

CZU: 547:547.291

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p65-68

## PSEUDO EFECTUL JAHN-TELLER ÎN STAREA DE TRANZIȚIE A TRANSFERULUI DUBLU DE PROTONI ÎN DIMERUL ACIDULUI FORMIC

### PSEUDO JAHN-TELLER EFFECT IN THE TRANZISION STATE OF THE DOUBLE PROTON TRANSFER IN THE FORMIC ACID DIMER

*Iolanta Bălan, dr., cercet.șt.superior, lector univ., USM, Institutul de Chimie*

*Mihail Gorbaciov, dr., cercet.șt.superior, USM, Institutul de Chimie*

*Natalia Gorincioi, dr., cercet.șt.coord., USM, Institutul de Chimie*

*Iolanta Balan, PhD, senior scientific researcher, lecturer, MSU, Institute of Chemistry*

*ORCID: 0000-0002-8704-1344, ibalan02@yahoo.com*

*Mikhail Gorbachev, PhD, senior scientific researcher, MSU, Institute of Chemistry*

*Natalia Gorinchoy, PhD, leading scientific researcher, MSU, Institute of Chemistry*

*ORCID: 0000-0003-4529-9061*

**Abstract.** *This paper reflects a theoretical study of double proton transfer in formic acid dimer (as a model) using the Pseudo Jahn-Teller Effect (PJTE) theory and ab initio calculations of electronic structure and adiabatic potential energy curves. The estimated PJTE parameters demonstrate the instability of the highly symmetric nuclear configuration of the studied dimer with respect to the displacement of the protons from the central position to one of the formic acid molecules. The reason for this instability is the PJT coupling between the ground  $^1A_g$  and excited  $^1B_{1g}$  electronic states.*

**Keywords:** *formic acid dimer, Pseudo Jahn-Teller Effect, double proton transfer, vibronic parameters.*

#### Introducere

Transferul de protoni este una dintre cele mai simple și fundamentale reacții din chimie și biologie. Cel mai obișnuit tip de tautomerism în chimia organică implică structuri care diferă prin punctul de atașare a hidrogenului, iar echilibrul keto-enol implică transferul de protoni între atomii de azot, de carbon și oxigen. Transferul intermolecular de protoni este implicat în reacțiile acizilor cu bazele, care, conform teoriei Lowry–Brønsted, sunt substanțe care sunt donatori și, respectiv, acceptori de protoni. Transferul multiplu de protoni este omniprezent și în organismele vii, cum ar fi în reacțiile de mutație a ADN-ului sau reacțiile de cataliză a enzimei. În acest domeniu, sistemele de transfer dublu de protoni au o importanță extraordinară, deoarece pot servi drept șablon pentru perechile de baze ADN. Dimerii acizilor carboxilici sunt adesea folosiți ca modele pentru transferul mai multor protoni, dintre care dimerul acidului formic (DAF) este cel mai simplu. Prin urmare, sistemul DAF a fost considerat de mult timp ca prototip pentru mai multe studii de transfer de protoni [1-3]. Desigur, trebuie menționat că o simulare realistă a proceselor de transfer de protoni în mediul chimic sau biologic real ar necesita un model mai complex, deoarece așa factori precum moleculele de solvent, moleculele de apă (sfera de hidratare), câmpul electric local, ș.a. joacă roluri importante.

În această lucrare, a fost studiat cuanto-chimic transferul dublu de protoni în dimerul acidului formic prin abordarea Pseudo Efectului Jahn-Teller (PEJT).

#### Rezultate și discuții

Recunoașterea importanței transferului de protoni în procesele chimice a inspirat o serie de studii experimentale și teoretice asupra sistemelor model simple. După cum s-a demonstrat într-o

serie de lucrări [4-6] determinarea naturii procesului de transfer a protonului în soluții apoase teoretic poate fi descris ca mișcarea protonului prin suprafața energetică a potențialului adiatic (SEPA) dublu-curbată de-a lungul coordonatei ( $Q$ ) legăturii de hidrogen. Estimarea parametrilor vibronici (numiți și parametri PEJT) ai curburii  $K$  a SEPA a sistemului în direcția  $Q$  de la configurația înalt-simetrică va descrie, din punct de vedere a PEJT, stabilitatea sau instabilitatea configurației nucleare pentru sistemul molecular respectiv.

În lucrarea de față, valorile parametrilor PEJT au fost estimate prin fitarea curbelor energetice calculate *ab initio* a DAF de-a lungul coordonatei de instabilitate (echivalentă cu deplasarea protonilor centrali în direcții opuse către o moleculă-monomer de acid formic) la formula generală, obținută din teoria vibronică. În cel mai simplu caz al problemei PEJT cu două niveluri, când doar o stare excitată joasă contribuie în esență la instabilitatea stării fundamentale în configurația de referință, rădăcinile ecuației seculare corespunzătoare sunt:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_{01} + K_{02})Q^2 + \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_{01} - K_{02})Q^2 - \Delta\right]^2 + 4F^2Q^2} \quad (1)$$

unde  $K_{01}$  și  $K_{02}$  sunt constantele de forță primară în starea fundamentală și, respectiv, starea excitată activă,  $F$  este constanta de cuplare vibronică, iar  $\Delta_{12}$  este decalajul de energie dintre stările mixate vibronic,  $\Delta_{12} = E_2 - E_1$ .

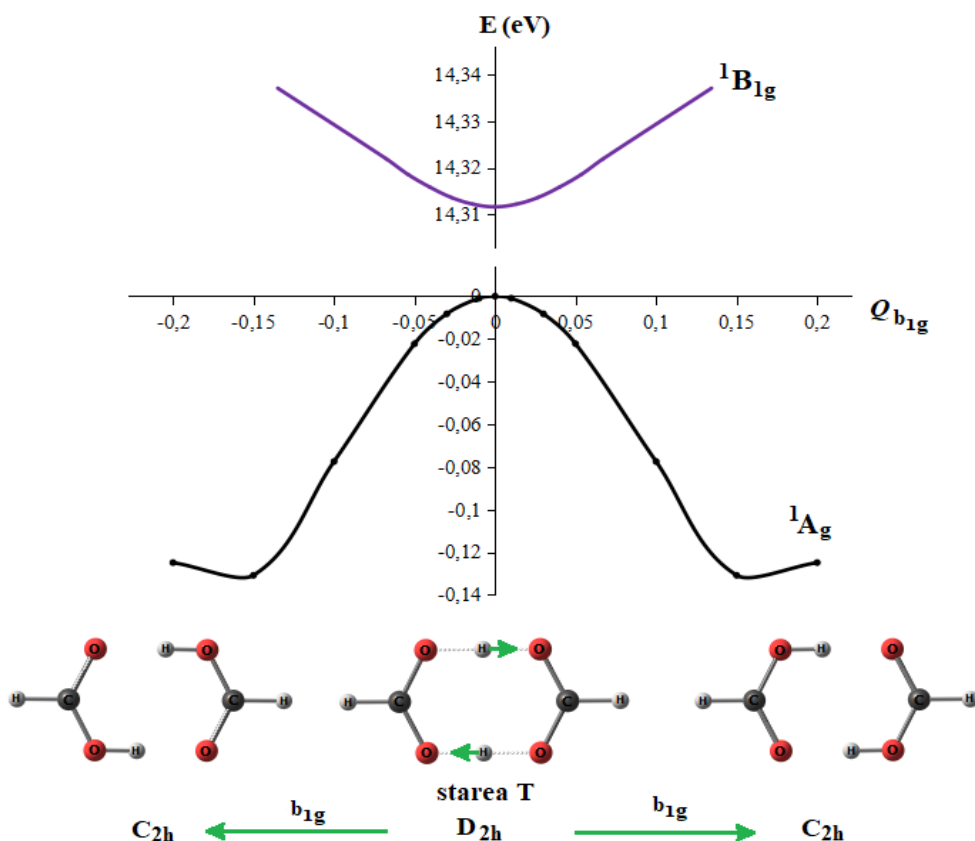
Optimizarea geometriei și calculele structurii electronice a dimerului acidului formic în configurațiile nucleare  $D_{2h}$  și  $C_{2h}$  au fost efectuate în cadrul metodei RHF SCF și SCF-CI folosind setul de bază 6-311G(p) [7], spațiul activ al CI include trei orbitali moleculari ocupați și cinci inferiori neocupați. Toate calculele au fost efectuate utilizând versiunea PC GAMESS [8] a pachetului QC GAMESS (US).

Configurația nucleară înalt-simetrică  $D_{2h}$  a DAF corespunde unei stări de tranziție (T) în care atomii de hidrogen centrali sunt amplasați la distanțe echivalente între moleculele-monomer de acid formic. Optimizarea geometriei în simetria  $D_{2h}$  indică o frecvență imagină de  $1770,38 \text{ cm}^{-1}$  (a se vedea Tabelul 1) ce corespunde transferului dublu a protonilor centrali către o moleculă-monomer de acid formic (indicată prin săgeți în Fig. 1), considerată coordonată de deformare  $Q$  în teoria vibronică.

**Tabelul 1. Parametrii geometrici pentru DAF în starea T ( $D_{2h}$ ) și deformată ( $C_{2h}$ )**

	$D_{2h}$	$C_{2h}$
$E_{tot}$	-377,6361 u.a.e.	-377,6647 u.a.e.
$\omega_i (b_{1g})$	1770,38 $\text{cm}^{-1}$	-
$R_{H^*-O}$	1,186 Å	0,959 Å
$R_{O-O}$	2,373 Å	2,803 Å
OCO	126,3 °	125,9 °
q (H*)	0,386	0,322
q (O)	-0,475	-0,373

În Fig. 1 este reprezentat profilul energetic pentru stările fundamentale  $^1A_g$  și excitate  $^1B_{1g}$  respective, din produsul vibronic al cărora rezultă deformarea de tip  $b_{1g}$ , respective coordonata de deformare  $Q_{b_{1g}}$ . Astfel explicația transferului dublu de protoni în starea de tranziție a DAF studiat, din punct de vedere a teoriei vibronice se reduce la soluționarea problemei PEJT ( $A_g + B_{1g}$ ) $\otimes b_{1g}$ . Starea fundamentală  $^1A_g$  are un minim la  $Q_{b_{1g}} = 0,15 \text{ Å}$  și indică stabilizarea DAF în configurația deformată de simetria  $C_{2h}$  cu o diferență de 3,02 kcal/mol.



**Fig. 1. Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul DAF**

Valorile parametrilor PEJT (Tabelul 2) au fost estimate prin fitarea profilurilor energetice calculate *ab initio* a sistemului DAF de-a lungul coordonatei de instabilitate (echivalentă cu deplasarea protonilor centrali către o moleculă-monomer) la formula generală (ecuația 1), obținută din teoria vibronică.

**Tabelul 2. Valorile parametrilor vibronici: Constanta de cuplare PEJT  $F$ , decalajul de energie  $\Delta$ , constantele primare de forță  $K_{01}$  și  $K_{02}$  și constanta de forță  $K_{gr}$  în configurația  $D_{2h}$  pentru DAF**

<i>Parametrii vibronici</i>	$(A_g + B_{1g}) \otimes b_{1g}$
$K_{01}$ (eV/Å <sup>2</sup> )	19.429
$K_{02}$ (eV/Å <sup>2</sup> )	405.1429
$F$ (eV/Å)	17.0835
$\Delta$ (eV)	14.31
$K_{gr} = K_{01} - 2F^2/\Delta$ (eV/Å <sup>2</sup> )	-21,36

Din Tabelul 2 se observă că constanta rezultată  $K_{gr}$  are valoare negativă, fapt datorat PEJT dintre stările fundamentale și excitate respective.

## Concluzii

În această lucrare, folosind sistemul DAF ca exemplu, s-a demonstrat că legăturile de hidrogen din dimerii acizilor carboxilici pot fi descrise în cadrul Pseudo Efectului Jahn-Teller; toate curbele de energie potențială calculate de-a lungul deplasărilor protonilor centrali către o moleculă-monomer coincid în întregime cu cele prezise din teoria generală vibronică. Astfel, dependența funcțională a energiei potențiale de coordonatele de instabilitate  $\varepsilon(Q_{b1g})$  care rezultă din teoria PEJT, cu parametrii

estimați folosind calcule cuanto-chimice, poate servi ca model analitic parametrizat al potențialului adiabatic, care poate fi utilizat pentru a simula procesul de transfer dublu de protoni în astfel de sisteme.

### **Mulțumiri**

*Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare (nr.: 20.80009.5007.27) „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.*

### **Bibliografie**

1. LIU, H.; CAO, J.; BIAN, W. *Double proton transfer in the dimer of formic acid: an efficient quantum mechanical scheme*. *Front. Chem.*, 2019, 7(676), pp. 1-10. DOI: 10.3389/fchem.2019.00676
2. FARFÁN, P.; ECHEVERRI, A.; DIAZ, E.; TAPIA, J.D.; GÓMEZ, S.; RESTREPO, A. *Dimers of formic acid: Structures, stability, and double proton transfer*. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147, 044312, pp. 1-8. DOI: 10.1063/1.4985880
3. CAMINATI, W.; LI, W.; EVANGELISTI, L.; GOU, Q.; MEYER, M. *Barrier to proton transfer in the dimer of formic acid: a pure rotational study*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 131(3), pp. 869-875. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201812754>
4. GORINCHOY, N.; BALAN, I.; POLINGER, V.; BERSUKER, I. *Pseudo Jahn-Teller origin of the proton-transfer energy barrier in the hydrogen-bonded [FHF] system*. *Chemistry Journal of Moldova*, 2021, 16(1), pp. 115-120. DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.834>
5. GERU, I.I.; GORINCHOY, N.N.; BALAN, I.I. *Pseudo Jahn-Teller origin of the proton tunneling in Zundel cation containing water clusters*. *Ukrainian Journal of Physics*, 2012, 57(11), pp. 1149-1155. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ukjourph\\_2012\\_57\\_11\\_9](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ukjourph_2012_57_11_9)
6. BALAN, I.; GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; ARSENE, I. *Originea pseudo Jahn-Teller a barierei de energie a transferului de proton în dimerii protonați*. Conferința științifico-practică internațională „Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă” Ediția a-IX-a, 19-20 martie 2022, v.2 chimie, pp. 43-49.
7. HEHRE, W.J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J.A. *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules*. *The Journal of Chemical Physics*, 1972, 56(5), pp. 2257-2261. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
8. GRANOVSKY, A.A. *GAMESS - computational chemistry program*. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>