

Влияние водородной связи на ИК-спектры изомеров крезоло

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

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

² Институт физики НАН Украины, Киев, Украина

e-mail: lmbabkov@gmail.com

Поступила в редакцию 12.11.2025 г.

В окончательной редакции 09.12.2025 г.

Принята к публикации 27.03.2026 г.

Исследованы влияния водородной связи на колебательные ИК-спектры изомеров крезоло (*орто*-, *мета*- и *пара*-). ИК-спектры образцов изомеров крезоло в твердокристаллической фазе и жидкости измерены в области 400–4000 см⁻¹. Методом теории функционала плотности B3LYP/6-31g(d) построены структурно-динамические модели молекул *орто*-, *мета*- и *пара*-крезоло и их Н-комплексов, представленных димерами. Рассчитаны параметры адиабатических потенциалов молекулярных систем: минимальные энергии, оптимальные геометрии, силовые постоянные, дипольные моменты. Решены механические и электрооптические задачи для изомеров крезоло и их Н-комплексов: рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний, их интенсивности в ИК-спектрах. На основе анализа результатов измерений и моделирования установлено влияние водородной связи на структуру и ИК-спектры *орто*-, *мета*- и *пара*-крезоло. Дана интерпретация измеренных ИК-спектров изомеров крезоло.

Ключевые слова: крезол, изомер, Н-комплекс, ИК-спектр, молекулярное моделирование.

DOI: 10.61011/OS.2026.06.63412.59-25

Введение

Интерес к изучению крезолов обусловлен широким спектром их применения, о чем свидетельствуют опубликованные в последнее время работы [1–10] и авторские свидетельства. Крезолы используются при получении ароматических соединений, антисептиков, красителей, в производстве смазочных масел, топлива, синтетических резин, формальдегидной и других смол, инсектицидов, фунгицидов и гербицидов, медицинских препаратов. Синтезированы производные изомеров крезолола [1,2]: гидроксиметильные производные, используемые в качестве отвердителей фенолоформальдегидных олигомеров новолачного типа [1], 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитид, получаемый при ацилтиллировании *орто*-крезолола пиромеллитовым диангидридом, используемый при исследовании нефтяных пластов [2,3]. Предметом исследований стали способы получения различных типов крезолола и различные химические реакции с его участием [3–8] с целью применения их в медицине. Разработаны методики определения *мета*-крезолола в лекарственном препарате растворенного инъекционного инсулина [9]. Выявлены закономерности, связанные с изомеризацией крезолов [5]. Проводились эксперименты по сорбции паров крезолов [7], хлорированию крезолов [8] и их окислению [10]. В [11] получены новые данные о взаимодействии триеромида бензилтриметиламмония со стерически затрудненными *пара*-крезолами, в [12] исследовано ацилирование крезолов.

В настоящее время крезолы привлекли к себе внимание со стороны фундаментальной науки, в частности

физики твердого тела, как объекты, удобные для изучения на молекулярном уровне полиморфизма, стеклофазы, фазовых переходов методами колебательной ИК-спектроскопии, в связи с чем возникла необходимость более глубокого изучения структурных особенностей крезолов и их проявлений в колебательных спектрах. В [13] впервые осуществлено *ab initio* (6–31G**) исследование бинарных ассоциатов анилина и *n*-пропиламина с нитробензолом и *m*-крезолом. Найдены структуры ассоциатов, отвечающие минимуму полной энергии системы, их геометрические и энергетические характеристики. Колебательные спектры крезолов исследовались в работах [14–19]. В [14] впервые получены спектры комбинационного рассеяния крезолола и фенола и дан количественный анализ их смесей. В [15] анализировались нормальные частоты, термодинамические свойства крезолов. В [16] исследованы колебательные спектры *пара*-крезолола. В [17,18] на основе решения механической задачи в приближении валентно-силового поля интерпретированы спектры неплоских колебаний *мета*-, *пара*- и *орто*-крезолов, дана интерпретация на основе расчета частот плоских колебаний измеренных колебательных спектров трех изомеров крезолов и их дейтерозамещенных: *пара*-, *мета*-, *орто*-крезолов-d₄, *пара*-, *мета*-, *орто*-крезолов-d₅ и *пара*-крезолола-d. В [19] в рамках теории функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-31G(d) проведен анализ населенности трёх изомеров молекулы крезолола на основе статистики Больцмана и выполнены расчеты колебательных спектров изомеров.

Результаты работ [14–19] интересны, но не дают необходимую для нас полную информацию о динамике

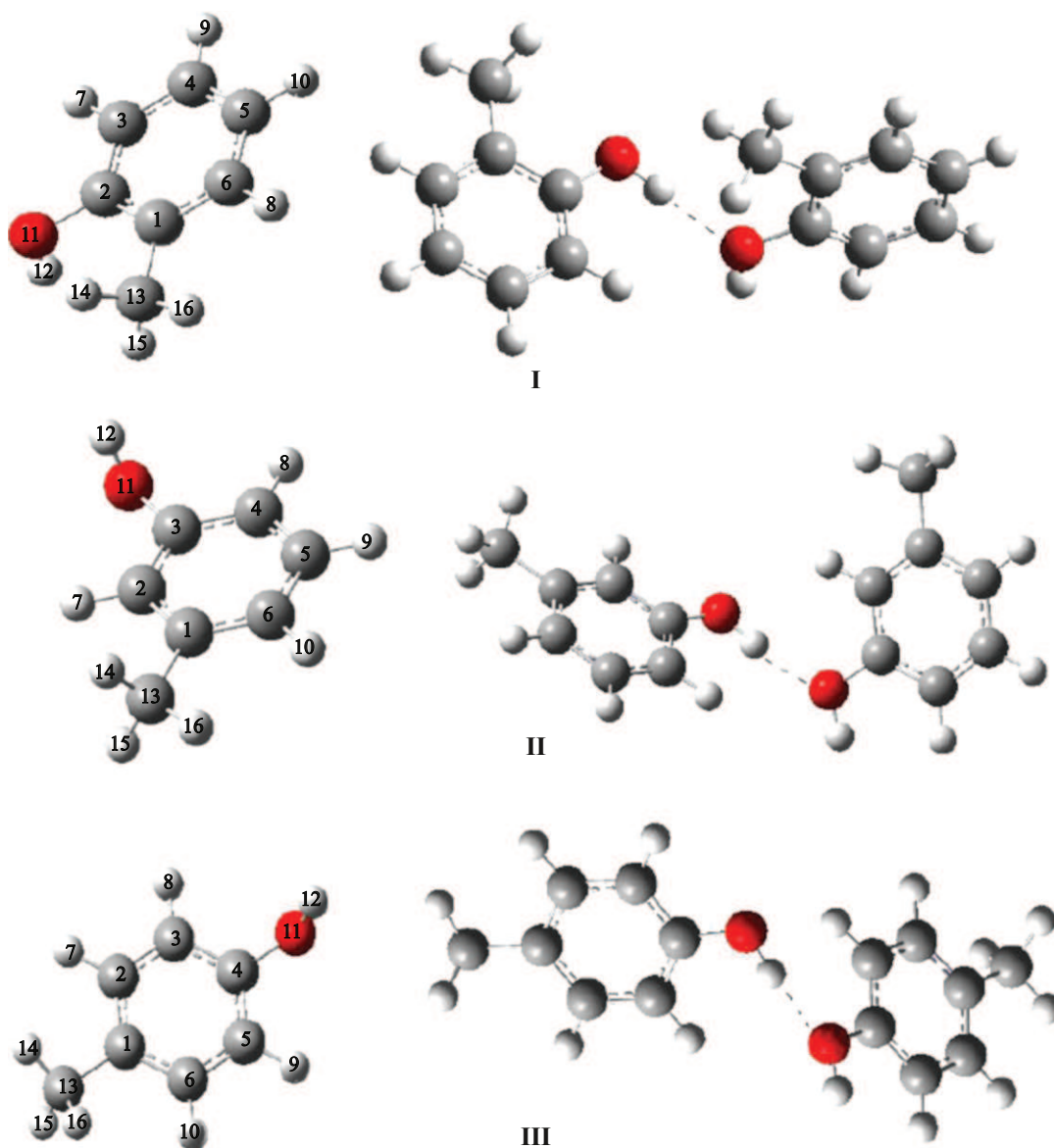


Рис. 1. Геометрическое строение изомеров *орто*- (I), *мета*- (II) и *пара*- (III) крезолов и их Н-комплексов.

изомеров крезолов, ее проявлении в ИК-спектрах исследуемых нами образцов. Результаты, представляемые в настоящей работе, следует рассматривать как дополнение к полученным ранее другими авторами.

Целью проведенных нами комплексных исследований стало выяснение влияния водородной связи на ИК-спектры изомеров крезолов. В проведенных исследованиях использованы методы квантовой химии и колебательной ИК-спектроскопии (эксперимент, теория), в рамках которых построены структурно-динамические модели *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолов и их Н-комплексов. Анализ результатов исследования позволил сделать выводы о влиянии водородной связи на структуру, динамику и ИК-спектры образцов *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолов и интерпретировать измеренные ИК-спектры.

Эксперимент и моделирование

ИК-спектры изомеров крезолов (*орто*-, *мета*-, *пара*-) измерены в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в твердокристаллической (ТК) и жидкой фазах. ИК-спектр *пара*-крезола в жидком состоянии зафиксировать не удалось: образец мгновенно кристаллизуется. Измерения проведены на фурье-спектрометре модели IFS-88 фирмы Bruker, Германия, с разрешением 2 см^{-1} . В проведенном исследовании использованы ИК-спектры стабильных кристаллов и жидкостей изомеров крезолов.

В моделировании использован метод теории функционала плотности (ТФП) B3LYP/6-31G(d) [20,21], реализованный в программных пакетах GAUSSIAN [22]. Минимизирована энергия, оптимизирована геометрия, вычислены механические (силовые постоянные) и элек-

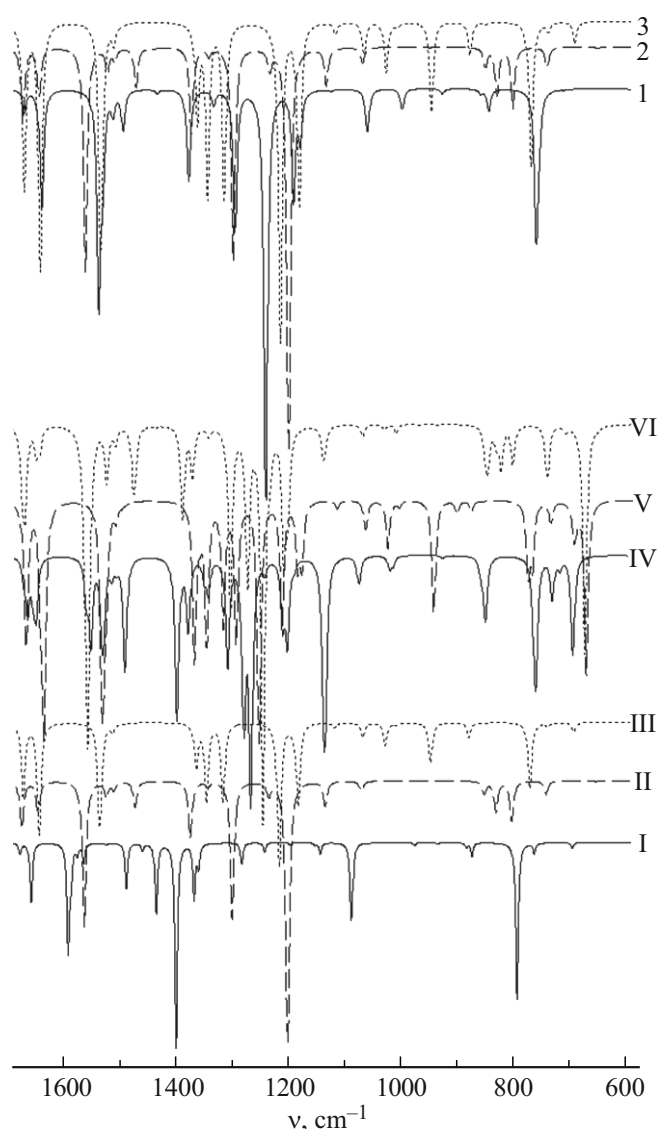


Рис. 2. ИК-спектры крезоло: измеренные (*орто* — 1, *мета* — 2, *пара* — 3) и рассчитанные (*орто*- (I — мономер, IV — димер), *мета*- (II — мономер, V — димер), *пара*- (III — мономер, VI — димер)).

трооптические (дипольный момент) параметры изолированных молекул *орто*-, *мета*- и *пара*-крезола и их Н-комплексов, представленных димерами. В гармоническом приближении рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний и их интенсивности в ИК-спектрах перечисленных молекулярных систем. Для удобства анализа измеренных и рассчитанных ИК-спектров проведена процедура масштабирования рассчитанных частот [23–26], широко используемая в международной практике, позволяющая минимизировать погрешности, обусловленные ограниченностью гармонического приближения. Масштабирующие множители составили 0.925 (область $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), 0.95 (область $3200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$), 0.97 (область $1700\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$).

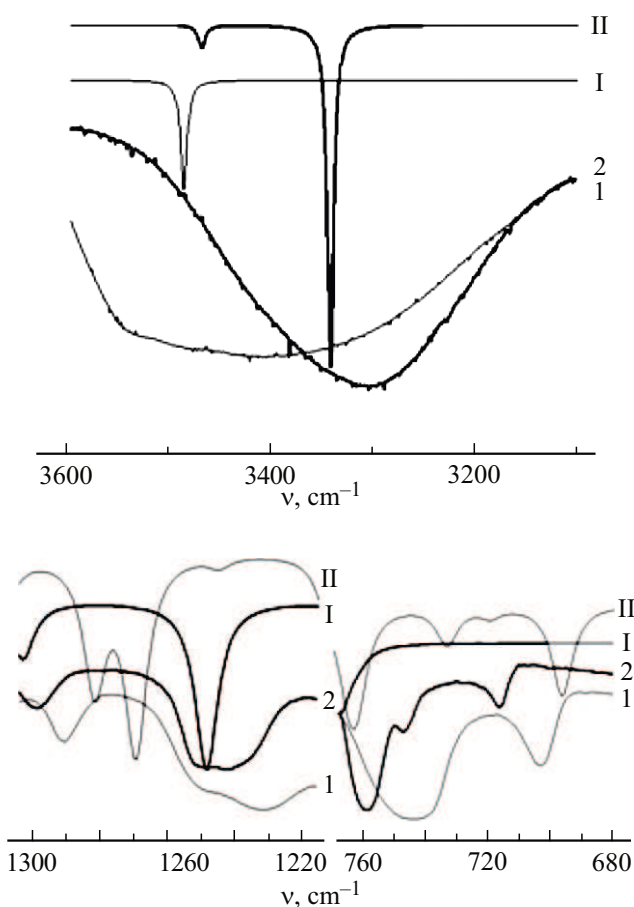


Рис. 3. ИК-спектры *орто*-крезола: измеренные (1 — жидкость, 2 — кристалл) и рассчитанные (I — мономер, II — димер).

Обсуждение результатов

Три изомера крезоло (*орто*-, *мета*- и *пара*-) отличаются относительным расположением гидроксильной и метильной групп. Изомеры одного соединения могут различаться по своим физико-химическим свойствам и спектрам. Изомеры крезоло не являются исключением. В ходе экспериментальных исследований выяснилось, что ИК-спектры его изомеров не всегда воспроизводятся, что, вероятно, связано с наличием в образцах многих конформеров или полиморфов. В кристаллическом состоянии и в жидкости изомеры крезоло образуют комплексы с водородной связью. На ее наличие в измеренных спектрах кристаллических и жидких образцов изомеров крезолов указывают anomalously широкие интенсивные полосы в области выше 3000 cm^{-1} .

Структура. Строение трех изомеров Н-комплексов приведено на рис. 1. Энергия изолированных изомеров равна -346.782679 (*орто*-), -346.782974 (*мета*-), -346.782246 Hartree (*пара*-). Дипольный момент составил соответственно 1.679, 1.086, 1.332 D. Энергии Н-комплексов равны -693.578729 (*орто*-), -693.577797 (*мета*-) и -693.576200 (*пара*-) Hartree. Энергия водо-

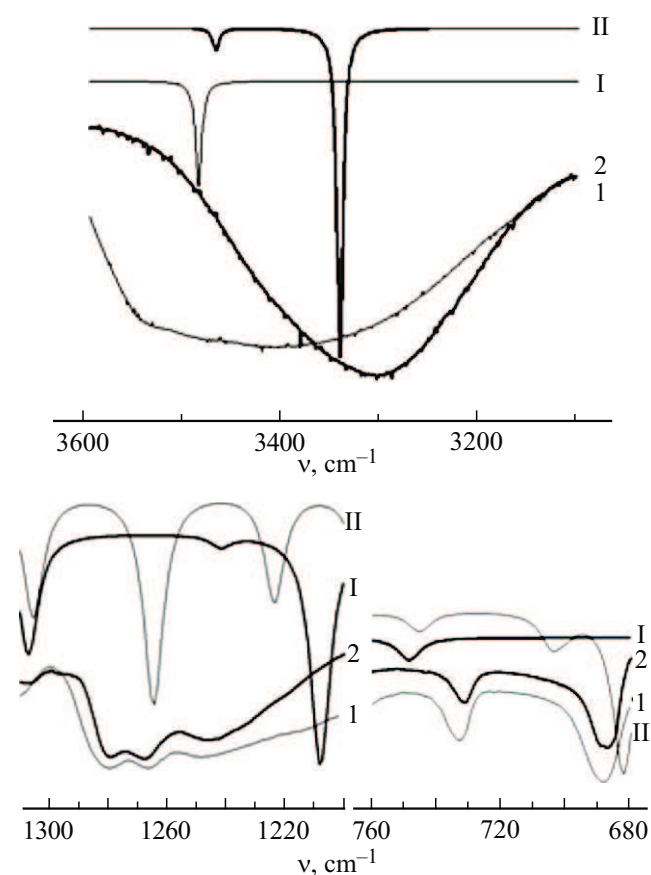


Рис. 4. ИК-спектры *мета*-крезола: измеренные (1 — жидкость, 2 — кристалл) и рассчитанные (I — мономер, II — димер).

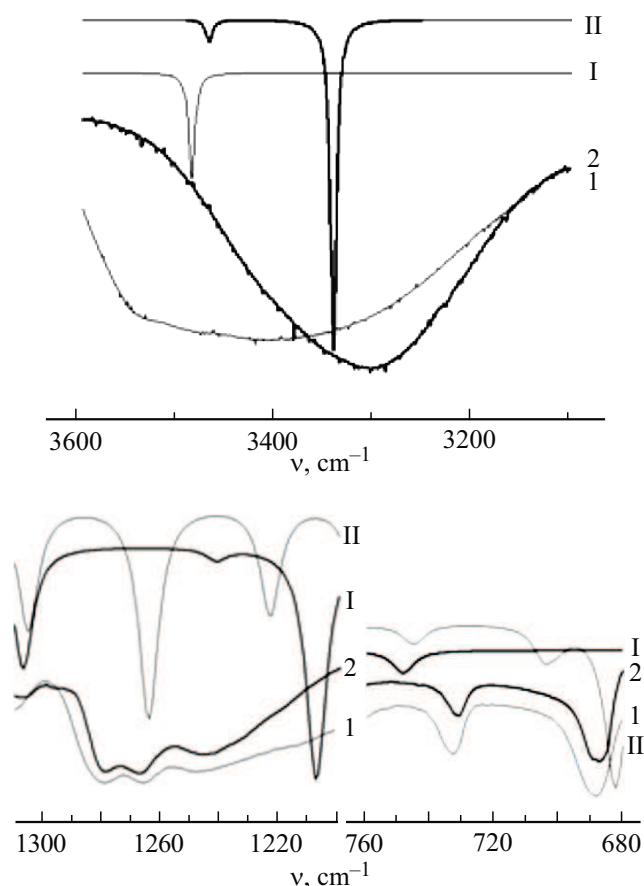


Рис. 5. ИК-спектры *пара*-крезола: измеренный (2 — кристалл) и рассчитанные (I — мономер, II — димер).

родной связи в Н-комплексах изомеров, вычисляемая как разность энергий комплекса и удвоенной энергии свободного мономера с последующим переходом от Hartree к kkal/mol, составила: -8.3 (*орто*-), -7.4 (*мета*-) и -7.3 kkal/mol (*пара*-), что позволяет в соответствии с классификацией [27,28] отнести ее к Н-связям средней силы. Дипольные моменты Н-комплексов равны 3.066 D (*орто*-), 3.067 D (*мета*-) и 3.578 D (*пара*-крезол). Значения геометрических параметров изомеров крезоло и их Н-комплексов лежат в пределах, допустимых в структурной химии, и оцениваются как достоверные.

Таблица 1 иллюстрирует различия геометрических параметров изомеров крезоло и их Н-комплексов. Различия длин связей О–Н и С–О в изомерах не превышает 0.001 Å, остальные длины связей различаются в пределах: С1–С2 — 0.10 Å, С2–С3 — 0.008 Å, С3–С4 — 0.006 Å, С4–С5 — 0.001 Å, С5–С6 — 0.004 Å, С6–С1 — 0.006 Å. Различия значений углов О–С–С, О–С–С не превышает 6°. Указанные различия геометрических параметров изомеров не велики, однако в совокупности с изменением относительного расположения групп С–СН₃ и С–ОН их влияние на динамику и ИК-спектр крезоло, как будет видно из дальнейшего, очевидно.

При комплексообразовании геометрические параметры изменяются в окрестности водородного мостика. Длина водородной связи О...Н составляет 1.900 Å в *орто*- и *мета*- и 1.904 Å в *пара*-крезоле. Длина связи О–Н, атом водорода которой обобществлен, увеличивается на 0.002 в *орто*-крезоле и на 0.007 Å в *мета*- и *пара*-крезолах (звездочкой помечены геометрические параметры молекулы, атом водорода которой обобществлен). Длина второй О–Н-связи остается без изменений. Длина связи С–О, атом кислорода которой является донором протона, увеличивается на 0.016 Å в *орто*-крезоле, на 0.013 Å в *мета*- и *пара*-крезолах. Длина второй связи С–О, атом кислорода которой является акцептором протона, уменьшается на 0.003 Å в *орто*-, на 0.005 Å в *мета*- и на 0.004 Å в *пара*-крезоле. Длины связей СС фенильных колец при комплексообразовании изменяются как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения в пределах 0.003 Å. Длина связи С1–С13 между кольцом и метильной группой уменьшается только в *орто*-крезоле на 0.004 Å. Величины углов различаются в пределах 2°, а для углов О–С–С *пара*-крезола различие не превышает 5°. Различия геометрических параметров Н-комплексов изомеров также имеют место: для связи О–Н они находятся в пределах 0.007 Å, для

Таблица 1. Геометрические параметры изомеров крезоло и их Н-комплексов

Связь, Å	<i>орто</i> -крезол		<i>мета</i> -крезол		<i>пара</i> -крезол	
	Молекула	Димер	Молекула	Димер	Молекула	Димер
O...H	—	1.900	—	1.901	—	1.904
O—H	0.969	0.971*	0.970	0.970*	0.970	0.970*
		0.971		0.977		0.977
C—O	1.371	1.387*	1.370	1.383*	1.370	1.383*
		1.368		1.365		1.366
C1—C2	1.407	1.404*	1.397	1.397*	1.404	1.404*
		1.408		1.397		1.401
C2—C3	1.397	1.394*	1.399	1.396*	1.391	1.391*
		1.399		1.400		1.394
C3—C4	1.393	1.396*	1.398	1.391*	1.399	1.397*
		1.396		1.401		1.401
C4—C5	1.396	1.393*	1.396	1.396*	1.397	1.398*
		1.394		1.395		1.401
C5—C6	1.395	1.397*	1.393	1.393*	1.397	1.397*
		1.398		1.394		1.394
C6—C1	1.399	1.398*	1.404	1.404*	1.398	1.397*
		1.397		1.403		1.401
C1—C13	1.512	1.508*	1.512	1.511*	1.512	1.512*
		1.508		1.512		1.512
Угол, grad						
H—O...H	—	109	—	130	—	168
H...O—C	—	126	—	120	—	120
O...H—O	—	176	—	169	—	168
C—O—H	109	109*	109	110*	109	110*
		109		110		110
C1—C2—O11	122	117*				
		117				
C2—C3—O11			117	117*		
				117		
C3—C4—O11					118	117*
						123
O11—C2—C3		122*				
	117	122				
O11—C3—C4			123	122*		
				123		
O11—C4—C5						122*
					123	118

связей C—O и C1—C13 — в пределах 0.04 Å. Эти изменения в совокупности с изменением относительного расположения групп C—CH₃ и C—OH, как видно из дальнейшего, проявляются в ИК-спектрах комплексов изомеров.

ИК-спектры. Измеренные ИК-спектры изомеров крезоло и рассчитанные изолированных молекул и их Н-комплексов приведены на рис. 2–5 и в табл. 2–4. В таблицах из-за их изначальной громоздкости мы ограничились фрагментами, представляющими интерес с точки зрения поставленной задачи. В них указаны номера нормальных колебаний изолированных изомеров, приведены частоты ν , интенсивности I и формы колебаний, по которым сделано отнесение, и использованы следующие обозначения координат: $q(\text{OH})$ —

валентные колебания связей O—H; $Q(\text{CC})$, $Q(\text{CO})$ — валентные колебания связей CC и CO; $\beta(\text{CCH})$, $\beta(\text{COH})$, $\gamma(\text{CCC})$ — плоские и $\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{HCCC})$ и т.д. — неплоские деформационные колебания углов. В скобках во втором столбце табл. 2–4 приведены качественные оценки интенсивностей измеренных полос ИКС: о.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая. Нормальные колебания, проявляющиеся в области 400–1650 cm^{-1} , как следует из анализа коэффициентов форм колебаний кольца и смещений атомов при колебаниях, в значительной степени делокализованы, что типично для молекул, содержащих циклические фрагменты. Данные табл. 2–4 и рис. 2–5 иллюстрируют влияние изомерии и водородной связи на спектр крезоло. Обсудим подробнее полученные результаты.

Таблица 2. Измеренный и рассчитанные ИК-спектры *орто*-крезола

№ кол.	$\nu_{\text{exp}}, \text{cm}^{-1}$ (ТК)	Молекула		Димер		Формы колебаний
		$\nu_{\text{theor}}, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{km/mol}$	$\nu_{\text{theor}}, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{km/mol}$	
	658 (ср.)			697	62.6	$\chi(\text{COHO}),$ $\chi(\text{HOHO}),$ $\chi(\text{COHO})$
11	717 (ср.)	718	0.2	720 733	6.5 26.5	$\chi(\text{CCCC}), \chi(\text{HCCC}),$ $\chi(\text{CCCO}), \chi(\text{CCOH}),$ $\chi(\text{CCCH}), \chi(\text{HCCC}),$ $\chi(\text{HCCH})$
12	747 (ср.)	762	7.4	761 762	6.6 46.8	$Q(\text{C-C}), Q(\text{CC}), \gamma(\text{CCC}),$ $Q(\text{CO}), \beta(\text{CCH})$
13	759 (о.с.)	767	46.8	765 768	43.0 0.8	$\chi(\text{CCCH}), \chi(\text{COH}),$ $\chi(\text{HCCH})$
22	1182 (ср.)	1187	14.4	1192 1193	0.6 4.7	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC}), \beta(\text{COH})$
23	1202 (ср.)	1199	34.3	1204 1213	51.6 39	$\beta(\text{CCH}), \beta(\text{COH}), Q(\text{CC})$
24	1242 (с.) 1248 (с.)	1248	130.1	1245 1269	7.7 150.3	$\beta(\text{COH}), Q(\text{C-C}),$ $Q(\text{CO}), \gamma(\text{CCC}),$ $\beta(\text{CCH}), Q(\text{CC})$
25	1298 (ср.) 1327 (ср.)	1303	44.3	1282 1310	100.2 68.1	$\beta(\text{CCH}), Q(\text{CO}),$ $Q(\text{C-C}), Q(\text{CC})$
42	3334 (ср.) 3460 (ср.)	3485	41.9	3342 3468	779.8 52.9	$q(\text{OH})$

Свободные изомеры. Измеренные и рассчитанные спектры изомеров крезоло отличаются друг от друга (спектры 1, 2, 3 и I, II, III на рис. 2, табл. 2–4). Рассчитанная частота ν_{11} неплоского деформационного колебания кольца малой интенсивности уменьшается на 19 cm^{-1} при переходе от *орто*- к *мета*-крезолу и на 11 cm^{-1} увеличивается при переходе от *мета*- к *пара*-крезолу. Частота плоского деформационного колебания ν_{12} малой интенсивности уменьшается на 16 cm^{-1} при переходе от *орто*- к *мета*- крезолу и на 2 cm^{-1} увеличивается при переходе от *мета*- к *пара*-крезолу. Частота неплоского деформационного колебания ν_{13} средней интенсивности увеличивается на 10 cm^{-1} при переходе от *орто*- к *мета*- и на 32 cm^{-1} при переходе от *мета*- к *пара*-крезолу. Частота ν_{22} плоского деформационного колебания кольца средней интенсивности в спектре *орто*-крезола возрастает при переходе к *мета*- на 2 cm^{-1} и на 18 cm^{-1} к *пара*-крезолу, интенсивность колебания при этом сильно увеличивается. Частота нормального колебания ν_{23} в *пара*-крезоле на 10 cm^{-1} больше, чем в *орто*- и *мета*-крезоле, интенсивность колебания на порядок уменьшается при переходе *орто*-*мета* и вновь увеличивается на порядок в *пара*-крезоле. Частота интенсивного валентного колебания

связи $Q(\text{C-C})$ ν_{24} уменьшается при переходе от *орто*- к *мета*-крезолу на 25 cm^{-1} и возрастает на 17 cm^{-1} в *пара*-крезоле, интенсивность при этом уменьшается на порядок. Частота интенсивного валентного колебания связи $Q(\text{C-O})$ ν_{25} возрастает при переходе от *орто*- к *мета*- на 19 cm^{-1} и уменьшается на 16 cm^{-1} при переходе к *пара*-крезолу, интенсивность при этом увеличивается в ~ 2 раза. Частота валентного колебания средней интенсивности связи $q(\text{O-H})$ ν_{42} в спектре свободных изомеров уменьшается при переходе от *орто*- к *мета*- на 15 cm^{-1} и от *орто*- к *пара*-крезолу на 14 cm^{-1} , интенсивность изменяется слабо.

Н-комплексы. Из анализа измеренных спектров и результатов расчета следует, что образование димеров с помощью водородной связи приводит к расщеплению на две компоненты пиков полос, соответствующих колебаниям свободных изомеров, их сдвигам, изменениям интенсивности компонент, появлению шести дополнительных колебаний в области меньше 700 cm^{-1} в спектрах Н-комплексов изомеров. В частности, к числу последних относятся колебания большой интенсивности с частотами 697 cm^{-1} в *орто*-, 682 cm^{-1} в *мета*- и 681 cm^{-1} в *пара*-крезоле. Это неплоские деформационные колебания с участием водородной связи (табл. 2–4,

Таблица 3. Измеренный и рассчитанные ИК-спектры *мета*-крезола

№ кол.	$\nu_{\text{exp}}, \text{cm}^{-1}$ (ТК)	Молекула		Димер		Формы колебаний
		$\nu_{\text{theor}}, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{km/mol}$	$\nu_{\text{theor}}, \text{cm}^{-1}$	$I, \text{km/mol}$	
11	688 (о.с.)			682	110	$\chi(\text{ОНОС}),$ $\chi(\text{ОНОН}),$ $\chi(\text{ОНОС})$
		699	6.2	700 704	8.6 20.3	$\chi(\text{СССН}), \chi(\text{СССС}),$ $\chi(\text{ССОН})$
12	731 (ср.)	746	2.5	745 747	11.8 2.0	$\gamma(\text{ССС}), \text{Q}(\text{C}-\text{C}), \text{Q}(\text{CO}),$ $\beta(\text{ССН}), \text{Q}(\text{СС})$
13	782 (о.с.)	777	41.6	778 786	37.5 43.8	$\chi(\text{НССО}), \chi(\text{СССН}),$ $\chi(\text{СССС})$
22	1159 (ср.)	1189	51.5	1188	37.0	$\beta(\text{ССН}), \text{Q}(\text{C}-\text{C}), \text{Q}(\text{CO}),$ $\beta(\text{СОН})$
				1195	36.6	
23		1198	2.8	1199 1200	1.8 0.2	$\beta(\text{ССН}), \text{Q}(\text{СС}), \beta(\text{СОН})$
24	1243 (с.) 1267 (о.с.)	1223	91.6	1223	78	$\beta(\text{СОН}), \beta(\text{ССН}), \text{Q}(\text{СС})$
				1264	151.6	
25	1279 (о.с.)	1322	50.6	1305 1327	86.7 77.6	$\text{Q}(\text{CO}), \beta(\text{ССН}), \text{Q}(\text{C}-\text{C}),$ $\gamma(\text{ССС}), \text{Q}(\text{СС})$
42	3212 (о.с.) 3337 (с.)	3470	38.2	3362	657	$\text{q}(\text{ОН})$
				3477	57.1	

рис. 3–5, обл. $680\text{--}760 \text{cm}^{-1}$). Измеренные спектры изомеров крезолола в большей степени согласуются с рассчитанными спектрами Н-комплексов по сравнению со спектрами свободных изомеров.

В области $600\text{--}1600 \text{cm}^{-1}$ сдвиги частот колебаний и расщепления не превосходят $\sim 41 \text{cm}^{-1}$ (см., например, ν_{24} в табл. 3), их интенсивности претерпевают изменения, компоненты дублетов в большинстве случаев существенно различаются по интенсивности (табл. 2–4, рис. 2, спектры IV, V, VI).

Остановимся подробнее на анализе полос в области $1200\text{--}1310 \text{cm}^{-1}$ ИК-спектров изомеров, которые относятся к валентному $\text{Q}(\text{C}-\text{O})$ и деформационному $\beta(\text{СОН})$ колебаниям ν_{24} и ν_{25} (табл. 2–4, рис. 3–5). Эти полосы наиболее информативны при исследовании полиморфизма, конформационных изменений и фазовых переходов, так как испытывают в большей степени их влияние [28].

Согласно результатам расчета, частота очень интенсивного колебания $\nu_{24} = 1248 \text{cm}^{-1}$ в спектре *орто*-

крезола расщепляется на две компоненты: одна смещена на 21cm^{-1} в высокочастотную сторону, вторая — на 3cm^{-1} в низкочастотную, интенсивность одной из компонент дублета возрастает в ~ 1.1 раза, другой уменьшается в 16.9 раза. Частота колебания средней интенсивности $\nu_{25} = 1303 \text{cm}^{-1}$ расщепляется на две компоненты, одна из которых смещена на 7cm^{-1} в высокочастотную, другая — на 21cm^{-1} в низкочастотную сторону, интенсивности при этом возрастают в ~ 1.5 и 2.3 раза соответственно.

В спектре *мета*-крезола рассчитанная частота колебания большой интенсивности $\nu_{24} = 1223 \text{cm}^{-1}$ расщепляется на две компоненты, одна из которых смещается на 41cm^{-1} в высокочастотную сторону, а вторая не изменяется, интенсивность высокочастотной компоненты возрастает в ~ 1.7 раза, низкочастотной уменьшается в 1.2 раза. Частота колебания средней интенсивности $\nu_{25} = 1322 \text{cm}^{-1}$ расщепляется на две компоненты: одна смещается на 5cm^{-1} в высокочастотную сторону,

Таблица 4. Измеренный и рассчитанные ИК-спектры *пара*-крезола

№	ν_{exp} , cm^{-1} (ТК)	Молекула		Димер		Формы колебаний
		ν_{theor} , cm^{-1}	I , km/mol	ν_{theor} , cm^{-1}	I , km/mol	
11	674 (ср.)			681	144.6	$\chi(\text{COHO})$, $\chi(\text{COHO})$, $\chi(\text{OHOH})$, $\beta(\text{OHO})$
	703 (ср.)	710	0.1	711 715	0.2 3.6	$\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{CCOH})$
12	740 (ср.)	748	8.4	747 750	29.3 6.9	$Q(\text{C-C})$, $\gamma(\text{CCC})$, $Q(\text{CO})$, $\beta(\text{CCH})$, $Q(\text{CC})$, $\gamma(\text{CCO})$
13	815 (о.с.)	809	24.9	809 830	24.5 26.8	$\chi(\text{HCCO})$, $\chi(\text{HCCC})$, $\chi(\text{HCCH})$
22	1215 (с.)	1207	117.2	1207 1210	7.9 5.8	$\beta(\text{COH})$, $\beta(\text{CCH})$, $Q(\text{CC})$, $Q(\text{CO})$
23		1208	50.3	1216 1240	79.7 5.8	$\beta(\text{COH})$, $\beta(\text{CCH})$, $Q(\text{CC})$
24	1239 (с.)	1241	8.4	1242 1254	12.5 250.5	$Q(\text{C-C})$, $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{CCC})$, $Q(\text{CC})$
25	1296 (сл.)	1306	87.0	1281 1311	97.5 117.9	$Q(\text{CO})$, $\beta(\text{CCH})$, $Q(\text{CC})$
42	3315 (о.с.)	3471	39.4	3365 3477	660 58.2	$q(\text{OH})$

вторая — на 17 cm^{-1} в низкочастотную, интенсивности возрастают в ~ 1.5 и 1.7 раза.

В спектре *пара*-крезола частота колебания малой интенсивности $\nu_{24} = 1241 \text{ cm}^{-1}$ расщепляется на две компоненты, смещаясь на 1 и 13 cm^{-1} в высокочастотную сторону, интенсивности компонент возрастают в ~ 1.5 и 29.8 (!) раза. Частота колебания средней интенсивности $\nu_{25} = 1306 \text{ cm}^{-1}$ расщепляется на две компоненты: одна смещена на 5 cm^{-1} в высокочастотную сторону, вторая — на 25 cm^{-1} в низкочастотную, интенсивность колебаний возрастает в ~ 1.4 и 1.1 раза.

Область $3150\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ ИК-спектра наиболее чувствительна к влиянию водородной связи. В измеренных спектрах кристаллических и жидких образцов *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолов возникают аномально широкие интенсивные полосы (рис. 3–5, полосы 1, 2), соответствующие валентному колебанию $q(\text{O-H})$, центры тяжести которых сдвинуты в длинноволновую сторону. В измеренных спектрах кристаллических модификаций эти сдвиги больше сдвигов в спектрах жидкости. Величину сдвигов можно оценить из результатов моделирования ИК-спектров, которые качественно согласуются с данными измерений в этой области (табл. 2–4). В спектре *орто*-крезола частота колебания $q(\text{O-H})$ $\nu_{42} = 348 \text{ cm}^{-1}$ изомера расщепляется при образова-

нии Н-комплекса, сдвигаясь в низкочастотную сторону на 17 и 143 cm^{-1} . При этом интенсивность колебаний возрастает в ~ 1.2 и 18.6 раза соответственно. В спектре *мета*-крезола частота колебания $q(\text{O-H})$ $\nu_{42} = 3470 \text{ cm}^{-1}$ расщепляется, и компоненты ее сдвигаются: в высокочастотную сторону — на 7 cm^{-1} и в низкочастотную — на 108 cm^{-1} . Интенсивность колебаний возрастает в ~ 1.5 и 17.2 раза соответственно. В спектре *пара*-крезола частота колебания $q(\text{O-H})$ $\nu_{42} = 3471 \text{ cm}^{-1}$ расщепляется, и две ее компоненты сдвигаются на 6 cm^{-1} в высокочастотную сторону и на 106 cm^{-1} — в низкочастотную. Интенсивность колебаний возрастает в ~ 1.5 и 18.1 раза соответственно. Влияние изомерии на ИК-спектр Н-комплекса крезола идентично влиянию на спектр молекулы изолированного крезола.

Выводы

На основе анализа ИК-спектров образцов изомеров крезола, измеренных в различных фазовых состояниях (ТК, жидкость), и результатов построения структурно-динамических моделей изолированных молекул *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолов и их Н-комплексов установлено и теоретически обосновано наличие в образцах

комплексов, образованных с помощью водородной связи в виде димеров. Энергии водородных связей составляют 8.3 kkal/mol в *орто*-, –7.4 kkal/mol в *мета*- и –7.3 kkal/mol в *пара*-крезоле, что соответствует связям средней силы. Образование водородной связи трансформирует спектры изолированных изомеров не только в области больше 3000 см⁻¹, в которой влияние Н-связи наиболее существенно, но и в области 600–1600 см⁻¹, в которой имеют место сдвиги частот, достигающие 41 см⁻¹ (колебание ν_{24} в *мета*-крезоле), и изменения интенсивностей нормальных колебаний, иногда весьма значительные, сравнимые с изменениями в области больше 3000 см⁻¹ (ν_{24} и др.). Влияние изомерии на частоты колебаний Н-комплекса крезоло идентично ее влиянию на частоты колебаний изолированного крезоло.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

Список литературы

- [1] В.К. Шитиков, С.А. Корнеев, Л.Н. Мочуленко, А.И. Нечаев, С.Н. Салазкин, П.В. Петровский, Л.И. Комарова, О.Ф. Полищук. Высокомолекулярные соединения. Серия Б, **46** (11), 2004 (1970).
- [2] В.П. Нехорошев, А.С. Князев, И.Э. Нифантьев. Нефтехимия, **59** (6), 690 (2019).
- [3] А.Г.Галстян, А.А. Седых, В.В. Лысак. Нефтехимия, **48** (2), 118 (2008).
- [4] М.В. Постнова, Ю.Б. Румянцева, Н.В. Лебедева, Е.А. Курганова, Г.К. Кошель, Н.Д. Кукушкина. Изв. Вузов. Серия химия и химическая технология, **56** (12), 122 (2012).
- [5] А.Л. Тарасов, С.Ф. Дунаев, Л.М. Кустов. Журн. физической химии, **92** (2), 247 (2018).
- [6] З.З. Агамалиев, И.И. Алекперова, Ч.К. Расулов. Нефтепереработка и нефтехимия: научно-технические достижения и передовой опыт, **6**, 16 (2020).
- [7] С.В. Алеева, О.В. Лепилова, С.А. Кокшаров. Физикохимия поверхности и защиты материалов, **58** (1), 16 (2022).
- [8] М.М. Мурадов, М.М. Гатамов, Т.Р. Просочкина, А.А. Агаев. Башкирский химический журн., **27** (3), 25(2020).
- [9] М.Ж. Жалилов, З.А. Сманова, Н.Х. Кутлимуротова. Universum: химия и биология, **11-1** (89), 40 (2021).
- [10] А.А. Седых, А.Г. Галстян. Журн. прикладной химии, **79** (1), 125 (2005).
- [11] Е.В. Буравлев. Изв. АН. Сер. химическая, **73** (4), 975 (2004).
- [12] Г.Д. Гасанова, Ч.К. Расулов, Г.З. Гейдарли. Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Сер. Естественные науки, **3**, 59 (2024).
- [13] И.А. Новаков, В.В. Корольков, А.И. Павлючко, Б.С. Орлинсон, Л.А. Грибов. Журн. структ. хим., **45** (4), 595 (2004).
- [14] И.А. Алексеева, Г.А. Семернева. Изв. Сиб. отд. АН СССР, **7**, 79 (1960).
- [15] J.H. Green. Chemistry and Industry, 1575 (1962).
- [16] R.J. Jacobsen. Spectrochim. Acta, **21**, 433 (1965).
- [17] Н.И. Давыдова, И.А. Жигунова, Л.А. Игнатъева, М.А. Ковнер. Опт. и спектр., **18**, 1077 (1965).
- [18] Н.И. Давыдова, И.А. Жигунова, Л.А. Игнатъева, М.А. Ковнер, А.Я. Сидериду. Вестник Московского университета, **4**, 39 (1968).
- [19] П.Н. Алиев. Международный журнал гуманитарных и естественных наук, **10-2** (97), 136 (2024).
- [20] В. Кон. УФН, **172** (3), 336 (2002).
- [21] Дж.А. Попп. УФН, **172** (3), 349 (2002).
- [22] 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.
- [23] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J.E. Boggs, A. Vargha. J. Am. Chem. Soc., **105**, 7037 (1983).
- [24] H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura. Chem. Phys. Lett., **325** (4), 477 (2000). DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00680-1
- [25] H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsuura. J. Phys. Chem. A, **106** (14), 3580 (2002). DOI: 10.1021/jp013084m
- [26] К.В. Березин, В.В. Нечаев, Т.В. Кривохижина. Опт. и спектр., **94** (3), 398 (2003).
- [27] А.В. Иогансен. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи. В кн.: Водородная связь (Наука, М., 1981), с. 112–155.
- [28] Л.М. Бабков, Г.А. Пучковская, С.П. Макаренко, Т.А. Гаврилко. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями (Наукова думка, Киев, 1989), 160 с.