	1178,7	12,2	1185,0	46,1	CH ₂ Cl wagging
1184,6	0,01	1174,9	0,02	1185,7	176,5	1189,3	96,7	
						1219,1	75,1	CH ₂ twisting
				1249,3	47,1	1234,8	47,3	
1254,0	0,07	1257,4	0,05	1252,0	138,4	1258,3	399,1	CH wagging+CH ₂ twisting
1257,8	0,03	1260,5	0,03	1272,0	97,7			
				1387,3	44,6	1382,6	400,3	CH ₂ wagging

1398,9	0,04	1400,5	0,04	1398,7	89,3	1392,0	87,3	CH wagging+CH2 twisting
1404,6	0,03					1403,3	126,0	CH ₂ scissoring+CH ₂ Cl scissoring
1407,5	0,03	1406,3	0,03	1407,7	67,9	1405,0	114,1	
1417,2	0,01	1410,0	0,03	1412,4	61,2	1411,2	37,2	
				1429,6	115,1	1424,2	44,9	
				1435,9	300,7	1434,0	152,5	
1437,2	0,01			1447,3	122,1	1446,5	34,4	
1455,3	0,03					1452,8	201,0	
1457,0	0,03	1459,4	0,03	1456,7	32,6	1454,7	139,3	
1465,0	0,02	1467,3	0,01	1470,8	47,6	1474,7	27,4	
						2838,9	121,1	
2864,0	0,03	2871,4	0,03	2866,0	139,0	2853,8	67,3	CH ₂ valentiniai simetriniai
2934,2	0,05	2935,4	0,05	2941,6	262,1	2945,9	42,5	
				2947,5	102,9	2949,9	131,6	
2946,5	0,07	2940,2	0,07	2973,0	605,3	2979,3	275,8	
						2992,2	122,1	
				3004,8	467,2	3004,4	1134,4	CH ₂ valentiniai antisimetriniai
				3024,4	193,2	3021,2	575,8	
2958,3	0,1	2953,4	0,11	3045,9	581,5	3043,6	1306,1	
				3092,2	928,9			

Norint giliau panagrinėti, kodėl teoriškai numatomi konformerai yra sunkiai išvelgiami eksperimentiniuose spektruose, buvo apskaičiuotas teoriškas abiejų konformerų pasiskirstymas kambario temperatūroje (298,15 K). Skaičiavimui naudota Bolcmano pasiskirstymo lygtis, $\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$, kur N_0 ir N_1 yra atitinkamai žemesnės ir aukštesnės energijos būsenų populiacijos, ΔE yra būsenų energijų skirtumas, k_B yra Bolcmano konstanta ir T yra temperatūra. Gaunamas maždaug 54:46 santykis, kur stabilesnė ašinė konformacija yra gausesnė. Tai reiškia, kad kambario temperatūroje dominuoja ne vienas stabiliausias konformeras, jų pasiskirstymas yra beveik vienodas. Teoriškai, matricinės izoliacijos eksperimento metu, dėl žemų temperatūrų, užregistruotuose spektruose konformerų juostos turi atsiskirti [23]. Molekulė, esanti žemoje temperatūroje, neturi pakankamai šiluminės energijos įveikti aukšto energetinio barjero. Šio darbo atveju, net ir atlikus matricinės izoliacijos eksperimentą, charakteringos konformerų juostos yra persiklojusios. Galima spėti, jog taip

yra dėl žemo energetinio barjero. Tiksliai jo vertė darbo metu nebuvo apskaičiuota, tačiau yra keli argumentai, kurie pagrindžia tokį spėjimą. Pirmiausia, kaip ir minėta, matricinės izoliacijos spektruose stebimos ne atskiros, o persiklojusios konformerų spektrinės juostos. Antra, susidarymo entalpijų skirtumas tarp konformerų yra nedidelis, $\Delta H = 0,52$ kJ/mol, o teorinis konformerų santykis kambario temperatūroje yra 54:46, gausa beveik vienoda. Tai reiškia, kad dėl neaukšto energetinio barjero net ir žemose temperatūrose yra stebimi abu stabiliausi konformeriai. Dėl šių priežasčių galima teigti, jog 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano teoriškai numatomus konformerus galima įrodyti eksperimentiškai, tačiau dėl žemo energetinio barjero charakteringos konformerų spektrinės juostos persikloja ir jas atskirti yra sudėtinga.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Pirmą kartą užregistruoti ir ,panaudojant anharmoninius kvantinės chemijos skaičiavimus, interpretuoti, naujai susintetintų molekulių 1-fluoro-1-metil-silaciklopentano ir 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano virpesiniai spektrai, taikant M06-2X/6-311++G(3df,3pd) artinį.
2. Nustatyta, kad pakaitinis Si atomas ciklopentano žiede pakeičia žiedo struktūrą - žiede atsiranda daugiau laisvės deformaciniams virpesiams, stabiliausia ciklopentano Voko konformacija pasikeičia į Pusiau kėdės konformaciją.
3. Pirmą kartą teoriškai (MP2/aug-cc-pVTZ) nustatytas dviejų 1-fluoro-1-chlormetil-silaciklopentano stabilių konformerų, su susidarymo entalpijų skirtumu $\Delta H = 0,52$ kJ/mol, egzistavimas ir tai paaiškintina halogenų sąveika su penkianariu žiedu bei atostūmio jėgomis tarp jų.

Literatūra

- [1] C. A. Stortz, A. M. Sarotti, Exhaustive exploration of the conformational landscape of mono- and disubstituted five-membered rings by DFT and MP2 calculations, *RSC Adv*, 2019, 9, p. 24134-24145
- [2] S.J. Clarson, J.J. Fitzgerald, M.J. Owen, S.D. Smith, M.E. Van Dyke, *Advances, Silicones and Silicone Modified Materials*, ACS Symposium Series, vol. 1051, American Chemical Society, WA, 2010, ISBN: 9780841225596
- [3] A. Renslo, *The Organic Chemistry of Medicinal Agents*, University of California, 2016
- [4] K. P. Gable, CH 334 Organic chemistry, Chapter 2, Oregon State University, 2020, https://sites.science.oregonstate.edu/~gablek/CH334/Chapter2/CH2_LG.htm
- [5] M. C. Biewer, *Advanced Organic Chemistry*, University of Texas at Dallas Department of Chemistry, 2017, <https://personal.utdallas.edu/~biewerm/8-conformational.pdf>
- [6] Morsch et al., *Organic Chemistry*, LibreTexts, 2024, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_\(Morsch_et_al.\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(Morsch_et_al.))
- [7] P. Klaeboe, Conformational studies by vibrational spectroscopy: a review of various methods, *Vibrational Spectroscopy*, p. 3-17, 9, 1995
- [8] L. Fernholt and K. Kveseth, *Acta Chem. Scand.*, 1979, 33, p. 335
- [9] E. Fitzgerald and G.J. Janz, *J. Mol. Spectrosc.*, 1957, 1, p. 49
- [10] D. C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, New York, 2001, ISBN: 0-471-22065-5
- [11] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry (Second Edition)*, West Sussex, 2007, ISBN-13 978-0-470-01186-7 (HB)
- [12] R. Bjornsson, I. Arnason, Conformational Properties of Six-membered Heterocycles: Accurate Relative Energy Differences with DFT, the Importance of Dispersion Interactions and Silicon Substitution Effects, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, p. 8689-8697, DOI: 10.1039/b910016d
- [13] P.J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, 2011, ISBN: 978-0-12-386984-5
- [14] V. Šablinskas, J. Čeponkus, *Modernioji molekulių virpesių spektrometrija*, Vilnius, 2014
- [15] Agilent Technologies, *ATR Sampling Accessories for the Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer*, 2022, 5991-6858EN
- [16] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry (Second Edition)*, New Jersey, 2007, ISBN: 978-0-471-19404-0

- [17] C. D. Dyer, Chemical Applications of Fourier-transform Raman spectroscopy, University of Southampton, 1995
- [18] Thermo Fisher Scientific, Introduction to Raman Spectroscopy, 2023, BR50556_E 07/23M
- [19] P.M.V Raja, A.R. Barron, Raman and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, <https://chem.libretexts.org/@go/page/55879?pdf>,
- [20] Ruhr-Universität Bochum, Organic Chemistry II – Physical Organic Chemistry: Matrix Isolation, <https://www.ruhr-uni-bochum.de/oc2/matrix.html>, 2010
- [21] P. E. Kadam, Matrix Isolation of Highly Reactive Organic Intermediates, 2017, p. 11-15
- [22] D. F. Dinu, M. Podewitz, H. Grothe, T. Loerting, K.R. Liedl, Decomposing anharmonicity and mode-coupling from matrix effects in the IR spectra of matrix-isolated carbon dioxide and methane, J. Chem. Phys., 2020, 22, p. 17932-17947
- [23] O. Hassel, B.Ottar, The Structure of Molecules Containing Cyclohexane or Pyranose Rings, Acta Chem. Scand. 1947, 1, 929-943, DOI: 3891/acta.chem.scand.01-0929

Summary

In this work two newly synthesized molecules, 1-fluor-1-methyl-silacyclopentane and 1-fluor-1-chlormethyl-silacyclopentane, were analyzed to determine the effect of different radicals on conformations of a silacyclopentane ring. Using a combination of theoretical calculations and experimental vibrational spectroscopy methods (IR and Raman) several things have been determined. Firstly, the presence of a Si atom in a cyclopentane ring has a profound effect on the conformation of the ring – in the case of cyclopentane the most stable conformer is the envelope conformer, while for a silacyclopentane ring it is the half-chair conformer. Secondly, the presence of radicals also has an effect on molecular structure. 1-fluor-1-methyl-silacyclopentane possesses only one stable conformer, the axial conformer, due to the preference of the methyl group to occupy a pseudo-equatorial position that decreases the overall steric strain. 1-fluor-1-chlormethyl-silacyclopentane on the other hand has two stable conformers (axial and equatorial) with $\Delta H = 0.52$ kJ/mol, the relatively small energy difference implies that these conformers are constantly changing between each other. Two conformers exist due to the interactions between the halogen atoms and the silacyclopentane ring, as well as repelling forces between the halogen atoms themselves.