

**ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ
И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
ГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, О. Н. Гречухина
Астраханский государственный университет,
г. Астрахань (Россия)*

Колебательная динамика молекул проявляется в ИК области, поэтому ИК и КР спектры наиболее часто используются для получения информации о структуре молекул, и их конформационных свойствах. Наряду с расширением области практического применения спектроскопии, получили также существенное развитие теоретические методы исследования молекулярной колебательной динамики. Но возможность прогнозирования

геометрического строения молекул и их свойств появилась только с развитием квантовой теории. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных (ОН) шестичленных циклических соединений рассмотрим на примере гидроксифенолов, поскольку интерпретация их колебательных состояний широко представлена в периодической литературе и не подвергается сомнению, она основана на решении обратных задач [2, 4–5]. Квантовомеханические расчеты фундаментальных колебаний замещенных бензола, представленные в монографии [1], подтверждают правильность предложенного в работах [2, 4–5] отнесения.

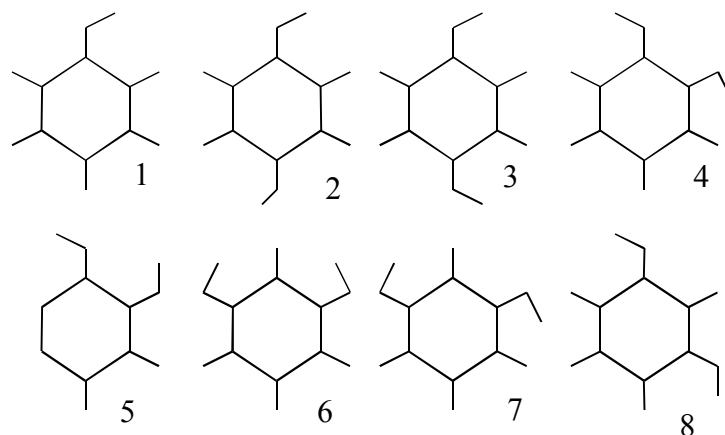


Рис. 1. Молекулярные модели фенола (1), парагидроксифенола (2, 3), ортогидроксифенола(4, 5), метагидроксифенола (6–8).

Для гидроксизамещенных шестичленных циклических соединений принято считать [2, 6], что гидроксильная группа лежит в плоскости кольца, хотя из соображений симметрии для моногидроксибензола (фенола) плоскости бензольного кольца и фрагмента СОН должны быть ортогональны друг к другу. Для дигидроксизамещенных бензола (орто-, мета- и пара-) возможно наличие изомеров, связанных с взаимным расположением гидроксильных фрагментов как относительно плоскости шестичленного кольца, так и относительно друг друга (рис. 1).

Целью данной работы является моделирование колебательных состояний и анализ конформационных свойств моно- и дигидроксизамещенных фенола, основанный на расчетах параметров адиабатического потенциала в рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Модель молекулярных колебаний. Для описания молекулярных колебаний будем исходить из модельного гамильтониана вида:

$$2H^{(v)} = v_s (P_s^2 + (Q^s)^2) + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/2} P_\beta \mu^{1/4} + \frac{1}{3} F_{srt} Q^s Q^r Q^t + \frac{1}{12} F_{srut} Q^s Q^r Q^t Q^u. \quad (1)$$

$P_\alpha = L(\alpha, sr) Q^s P_r$; $L(\alpha, sr)$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний (в см^{-1}); Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями ато-

мов; F_{srt} и F_{srtr} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы).

Уравнение (1) можно решить методами теории возмущения. Энергии колебательных состояний определяются следующим соотношением:

$$E^V = \nu_s (V_s + 1/2) + \chi_{sr} (V_s + 1/2)(V_r + 1/2). \quad (2)$$

Здесь V_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния, χ_{sr} – ангармонические постоянные, определяющие сдвиг фундаментальных полос колебаний.

Анализ гармонических и ангармонических параметров адиабатического потенциала (квадратичных, кубических и квартичных силовых постоянных) исследуемых замещенных фенола осуществлялся в 12 различных базисах: от 6-31G* до 6-311++G**.

Модельные расчеты проводились для различного положения плоскостей гидроксильного фрагмента относительно плоскости шестичленного кольца. Положительные значения частоты крутильного колебания гидроксильного фрагмента ($\chi_{\text{ССОН}}$) достигается лишь для плоской конфигурации соединения. Этот факт исключает возможность свободного вращения фрагмента ОН относительно оси СО и дает основание предполагать наличие двух локальных минимумов для соответствующего сечения адиабатического потенциала, разделенных высоким потенциальным барьером.

В случае неплоской исходной конформационной модели фенола, плоскость симметрии молекулы перпендикулярна плоскости бензольного кольца ($\chi_{\text{ССОН}} = 90^\circ$), квантовый расчет квадратичных параметров адиабатического потенциала фундаментальных колебаний фиксирует значение ниже $\sim 350 \text{ см}^{-1}$. Все остальные исходные неплоские конфигурации фенола в результате оптимизации геометрии приводятся к плоской конформации соединения.

Выбор базиса расчета несущественно отражается на величинах рассчитанных частот колебаний моно- и дигидроксизамещенных бензола в гармоническом приближении. Исключение составляет значение частоты валентного колебания связи ОН. Различие достигает величины $\sim 80 \text{ см}^{-1}$. Для сводных молекул такое различие не сказывается на интерпретации высокочастотной области колебательного спектра, но предпочтительнее базисы 6-311G** и 6-311++G**.

Для оценки ангармонического смещения частот фундаментальных колебаний воспользуемся формулами (3) и (4) для ангармонических постоянных. При этом необходимо учитывать тот факт, что численные методы, заложенные в технологии «Gaussian» [3] зачастую неработоспособны в низкочастотном диапазоне. Особенно это касается многоминимумной потенциальной поверхности или отдельного сечения этой поверхности, что и имеет место для крутильных колебаний гидроксильного фрагмента.

Таблица 1

Интерпретация колебательного спектра фенола

Форма	$\nu_{\text{экс}}$	ν_2	ν_M	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
qOH	3615	3834	3639	3636	54,1	106
β, β_{OH}		1371	1330	1338	35,1	0,32
QCO, β		1289	1251	1260	78,5	7,97
$\beta_{\text{OH}}, \beta, Q$		1200	1165	1175	138	4,97
β_{CO}		406	397	405	9,95	0,39
ρ_{CO}, χ		516	504	511	13,3	0,10
χ_{OH}		342	335	-	111	2,77

Таким образом, оценка ангармонического смещения частот для гидроксизамещенных бензола в рамках метода DFT/B3LYP корректно может быть осуществлена лишь для высокочастотной области спектра, к примеру, для валентных колебаний связей ОН. Действительно, основной вклад в ангармоническое смещение частот вносят диагональные ангармонические постоянные (χ_{ss}). Согласно соотношению (3) за это ответственны первые два слагаемые. Третье слагаемое равно нулю ($F_{ssr} = 0$), если индекс r относится к неплоским (антисимметричным) колебаниям, что имеет место для крутильного колебания гидроксильного фрагмента.

Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний парагидроксифенола

Форма	Модель симметрии C_{2h}			Модель симметрии C_{2v}			
	ν_2	ν_M	ИК/КР	ν_2	ν_M	ИК	КР
qOH	3839	3644	210	3839	3644	42,6	151
qOH	3838	3643	110	3838	3643	63,7	57,3
Q, β_{OH}	1362	1321	59,1	1363	1322	10,1	2,63
β, β_{OH}	1361	1320	1,27	1357	1316	102	0,56
QCO	1295	1257	18,2	1296	1258	0,02	18,5
QCO, γ, β	1270	1233	165	1271	1233	123	0,27
β_{OH}, β	1205	1170	9,75	1201	1167	325	3,66
$\beta_{\text{OH}}, Q, \beta$	1188	1154	282	1186	1152	9,40	4,09
β_{CO}	449	438	0,45	448	438	22,3	0,18
β_{CO}	343	335	17,4	342	335	0,01	0,40
χ, ρ_{CO}	705	688	0,37	705	687	0,00	0,35
ρ_{CO}, χ	520	508	23,5	519	507	23,6	0,00
ρ_{CO}	370	362	1,99	369	361	0,00	2,10
χ_{OH}	300	293	221	298	292	219	1,67
χ_{OH}	296	290	5,53	294	288	0,00	3,71

Влияние недиагональной ангармонической постоянной определяется величиной квартичной силовой постоянной F_{ssrr} . Остальные слагаемые малы. Если учитывать критерии применимости теории возмущения, то квартичные постоянные не должны превышать значения квадратичных (гармонических) параметров адиабатического потенциала.

Таблица 3

Интерпретация колебательного спектра ортогидроксифенола

Форма	Модель симметрии C_s				Модель симметрии C_{2v}			
	ν_2	ν_M	ИК	КР	ν_2	ν_M	ИК	КР
φ_{OH}	3850	3655	73,7	106	3835	3640	13,7	171
φ_{OH}	3789	3598	93,9	62,4	3834	3639	101	42,6
Q, β , β_{OH}	1401	1358	36,1	2,37	1379	1337	69,7	7,32
β , β_{OH}	1363	1322	66,1	1,61	1370	1328	11,8	1,16
Q_{CO} , Q, β	1299	1261	177	7,07	1308	1270	134	7,55
Q_{CO} , β	1274	1236	81,9	1,86	1286	1248	24,2	3,32
β_{OH} , Q	1212	1177	44,1	4,25	1200	1165	314	0,45
β_{OH} , β	1170	1137	95,1	3,52	1186	1152	14,4	3,45
β_{CO}	448	438	7,77	0,76	454	443	4,06	1,29
β_{CO}	310	304	5,02	0,27	311	305	12,2	0,63
χ , ρ_{CO}	708	691	0,04	0,01	709	691	0,00	0,00
ρ_{CO} , χ	459	449	4,14	1,04	462	452	1,70	0,28
χ_{OH}	429	419	72,7	1,10	344	336	174	1,45
χ_{OH}	209	204	126	0,92	321	314	0,00	4,68

Для подтверждения достоверности проведенного анализа ангармонического смещения полосы, интерпретируемой как валентное колебание связи OH, сравним силовые постоянные, рассчитанные в различных базах. Кубическая (F_{sss}) и квартичная (F_{ssss}) силовые постоянные укладываются, соответственно, в интервал $2590 - 2610 \text{ см}^{-1}$ и $1505 - 1580 \text{ см}^{-1}$. Что говорит о характеристичности ангармонических силовых постоянных для валентного, колебания связи OH в свободных молекулах (газы, пары, замороженные матрицы) гидроксизамещенных бензола.

Таблица 4

Интерпретация колебательных состояний метагидроксифенола

Форма	Модель сим. C_s			Модель сим. C_{2v}			Модель сим. C_{2v}		
	ν	ИК	КР	ν	ИК	КР	ν	ИК	КР
φ_{OH}	3639	55,3	110	3641	4,30	206	3641	90,5	158
φ_{OH}	3637	58,9	96,5	3640	112	1,54	3640	12,2	43,7
Q, β_{OH}	1337	22,5	1,10	1333	139	0,02	1335	56,5	1,47
β , β_{OH}	1307	6,11	3,06	1303	37,7	1,02	1301	30,1	8,37
Q_{CO} , γ	1295	72,8	7,64	1294	76,6	9,72	1184	98,9	4,95
β_{OH} , Q_{CO}	1196	13,2	2,81	1201	0,06	0,93	1178	123	0,09
β_{OH} , Q_{CO}	1170	243	2,92	1181	62,8	4,92	1152	108	4,27
β	1138	135	2,25	1123	223	0,08	1134	138	0,84
β_{CO}	468	6,67	0,24	464	17,6	0,20	471	21,9	0,18
β_{CO}	325	11,7	0,80	326	3,31	0,26	325	4,18	1,40
ρ_{CO} , χ	668	15,9	0,03	664	15,1	0,04	667	19,5	0,00
ρ_{CO} , χ	613	1,48	0,04	615	0,00	0,02	610	0,00	0,04
χ_{OH}	350	181	1,79	333	0,00	5,38	322	0,00	1,24
χ_{OH}	330	38,2	3,72	327	206	0,02	320	210	4,12

Набор фундаментальных колебаний моно- и дигидроксизамещенных бензола можно разделить на две части. Первая часть включает колебания бензольного остова, вторая – колебания фрагментов СОН. В таблицах 1–4 предложена интерпретация фундаментальных колебаний, в которых участвуют фрагменты СОН. Интерпретация колебаний бензольного остова (C_6H_5 и C_6H_4) моно- и дизамещенных бензола соответствует, представленной в литературе [4–6]. Интенсивные полосы в ИК и КР спектрах, интерпретированные как валентные колебания связей ОН, могут быть использованы при спектральной идентификации соединений, а по интенсивностям ряда полос в ИК спектрах можно идентифицировать конформационную модель. Для парадигдгидробензола (табл. 2) это полосы $\sim 1360\text{ см}^{-1}$, 1200 см^{-1} . Для ортодигидробензола (табл. 3) и метади гидрофенола (табл. 4) – четыре полосы в диапазоне $1370\text{--}1150\text{ см}^{-1}$.

Заключение. Результаты моделирования конформационных моделей гидроксизамещенных фенола дают основание утверждать, что методы функционала плотности позволяют осуществлять предсказательные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний шестичленных циклических соединений, содержащих гидроксильную группу.

Литература

1. Пулин, В. Ф. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : Изд-во СГТУ, 2002. – 569 с.
2. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
3. Gaussian 03. Revision A.7. Frisch M. J. [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian. Inc., 2003.
4. Green, J. H. S. Vibrational spectra of disubstituted benzenes / J. H. S. Green // Spectrochim. Acta. – 1970. – 26A, № 7. – P. 1503–11533.
5. Green, J. H. S. Vibrational spectra of monosubstituted benzenes / J. H. S. Green // Spectrochim. Acta. – 1970. – 26A, № 9. – P. 1925–1938.
6. Rao, P. R. Vibrational analysis of substituted phenols / P. R. Rao, G. R. Rao // Spectrochim. Acta. – 2002. – 58A, № 14. – P. 3039–3065.