

02

Влияние водородной связи на структуру и инфракрасный спектр 2-бензилфенола

© Л.М. Бабков¹, Н.А. Давыдова², Я. Баран³, А.Д. Панферов¹, И.В. Перетокина (Ивлиева)¹

¹ Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

² Институт физики НАН Украины, 02000 Киев, Украина

³ Институт исследования низких температур и структуры ПАН, 50-422 Вроцлав, Польша

e-mail: lmbabkov@gmail.com

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

В окончательной редакции 15.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

Исследовано влияния водородной связи на структуру и колебательные спектры 2-бензилфенола. Инфракрасные (ИК) спектры измерены в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в интервале температур $11\text{--}335\text{ К}$ в стабильной и метастабильной твердокристаллических фазах и в жидкости. Методом теории функционала плотности V3LYP/6-31g(d) построены структурно-динамические модели наиболее устойчивого в стабильной кристаллической фазе конформера молекулы 2-бензилфенола и его Н-комплексов: фрагмента цепочечного ассоциата и циклического тетрамера. Рассчитаны параметры адиабатических потенциалов: минимальная энергия, оптимальная геометрия, силовые постоянные, дипольный момент. Рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний и их интенсивности в ИК спектрах. На основе анализа результатов моделирования и измерений сделаны выводы о структуре образцов 2-бензилфенола и дана интерпретация его ИК спектров.

Ключевые слова: молекула, Н-комплекс, молекулярное моделирование, структура, ИК спектр.

DOI: 10.21883/OS.2023.06.55907.122-23

Введение

Соединение 2-бензилфенол ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$) относится к классу одноатомных спиртов, обладает уникальными свойствами, благодаря которым в течение продолжительного времени является объектом теоретических и экспериментальных исследований [1–6]. Важной проблемой при переработке ядерных и оборонных отходов является отделение цезия. Установлено [1], что 2-бензилфенол, введенный в состав супрамолекулярных ансамблей, превращает их в эффективные и высокоселективные экстрагенты Cs^+ , с помощью которых распознают цезий. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) [1] гидроксильная группа молекулы 2-бензилфенола, находящейся в тетрагональной решетке, ориентирована к оси симметрии четвертого порядка так, что с помощью водородных связей четыре эквивалентные относительно операции симметрии молекулы образуют циклические тетрамеры. 2-бензилфенол обладает полиморфизмом и стеклофазой [2–6]. Его структура и ИК спектры комплексно (теория, эксперимент) исследовались в работе [2]. Авторами показано, что в твердокристаллической фазе конформация молекулы 2-бензилфенола соответствует одному из четырех минимумов потенциальной энергии, предсказанных неэмпирическими квантово-химическими расчетами для изолированной молекулы. Выяснено, что в расплавленном состоянии и в разбавленных растворах CSl_4 этот конформер

существует с еще двумя спектрально различимыми конформерами. Установлено, что наличие нескольких конформеров проявляется в соответствующем количестве полос в области $2840\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ ИК спектра, $\nu_s\text{CH}_2$ и $\nu_{as}\text{CH}_2$, относящихся к валентным колебаниям связей С–Н. Установленный факт стал экспериментальным подтверждением чувствительности частот указанных колебаний к конформационным изменениям. В работе [6] экспериментально методами дифференциальной сканирующей калориметрии и колебательной ИК спектроскопии исследованы кристаллический полиморфизм, процесс стеклования и водородная связь в 2-бензилфеноле. На основе анализа ИК спектров метастабильной фазы в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ авторы сделали вывод, суть которого в том, что в отличие от структуры 2-бензилфенола в стабильной полиморфной модификации, состоящей из Н-комплексов в виде циклических тетрамеров, в метастабильной полиморфной модификации его структура может быть представлена Н-комплексами в виде цепочечных ассоциатов.

Учитывая интерес к 2-бензилфенолу со стороны как фундаментальной науки, так и приложений, мы продолжили его исследования. Их целью стало выяснение влияния водородной связи на структуру и ИК спектр 2-бензилфенола. Исследования носили комплексный характер и опирались на методы квантовой химии и колебательной ИК спектроскопии (эксперимент, теория). Впервые предстояло построить структурно-

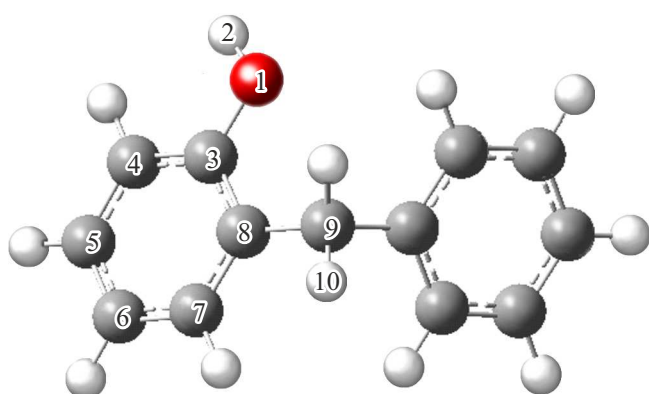


Рис. 1. Строение изолированной молекулы 2-бензилфенола.

динамические модели Н-комплексов 2-бензилфенола: циклического тетрамера и фрагмента цепочечного ассоциата, и на их основе сделать выводы о структуре образцов и интерпретировать измеренные ИК спектры.

Эксперимент и моделирование

Инфракрасные спектры 2-бензилфенола измерены в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при температурах 11, 295 К в стабильной и 295 К в метастабильной кристаллических фазах и при 335 К в жидкости на фурье-спектрометре модели IFS-88 фирмы Bruker с разрешением 2 см^{-1} . Образец исследуемого вещества закреплялся в криостате типа OxfordND 1754, обеспечивающем изменение температуры от 12 до 350 К. Контроллер температуры типа OxfordITC4 обеспечивал погрешность измерений 0.1 К. Программное обеспечение эксперимента осуществлялось с помощью комплекса OPUS. Образцы 2-бифенилметанола размещались между тщательно отполированными пластинками кристаллов CsI, прозрачными в ИК области. Пластинки кристаллов CsI закреплялись в держателе, который монтировался на холодный палец в криостате.

В моделировании использован метод теории функционала плотности (ТФП) B3LYP/6-31g(d) [7,8], реализованный в программных пакетах GAUSSIAN [9]. Минимизирована энергия, оптимизирована геометрия, вычислены механические (силовые постоянные) и электрооптические (дипольный момент) параметры изолированной молекулы 2-бензилфенола (I) и его Н-комплексов: фрагмента цепочечного ассоциата (II) и циклического тетрамера (III). В гармоническом приближении рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний и их интенсивности в ИК спектрах молекулы и ее Н-комплексов. Для удобства анализа измеренных и рассчитанных ИК спектров проведена процедура масштабирования частот [10,11], широко используемая в международной практике, позволяющая таким способом преодолеть ограниченность гармонического приближения. Исходная модель изолированной молекулы

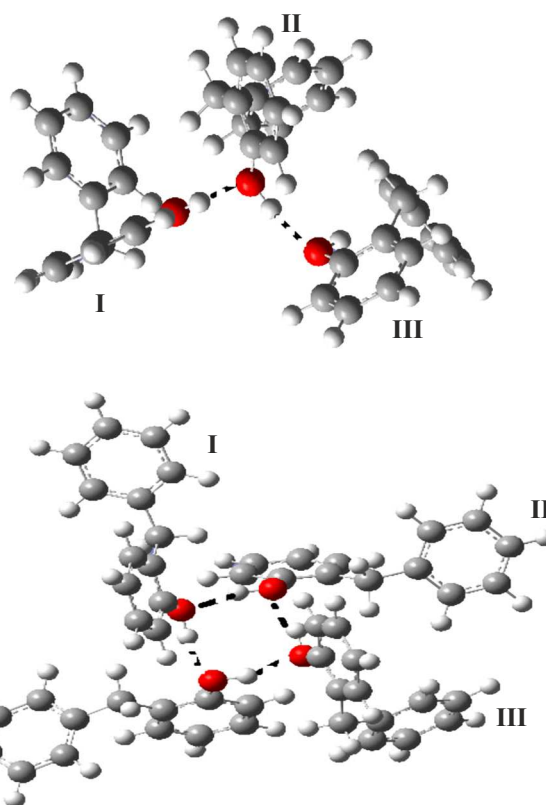


Рис. 2. Строение Н-комплексов II и III 2-бензилфенола.

соответствовала конформеру, реализующемуся согласно данным работ [2,6] в стабильной твердокристаллической модификации. Ее строение приведено на рис. 1. Для удобства введены обозначения (рис. 1 и табл. 2): R отнесено к метиленовой группе CH_2 , R1 и R2 — к фенильным кольцам, R3 — к гидроксильной группе. Вариант фрагмента цепочечного ассоциата представлен тремя молекулами, объединенными в Н-комплекс при обобществлении протона атомами кислорода гидроксильных групп соседних молекул. Модель циклического тетрамера соответствует данным PCA [1]. Строение Н-комплексов II и III показано на рис. 2. Римскими цифрами I, II, III и IV пронумерованы фрагменты Н-комплексов на рис. 2 и соответствующие им столбцы в табл. 1.

Обсуждение результатов

Структура

Минимальная энергия изолированной молекулы составила -577.831072 Hartree. Ее оптимизированная структура согласуется с данными работы [2] для конформера, реализующегося в стабильной модификации. Дипольный момент составил 1.385 D. Минимальные энергии Н-комплексов равны -1733.525552 Hartree (II) и -2311.380966 Hartree (III). Энергия водородной связи составляет -6.8 kkal/mol (II) и -8.8 kkal/mol (III), что

Таблица 1. Геометрические параметры молекулы и Н-комплексов 2-бензилфенола

Связь, Å	Молекула	Н-комплекс II			Н-комплекс III			
		I	II	III	I	II	III	IV
O1...H2	–	–	1.851	1.809	1.780	1.774	1.777	1.756
O1-H2	0.970	–	0.984	0.978	0.991	0.989	0.990	0.989
C3-O1	1.372	1.364	1.376	1.387	1.382	1.385	1.385	1.386
C3-C8	1.407	1.409	1.407	1.407	1.405	1.406	1.406	1.406
C3-C4	1.397	1.400	1.398	1.394	1.396	1.396	1.396	1.395
C8-C7	1.397	1.397	1.398	1.400	1.399	1.398	1.398	1.398
C8-C9	1.518	1.514	1.515	1.519	1.514	1.524	1.527	1.525
Угол, deg								
H2-O1...H2	–	–	113	–	99	102	100	102
H2...O1-C3	–	–	113	125	120	129	118	119
O1...H2-O1	–	–	162	102	168	165	166	164
C3-O1-H2	109	110	111	109	110	110	110	110
O1-C3-C8	117	117	118	122	118	117	117	117
O1-C3-C4	122	122	121	117	121	121	121	121
C3-C8-C4	121	120	121	122	121	122	122	122
C3-C8-C9	121	120	121	121	121	119	119	119
C7-C8-C9	121	121	121	122	123	123	124	123
C8-C9-C12	114	115	115	115	115	116	116	116

позволяет классифицировать ее как связь средней силы. Значения геометрических параметров Н-комплексов II и III лежат в пределах допустимых в структурной химии и оцениваются как достоверные. Таблица 1 иллюстрирует изменения геометрических параметров молекулы при комплексообразовании. Изменения имеют место лишь в окрестности водородного мостика. Длина водородной связи O1...H2 не превышает 1.851 Å в II и 1.780 Å в III. Длина связи O1–H2 увеличивается в пределах 0.008–0.021 Å, а связи C3–O1 — в пределах 0.004–0.015 Å. Исключением стал фрагмент I Н-комплекса II, в котором длина связи уменьшилась на 0.008 Å. В зависимости от фрагмента Н-комплекса длины связей различаются. Длины связей C–C изменяются незначительно: C3–C8 — в пределах ± 0.002 Å, C3–C4 — в пределах ± 0.003 Å, C8–C7 увеличивается не более, чем на 0.003 Å, C8–C9 уменьшается на 0.004 Å во фрагменте I комплексов II и III, а в остальных фрагментах увеличивается в пределах 0.009 Å. Изменения углов таковы, что вряд ли могут повлиять на спектр: их значения лежат в пределах $\pm 2^\circ$, и только во фрагменте III цепочечного ассоциата изменение достигает 5° для углов O1–C3–C8 и O1–C3–C4, что может быть отчасти обусловлено выбором варианта модели

фрагмента цепочечного ассоциата. Дипольные моменты Н-комплексов равны 5.113 D (II) и 0.418 D (III).

Инфракрасные спектры

Результаты моделирования ИК спектров молекулы 2-бензилфенола и ее Н-комплексов приведены в табл. 2. Таблица дана в сокращенном варианте из-за громозкости первоначального варианта, содержащего полный расчет ИК спектров молекулы и ее Н-комплексов. Таблица содержит данные о некоторых колебаниях, которые испытывают заметное влияние комплексообразования. В ней приведены номера нормальных колебаний, их частоты, ν , интенсивности, I и формы колебаний, опираясь на которые можно сделать отнесение. Большинство нормальных колебаний, проявляющихся в области $400 - 1650 \text{ cm}^{-1}$, в значительной степени делокализованы, что типично для соединений, содержащих циклические фрагменты. Данные табл. 2 иллюстрируют тот факт, что комплексообразование влияет на ряд областей ИК спектра молекулы. Анализ данных таблицы показывает, что это влияние состоит в расщеплении частот колебаний молекулы, их сдвигах и изменении интенсивности в большей или меньшей степени. Представляет интерес

Таблица 2. Измеренный и рассчитанные ИК спектры 2-бензилфенола

№	$\nu_{\text{экс}}, \text{cm}^{-1}$	Молекула		Тетрамер		Тример		Формы колебаний**
		$\nu_{\text{теор}}, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{ kkal/mol}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{ kkal/mol}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{ kkal/mol}$	
20		733	1.7	719	0.7	729	12.8	$\chi_{R1}(\text{CCCH}), \chi_{R1}(\text{CCCC}),$ $\chi_{RR1R3}(\text{CCCO}), \chi_{R1R3}(\text{CCOH}),$ $\chi_{RR1}(\text{CCCH}), \chi_{R1RR2}(\text{CCCC}),$ $\chi_{R1}(\text{HCCH}), \chi_{R1R}(\text{HCCC})$
				721	0.3	734	30.8	
				721	2.3	738	8.7	
				737	1.0			
	725 (с.)*					745	77.7	Деформационные колебания ядра Н-комплекса
21	734 (сп.)	748	23.6	744	53.1	748	29.1	$\chi_{R2}(\text{CCCH}), \chi_{RR2}(\text{CCCH}), \chi_{R2}(\text{CCCH}),$ $\chi_{R1}(\text{CCCH}), \chi_{R2R}(\text{CCCH}),$ $\chi_{R1}(\text{CCCC}), \chi_{R1R}(\text{CCCH}), \chi_{RR1R3}(\text{CCCH})$
				747	11.8	752	31.2	
				748	11.1	765	37	
				748	9.7			
22	770 (о.с.)	761	51.7	769	78.3	767	42.2	$\chi_{R1}(\text{CCCH}), \chi_{R1R3}(\text{HCCO}), \chi_{R1}(\text{HCCH}),$ $\chi_{R1R}(\text{CCCH}), \chi_{R1}(\text{CCCC}),$ $\chi_{R1R3}(\text{CCOH}), \chi_{RR1R3}(\text{CCCO})$
				770	69.6	770	50.0	
				771	1.2	785	46.4	
				772	14.7			
23	794 (сл.)	798	6.2	792	25.2	794	18.4	$\chi_{R2}(\text{CCCH}), \chi_{R2R}(\text{CCCH}), \chi_{RR2}(\text{CCCH}),$ $\chi_{R2}(\text{CCCC}), \varrho_{R1}(\text{CC}),$ $\chi_{R1}(\text{CCCH}), \chi_{R1RR2}(\text{CCCC}), \chi_{R2}(\text{HCCH}),$ $\varrho_{R1R3}(\text{CO}), \varrho_{RR2}(\text{CC}),$ $\varrho_{RR1}(\text{CC}), \gamma_{R}(\text{CCC}), \chi_{R1}(\text{HCCH}),$ $\gamma_{R1RR2}(\text{CCC}), \gamma_{R2}(\text{CCC}),$ $\chi_{RR2}(\text{CCCC}), \chi_{R1}(\text{CCCC}), \chi_{RR1R3}(\text{CCCO})$
				809	41.9	796	23.9	
				810	17.2	801	14.9	
				810	53.8			
24	818 (сп.)	829	0.8	822	21.3	828	3.9	$\chi_{R1R3}(\text{HCCO}), \chi_{R1}(\text{HCCC}), \chi_{R1}(\text{HCCH}),$ $\varrho_{RR2}(\text{CC}), \chi_{R2}(\text{CCCH}),$ $\gamma_{R1RR2}(\text{CCC}), \chi_{RR1}(\text{CCCC}),$ $\chi_{RR1R3}(\text{CCCO}), \chi_{R2}(\text{HCCH}),$ $\chi_{R1R}(\text{CCCC}), \chi_{R1R}(\text{HCCC})$
				823	91.9	829	6.4	
				831	47.5	830	3.4	
				838	98.0			
25	852 (сп.)	852	2.2	871	24.1	862	6.6	$\chi_{R1R3}(\text{HCCO}), \chi_{R1}(\text{HCCC}), \chi_{R1}(\text{HCCC}),$ $\chi_{R1R2}(\text{CCCC}), \chi_{R1}(\text{CCCC})$
				874	29.2	864	8.4	
				875	51.7	865	7.4	
				881	14.5			
				1228	223.7	1212	113.1	
45	1208 (с.)			1230	298.7	1228	85.6	$\beta_{R1R3}(\text{COH}), \varrho_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{CCH}),$ $\beta_{R1R}(\text{CCH}), \gamma_{R1}(\text{CCC})$
				1234	208.2	1244	49.6	
	1223 (о.с.)	1202	37.9	1240	15.3			
46	1254 (сп.) 1273 (пл.)	1264	54.7	1248	1.8	1244	44.9	$\varrho_{R1R3}(\text{CO}), \beta_{R1R3}(\text{COH}), \varrho_{R1}(\text{CC})$
				1252	6.4	1255	65.1	
				1253	11.5	1275	82.5	
				1257	2.7			
47	1278 (сп.)	1300	11.2	1277	76.4	1306	0.3	$\gamma_{R1RR2}(\text{CCC}), \beta_{R2R}(\text{CCH}), \chi_{RR2}(\text{HCCH}),$ $\chi_{RR1}(\text{HCCC}), \beta_{R1}(\text{CCH})$ $\varrho_{R2}(\text{CC}), \beta_{R1R}(\text{CCH}), \beta_{R2}(\text{CCH}),$ $\beta_{R1R3}(\text{COH}), \chi_{R1RR2}(\text{CCCC}),$ $\varrho_{RR1}(\text{CC})$
				1278	42.6	1310	5.2	
				1279	20.4	1311	5.5	
				1281	5.5			

Таблица 2. (продолжение)

№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{cm}^{-1}$	Молекула		Тетрамер		Тример		Формы колебаний**
		$\nu_{\text{теор}}, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{ kkal/mol}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{ kkal/mol}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{ kkal/mol}$	
51	1355 (с.)	1340	27.6	1374	62.6	1344	14.7	$Q_{R2}(\text{CC}), Q_{R2}(\text{CC}), \beta_{R1R}(\text{CCH}),$ $\beta_{R2}(\text{CCH}), \beta_{R1R3}(\text{COH}), \chi_{R1RR2}(\text{CCCC})$
				1375	68.9	1357	79.6	
				1384	360.9	1374	86.4	
				1386	12.5			
61	2841 (сл.) 2883 (сл.) 2901 (сл.) 2918 (сл.)	2917	27.4	2893	25.1	2896	31.0	$q_R(\text{CH})$
				2894	26.9	2901	13.6	
				2899	28.1	2906	20.1	
				2899	12.7			
63	3005 (сл.)	3019	18.4	3043	1.3	3030	13.1	$q_{R1}(\text{CH})$
				3044	1.0	3035	8.0	
				3044	1.4	3037	6.5	
				3036	10.6			
			3052	13.1	3040	8.2	$q_{R1}(\text{CH})$	
				3054	4.4	3042		6.3
				3054	12.9	3051		7.8
				3055	16.8			
72	3120 (-) 3400 (о.с.)	3570	39.6	3120	50.4	3273	1154.8	$q_{R3}(\text{OH})$
				3183	1666.2	3347	774.7	
				3229	1434.2			
				3229	1434.2			

* В скобках во втором столбце приведены качественные оценки интенсивностей измеренных полос ИКС: о.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, пл. — плечо.

** В таблице и в тексте использованы следующие общепринятые обозначения естественных колебательных координат: $q(\text{OH}), q(\text{CH}), Q(\text{CO}), Q(\text{CC})$ — валентные колебания связей OH, CH, CO, CC; $\beta(\text{CCH}), \beta(\text{COH}), \gamma(\text{CCC})$ — плоские деформационные колебания углов CCH, COH, CCC; $\chi(\text{CCCC}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{CCCH}), \chi(\text{HCCN}), \chi(\text{CCCO}), \chi(\text{HCCO})$ — неплоские деформационные колебания (колебания двугранных углов).

сопоставление данных табл. 2 с измеренными спектрами кристаллических модификаций и жидкости для ответа на основной вопрос: структура и состав образцов 2-бензилфенола.

Область 3150–3600 cm^{-1} наиболее информативна для выяснения влияния водородной связи на структуру и ИК спектр, так как наиболее чувствительна к ее образованию. На наличие водородной связи, формирующей Н-комплексы, в экспериментальных спектрах кристаллических модификаций и жидкости, измеренных при различных температурах, указывают аномально широкие интенсивные полосы в данной области (рис. 3, кривые 1–4), центры тяжести которых сдвинуты в длинноволновую сторону по отношению к рассчитанному пику кривой 1, соответствующему валентному колебанию $q(\text{O-H})$ изолированной молекулы. С повышением температуры от 11 до 295 К пик полосы в ИК спектре стабильной кристаллической модификации смещается в высокочастотную сторону на $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$, контур ее трансформируется (рис. 3, кривая 2), интенсивность пика кривой 2 уменьшается. Результаты моделирования ИК спектров качественно согласуются с данными эксперимента в этой области. При переходе от молекулы к циклическому тетрамеру частота колебания

$\nu_{72} = 3570 \text{ cm}^{-1}$ расщепляется на четыре компоненты, сдвигаясь в низкочастотную сторону соответственно на 450, 387, 371 и 341 cm^{-1} . При этом интенсивность колебаний возрастает соответственно в $\sim 1.3, 42, 48$ и 36 раз. При переходе от молекулы к цепочечному ассоциату частоты колебаний расщепляются на три компоненты и сдвигаются в низкочастотную сторону на 298, 223 и 172 cm^{-1} , интенсивность колебаний возрастает в $\sim 29, 20$ и 8 раз соответственно. Опираясь на результаты измерений (рис. 3, кривые 1, 2) и расчета (рис. 3, кривые II, III), можно заключить, что при 11 К в стабильной фазе преобладают Н-комплексы в виде циклических тетрамеров, а при 295 К к ним добавляются Н-комплексы в виде цепочечных ассоциатов.

При переходе от стабильной фазы к метастабильной при температуре 295 К контур этой полосы еще больше трансформируется (рис. 3, кривая 3). Полоса содержит три явно выраженных пика, ее центр тяжести еще больше сдвигается в высокочастотную сторону: на $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ относительно пика кривой 1. Высокочастотный пик этой полосы соответствует валентному колебанию $q(\text{O-H})$ изолированной молекулы (рис. 3, кривая I). Из анализа данной области спектра и результатов моделирования следует вывод, подтверждающий

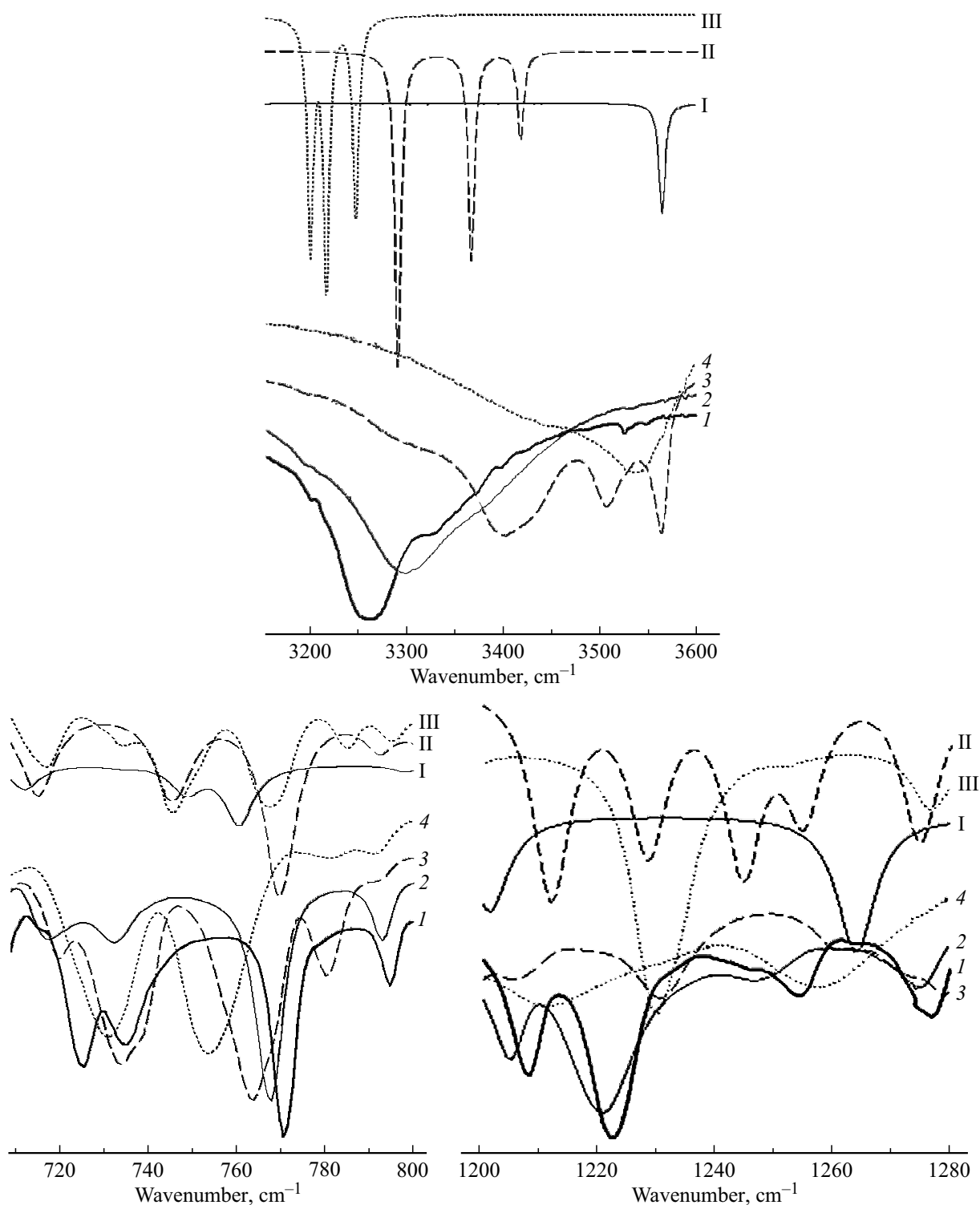


Рис. 3. Инфракрасные спектры 2-бензилфенола: экспериментальные (стабильная фаза при 11 К (1) и 295 К (2), метастабильная фаза при 295 К (3), жидкость при 330 К (4)) и теоретические (изолированная молекула (I), цепочечный ассоциат (II), циклический тетрамер (III)).

вывод работы [6]: в метастабильной фазе наряду с тетрамерами присутствуют цепочечные Н-комплексы. К этому добавим, что наряду с Н-комплексами в образце присутствуют и свободные молекулы.

Жидкому образцу при температуре 330 К соответствует бесструктурная широкая полоса (рис. 3, кривая 4), центр тяжести которой еще дальше сдвинут в высокочастотную сторону, а ее пик приближается

к рассчитанному пику, соответствующему валентному колебанию $\nu(\text{O-H})$ изолированной молекулы (рис. 3, кривая I). Из этого можно заключить, что жидкий образец состоит из смеси свободных молекул, цепочечных ассоциатов и циклических тетрамеров.

Анализ других областей измеренных спектров с учетом результатов моделирования также указывает на влияние комплексообразования на спектр молекулы. Этот анализ требует гораздо больших усилий по сравнению с предыдущим случаем и все же позволяет прийти к основному выводу, касающемуся состава образцов. Например, влияние водородной связи в областях $1200\text{--}1280$ и $710\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ИК спектра имеет место, но не столь значительно по сравнению с областью $3150\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (табл. 2). Измеренный спектр в этих областях трансформируется при переходе от стабильной фазы к метастабильной и жидкости (рис. 3). Но сдвиги пиков полос невелики, они не превосходят $\sim 20\text{ cm}^{-1}$, интенсивности и форма полос претерпевают небольшие изменения.

Рассчитанные частоты $\nu_{45} = 1202\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{46} = 1264\text{ cm}^{-1}$ относятся к валентному $\nu(\text{C-O})$ и деформационному $\beta(\text{C-OH})$ колебаниям. В спектре циклического тетрамера частота ν_{45} расщепляется на четыре компоненты, расщепление составляет 12 cm^{-1} , частоты компонент сдвинуты на 26, 28, 32 и 38 cm^{-1} в высокочастотную сторону, интенсивность трех из них возрастает в $\sim 5.9, 7.9, 5.5$ раз, а интенсивность высокочастотной компоненты падает в 2.5 раза. Пик кривой III, самый интенсивный в рассчитанном спектре циклического тетрамера, соответствует пику кривой I измеренного спектра стабильной модификации. В триплете расщепление частоты ν_{45} составило 32 cm^{-1} , ее компоненты сдвигаются в высокочастотную сторону на 10, 26, 42 cm^{-1} , их интенсивность возрастает не столь значительно: в $\sim 3, 2.3, 1.3$ раза. Частота $\nu_{46} = 1264\text{ cm}^{-1}$ в спектре тетрамера расщепляется в интервале 9 cm^{-1} на четыре компоненты, сдвинутые в низкочастотную сторону на 16, 12, 11 и 7 cm^{-1} , интенсивности компонент уменьшаются в $\sim 30.3, 8.6, 4.8$ и 20.3 раза. В спектре цепочечного ассоциата частота ν_{46} с расщепляется на три компоненты в интервале 31 cm^{-1} . Частоты двух компонент уменьшаются на 20 и 9 cm^{-1} , частота третьей возрастает на 11 cm^{-1} . Изменения интенсивности при этом незначительные (табл. 2). Заметим, что частоты колебаний ν_{45} и ν_{46} различаются в спектре свободной молекулы на 62 cm^{-1} , а компоненты их расщепления в спектрах цепочечного ассоциата и циклического тетрамера сближаются, оставаясь практически в том же интервале 63 cm^{-1} .

В измеренном спектре пик полосы 1223 cm^{-1} (кривая I), соответствующий колебанию ν_{45} , при переходе от стабильной кристаллической фазы к метастабильной фазе и жидкости смещается незначительно, в пределах $\sim 17\text{ cm}^{-1}$, в сторону низких частот, приближаясь к пику 1202 cm^{-1} рассчитанной кривой I, соответствующей свободной молекуле. Из качественного согласия

экспериментальных и теоретических кривых распределения интенсивности в области $1200\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ ИК спектров следует вывод, сделанный ранее относительно состава образцов: при переходе от стабильной фазы к метастабильной и жидкости помимо циклических тетрамеров появляются цепочечные ассоциаты и свободные молекулы.

В области $710\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, где проявляются деформационные неплоские колебания типа $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{CCCO})$, $\chi(\text{CCOH})$, $\chi(\text{HCCH})$, измеренные и рассчитанные спектры качественно согласуются друг с другом. Из их анализа можно также найти обоснование сделанному ранее основному выводу, касающемуся состава образцов 2-бензилфенола. Рассмотрим интенсивную полосу 770 cm^{-1} измеренного спектра, соответствующую колебанию ν_{22} . При переходе от стабильной фазы к метастабильной фазе и жидкости ее пик смещается на $\sim 17\text{ cm}^{-1}$ в сторону низких частот, приближаясь к пику кривой I рассчитанного спектра, соответствующему колебанию $\nu_{22} = 761\text{ cm}^{-1}$ свободной молекулы. Частота колебания ν_{22} расщепляется при комплексообразовании на четыре компоненты в интервале 13 cm^{-1} в спектре циклического тетрамера и на три компоненты в интервале 18 cm^{-1} в спектре цепочечного ассоциата. При этом интенсивности изменяются незначительно, сдвиги частоты также невелики и составляют 8, 9, 10, 11 cm^{-1} в спектре тетрамера и 6, 9, 24 cm^{-1} в спектре цепочечного ассоциата. Полученный результат совпадает с данными эксперимента и подтверждает основной вывод о составе образцов 2-бензилфенола.

Заметим, что теоретический анализ полос измеренных ИК спектров, соответствующих колебаниям ν_{22} , ν_{45} , и ν_{72} , дан нами с учетом только одного механизма их формирования — образование водородной связи. Существует, однако, и второй механизм, который связан с конформационной подвижностью молекул 2-бензилфенола. Как уже упоминалось, согласно данным работы [2] его молекула существует в виде трех спектрально различимых конформеров. Частоты ν_{72} валентного колебания связи O-H конформеров различаются в пределах 53 cm^{-1} , колебаний ν_{46} — в пределах 24, ν_{45} — в пределах 8 и ν_{22} — в пределах 18 cm^{-1} . Только один из трех конформеров устойчив в стабильной кристаллической модификации. Два других могут возникнуть в образце при повышении температуры и переходе к метастабильной кристаллической модификации и жидкости, что отразится на измеренных спектрах. Область $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ мало чувствительна к появлению в образцах дополнительных конформеров: изменения частоты колебания ν_{72} в пределах 53 cm^{-1} ничего нового не вносят, так как эти изменения на порядок меньше сдвигов частоты этого колебания при комплексообразовании. Интенсивность и форма полосы при наличии конформеров также не должны качественно измениться. Области $1200\text{--}1280$ и $700\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ более чувствительны к появлению в образце дополнительно двух конформеров, поскольку сдвиги частот, обусловленные влияниями водородной

связи и конформационной подвижности сравнимы по величине. Учет второго механизма, конформационной подвижности, может внести некоторые коррективы в интерпретацию указанных областей ИК спектров, но повлиять на основной вывод проведенных исследований они не смогут.

Выводы

На основе анализа ИК спектров 2-бензилфенола, измеренных при различных температурах в различных фазовых состояниях, и результатов построения структурно-динамических моделей изолированной молекулы, фрагмента цепочечного ассоциата и циклического тетрамера теоретически обосновано наличие в образцах комплексов, образованных с помощью водородной связи. Определены энергии водородных связей Н-комплексов: -8.8 kkal/mol в циклическом тетрамере, -6.8 kkal/mol в цепочечном ассоциате. Значения энергий соответствуют связям средней силы. Установлено, что в стабильной кристаллической фазе при температуре 11 К образец состоит преимущественно из циклических тетрамеров. При повышении температуры до 295 К в стабильной фазе наряду с циклическими тетрамерами возникают цепочечные ассоциаты. При переходе от стабильной фазы к метастабильной при температуре 295 К и жидкости при 335 К образец представляет собой смесь циклических тетрамеров, цепочечных ассоциатов и свободных молекул.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.C. Bryan, L.H. Delmau, B.P. Hay, J.B. Nicholas, L.M. Rogers, R.D. Rogers, B.A. Moyer. *Struct. Chem.*, **10** (3), 187 (1999).
- [2] S. Katsyuba, A. Chernova, R. Schmutzler. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 714 (2003).
- [3] L. McMaster, W. M. Bruner. *Ind. Eng. Chem.*, **28** (4), 505 (1936).
- [4] J. J. Moura Ramos, S. Rocha, H. P. Diogo. *J. Non-Cryst. Solids*, **344**, 119 (2004).
- [5] F. Paladi, M. Oguni. *Phys. Rev. B*, **65**, 144202 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.144202
- [6] J. Baran, N. A. Davydova, M. Drozd. *Phys. Scr.*, **94**, 085403 (2019). DOI: 10.1088/1402-4896/ab1829
- [7] В. Кон. *УФН.*, **172** (3), 336 (2002).
- [8] Дж. А. Попл. *УФН.*, **172** (3), 349 (2002).
- [9] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr.T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. *Gaussian03, Revision B.03*; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.
- [10] H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura. *Chem. Phys. Lett.*, **325** (4), 477 (2000). DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00680-1
- [11] H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. J. Matsuura. *Phys. Chem. A*, **106** (14), 3580 (2002). DOI: 10.1021/jp013084m