
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Результаты проведенного вычислительного эксперимента по моделированию конформационных моделей гидроксизамещенных бензола дают основание утверждать, что методы функционала плотности позволяют осуществлять предсказательные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний соединений, содержащих исследуемые молекулярные фрагменты. Ангармоническое смещение полос можно оценить с помощью процедуры масштабирования. Использование численных методов для оценки ангармонических параметров адиабатического потенциала, заложенных в технологии Gaussian, для низкочастотной области может привести к некорректным результатам.

Библиографический список

1. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : ИЛ, 1949. – 647 с.
2. *Гречухина О. Н.* Использование информационной технологии Gaussian в моделировании адиабатических потенциалов кислородосодержащих соединений / О. Н. Гречухина, А. М. Лихтер, П. М. Элькин // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2008. – № 2 (6). – С. 37–44.
3. *Лисица М. П.* Резонанс Ферми / М. П. Лисица, А. М. Яремко. – Киев : Наукова думка, 1984. – 261 с.
4. *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.
5. *Свердлов Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
6. *Evans J. C.* The vibrational spectra phenol and phenol-OD / J. C. Evans // Spectrochim. Acta. – 1960. – 26A, № 16. – P. 1913–1938.
7. *Gaussian 03.* Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
8. *Green J. H. S.* Vibrational spectra of disubstituted benzenes / J. H. S. Green // Spectrochim. Acta. – 1970. – 26A, № 7. – P. 1503–11533.
9. *Green J. H. S.* Vibrational spectra of monosubstituted benzenes / J. H. S. Green // Spectrochim. Acta. – 1970. – 26A, № 9. – P. 1925–1938.
10. *Hoy A. R.* Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // J. Mol. Phys. – 1972. – Vol. 24, № 6. – P. 1265–1290.
11. *Nielsen H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H.H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.
12. *Rao P. R.* Vibrational analysis of substituted phenols / P. R. Rao, G. R. Rao // Spectrochim. Acta. – 2002. – Vol. 58A, № 14. – P. 3039–3065.

УДК 539.194: 541.183.12

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПОЛИГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА. 1. ТРИГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ БЕНЗОЛА

**М.Д. Элькин, Т.А. Шальнова, Е.А. Джалмухамбетова,
И.И. Гордеев, А.Р. Гайсина**

*Построены структурно-динамические модели тригидроксизамещенных бензола с учетом ангармонических эффектов. В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP с базисами 6-311G**, 6-311+G** и 6-311++G** выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных спектров исследуемых молекул. Описана методика оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах замещенных*

бензола, на основании результатов неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала – кубических и кватичных силовых постоянных.

Ключевые слова: колебательные состояния, гидроксильный фрагмент, ангармоничность, замещенные бензола, тригидроксибензол.

Key words: vibrational spectra, hydroxyl fragment, anharmonicity, benzole substitutes, threehydroxybenzene.

Спектральная идентификация полигидроксизамещенных шестичленных циклических соединений связана с системным анализом колебательных состояний соответствующих замещенных бензола и азациклов (пиридина, пиримидина, пиридазина, пиразина, триазина и тетразина). Для ряда изомеров тризамещенных бензола (метил- и галоидозамещенных) такие исследования представлены, к примеру, в монографии [3], где описаны характеристические колебания, по которым можно осуществлять идентификацию возможных изомеров. Это касается валентных и деформационных колебаний шестичленного цикла и связей СН. Проявление валентных и деформационных колебаний заместителей специфично и определяется свойствами электронной оболочки атомов заместителя.

Если в качестве заместителя рассматриваются молекулярные фрагменты, состоящие из двух или более атомов, то возникает задача исследования конформационных свойств замещенных бензола (анализ внутреннего вращения – идентификация крутильных колебаний в низкочастотной области). Такие задачи требуют привлечения неэмпирических квантовых методов анализа геометрической структуры и колебательных состояний молекулярных соединений. Для примера сошлемся на публикации [4, 6–7].

Если в качестве заместителей рассматриваются гидроксильные фрагменты (ОН), то возникает задача спектральной идентификации возможных изомеров конкретных гидроксизамещенных бензола, связанных с взаимным расположением связей ОН относительно друг друга. Особенно это касается случая ортозамещения.

Цель данного исследования – интерпретация колебательных состояний возможных изомеров тригидроксизамещенных бензола и выявление признаков их спектральной идентификации по колебательным спектрам соединений.

Модельные расчеты конформационной структуры и колебательных состояний. Оптимизация геометрии и анализ предсказательных расчетов крутильных колебаний тригидроксизамещенных бензола по методике из работы [2] выявили существование изомеров. Их структурные формулы представлены на рис.

Результаты оптимизации геометрии для плоской структуры изомеров тригидроксизамещенных бензола приводит к следующим результатам. Гидроксизамещение приводит к изменению длин валентных связей бензольного кольца не более 0,01 Å. Изменение валентных углов ССС не превышает 1,2°. Значения смежных углов ССО отличаются на величину ~ 10°. Длины связей СО укладываются в интервал 1,36–1,38 Å, различие в длинах связей ОН ~ 0,05 Å. Значения валентных углов СОН попадают в интервал 107,4–110,2°. Выбор атомного базиса несущественно сказывается на значениях оптимизированных геометрических параметров. Расхождение для длин валентных связей имеет место в третьем знаке мантиссы, для валентных углов – во втором знаке мантиссы, что согласуется с результатами, представленными в публикациях [4, 6–7].

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

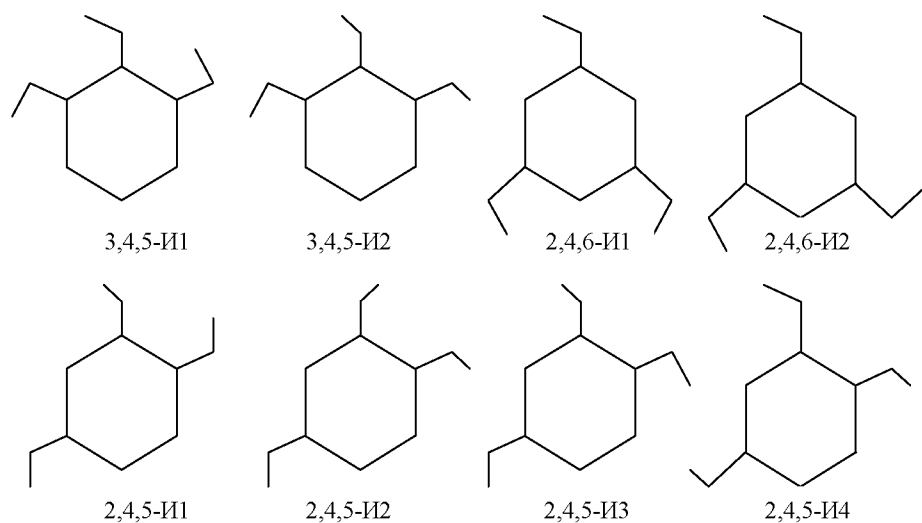


Рис. Изомеры тригидроксibenзола

Во втором порядке адиабатической теории возмущения оценка колебательных состояний молекулы определяется соотношением [10]:

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

Здесь n_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния, χ_{sr} – постоянные ангармоничности.

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = \chi_{sr}/2$.

Ангармонические постоянные χ_{sr} в выражении (1) имеют вид [5]:

$$\begin{aligned} \chi_{ss} &= \frac{1}{16}F_{ssss} - \frac{5}{48}(F_{sss})^2 \frac{1}{v_s} + \frac{1}{32}(F_{ssr})^2 \left(\frac{1}{2v_s - v_r} - \frac{1}{2v_s + v_r} - \frac{4}{v_r} \right) (1 - \delta_{sr}), \\ \chi_{sr} &= \frac{1}{16}F_{ssrr} - \frac{1}{8}(F_{ssr})^2 \left(\frac{1}{2v_s - v_r} + \frac{1}{2v_s + v_r} \right) (1 - \delta_{sr}) + \\ &+ \frac{3}{8}(F_{srt})^2 \left(\frac{1}{v_t + v_r + v_s} + \frac{1}{v_t - v_r - v_s} + \frac{1}{v_t - v_r + v_s} + \frac{1}{v_t + v_r - v_s} \right) \times \\ &\times (1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) + \frac{1}{2}L(\alpha, sr)^2 \left(\frac{1}{v_s - v_r} + \frac{1}{v_s + v_r} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Оценить значения кубических F_{ssr} и квартичных F_{ssrr} силовых постоянных позволяют неэмпирические квантовые методы расчета параметров адиабатического потенциала, в том числе и методы функционала плотности DFT/B3LYP [9].

Анализ данных, рассчитанных в различных атомных базисах, показал, что для ангармонических силовых постоянных, связанных с валентными колебаниями связей СН и ОН, расхождение редко превышает 2 %, для связанных с деформационными колебаниями связей ОН не более 10 %. Учитывая коэффициенты при указанных силовых постоянных в выраже-

ниях (2), такое расхождение несущественно сказывается на оценке ангармонического смещения частот.

Однако выбор базиса сказывается на результатах модельных расчетов фундаментальных колебательных состояний в ангармоническом приближении. Здесь расхождение может достигать $\sim 120 \text{ см}^{-1}$ при оценке частот валентных колебаний связей ОН. Для валентных и деформационных колебаний связей СН расхождение не превышает, соответственно, величины порядка 50 см^{-1} и 30 см^{-1} .

Сопоставление результатов модельных расчетов колебательных состояний с экспериментом подтверждает предпочтительность базисов 6-311G**, 6-311+G**, 6-311++G**.

Иная ситуация имеет место для крутильных колебаний связей ОН гидроксильного фрагмента СОН в свободных молекулах. Соответствующие ангармонические силовые постоянные по порядку величины сравнимы по величине со значениями самих частот крутильных колебаний.

Проведенные нами модельные расчеты тригидроксизамещенных бензола позволили интерпретировать крутильные колебания связей ОН и подтвердить выводы, сделанные в публикации [8], относительно формы адиабатического потенциала в соответствующих сечениях. Наличие двух минимумов в сечении, разделенных высоким потенциальным барьером, делает неработоспособными алгоритмы численного дифференцирования, заложенные в технологии Gaussian. Получаемые численные оценки выходят за рамки применимости адиабатической теории возмущения.

Сказанное выше определило методику математического моделирования колебательных состояний свободных изомеров гидроксизамещенных бензола. Для плоских колебаний ангармоническое смещение оценивается с помощью соотношений (2), для неплюских колебаний с помощью масштабирующего соотношения из [1].

Таблица 1

Интерпретация колебательных спектров изомеров 3,4,5-гидроксibenзола

Форма колебаний	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ИК	КР
			Изомер И1		Изомер И2	
Плоские колебания						
$\varphi_{\text{ОН}}$	3852	3654	76	105	78	105
$\varphi_{\text{ОН}}$	3821	3627	61	103	102	61
$\varphi_{\text{ОН}}$	3789	3599	97	61	92	65
$Q, \beta_{\text{ОН}}, \beta$	1402	1360	41	2,1	21	0,7
$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1375	1337	46	1,2	61	1,4
$Q_{\text{СО}}, \beta_{\text{ОН}}, \beta$	1337	1298	234	11	261	9,0
$Q_{\text{СО}}, \beta_{\text{ОН}}, \gamma$	1291	1253	99	1,9	109	1,5
$\beta, \beta_{\text{ОН}}, Q_{\text{СО}}$	1267	1230	151	0,1	98	0,2
$\beta_{\text{ОН}}$	1206	1172	137	0,4	81	2,1
$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1176	1147	41	7,1	91	6,1
$\beta_{\text{СО}}, \gamma$	581	566	16	1,9	13	2,9
$\beta_{\text{СО}}, \gamma$	515	503	3,6	3,4	4,6	2,8
$\beta_{\text{СО}}$	317	311	1,5	0,1	11	0,3
$\beta_{\text{СО}}$	300	294	12	0,3	1,7	0,1
Неплоские колебания						
$\chi, \rho_{\text{СО}}, \rho_{\text{ОН}}$	681	664	1,6	0,1	4,2	0,1
$\rho_{\text{СО}}, \chi, \rho_{\text{ОН}}$	588	574	0,3	0,0	0,3	0,1
$\chi, \rho_{\text{СО}}$	547	535	0,1	0,0	2,3	0,0
$\chi_{\text{ОН}}$	430	420	82	1,9	59	1,4
$\chi_{\text{ОН}}, \rho_{\text{СО}}$	334	327	29	1,2	101	3,8
$\chi_{\text{ОН}}, \rho_{\text{СО}}$	297	291	43	3,4	4,7	0,5
$\chi_{\text{ОН}}$	176	173	161	3,2	179	4,1

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Результаты модельных расчетов колебательных состояний и их интерпретация представлены в таблицах 1–3 (частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в ИК-спектрах в км/моль , в КР-спектрах в Å/а.е.м.). Полосы, щель между которыми менее 10 см^{-1} , в таблице не разделены, но представлены суммарной интенсивностью. Звездочкой помечено среднее значение дублета ($\Delta \sim \pm 20 \text{ см}^{-1}$). Для них также приведена суммарная интенсивность.

Из рассмотрения исключен диапазон $1450\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$, куда попадают валентные и деформационные колебания связей СН, валентные колебания связей шестичленного цикла. Эти колебания являются характеристическими по частоте для каждого типа замещения, поэтому их использование для спектральной идентификации изомеров затруднено.

Для оставшейся группы фундаментальных колебаний каждого типа тригидроксибензолов можно констатировать характеричность по частоте для плоских колебаний изомеров. Расхождение в соответствующих значениях частот не превышает 10 см^{-1} , однако имеет место отличие в предвычисленных значениях интенсивностей полос в ИК-спектрах, что может быть идентификационным признаком для изомеров. Частоты неплоских колебаний можно использовать как для идентификации каждого типа замещения, так и конкретного изомера отдельного соединения. Особенно это касается частот крутильных колебаний связей ОН. Если в феноле [8] это колебание связывают с диапазоном $310\text{--}330 \text{ см}^{-1}$, то, согласно модельным расчетам, в 3,4,5-тригидроксибензоле соответствующая полоса может смещаться на величину $\sim 150 \text{ см}^{-1}$, а для 2,4,5-тригидробензола снижается до 80 см^{-1} . Можно предположить, что имеет место асимметрия соответствующего сечения адиабатического потенциала, поскольку взаимное расположение связей ОН в положении 4 и 5 для этих соединений возможно только для конформаций, приведенных на рис. В противном случае в модельных расчетах появляются значительные по абсолютной величине ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$) мнимые частоты.

Таблица 2

Интерпретация колебательных спектров изомеров 2,4,6-гидроксибензола

Форма колебаний	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК		КР	
			Изомер И1	Изомер И2	Изомер И1	Изомер И2
Плоские колебания						
$\nu_{\text{ОН}}$	3836	3642	169	103,4	179	301
$\nu_{\text{СО}}, \nu_{\gamma}$	1402	1359	10	5,55	0	2,12
$\nu, \beta_{\text{ОН}}$	1389	1347	79	1,83	0	6,37
$\beta, \beta_{\text{ОН}}, \nu$	1327	1287	71	0,39	0	0,08
$\beta_{\text{ОН}}, \nu_{\text{СО}}$	1237	1202	26	1,34	137	3,12
$\beta_{\text{ОН}}$	1226	1191	167	2,57	137	3,12
$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1189	1154	1,8	4,24	0,00	0,43
$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1175	1141	179	1,13	223	0,97
$\beta, \nu_{\text{СО}}$	1164	1131	242	0,02	223	0,97
$\beta_{\text{СО}}$	556	543	22	0,64	0,00	0,70
$\beta_{\text{СО}}$	329	322	13	1,67	22,6	1,56
Неплоские колебания						
$\chi, \rho_{\text{СО}}$	673	656	16	0,0	16	0,0
$\chi, \rho_{\text{СО}}$	619	604	5,4	0,1	0,0	0,0
$\chi_{\text{ОН}}$	352	345	132	2,4	326	0,0
$\chi_{\text{ОН}}$	329	323	165	5,7	0,0	8,3

Таблица 3

Интерпретация колебательных спектров изомеров 2,4,5-гидроксибензола

Форма колебаний	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР	ИК	КР
			Изомер И1		Изомер И3	
Плоские колебания						
Q _{OH}	3856	3660	70	113	71	109
Q _{OH}	3838	3643	61	94	56	100
Q _{OH}	3784	3594	100	64	100	64
Q,β _{OH}	1410	1366	40	4,4	70	5,7
β _{OH} ,β,Q	1358	1318	73	3,0	172	4,6
Q, O _{CO} ,β	1333	1294	87	6,2	52	4,3
Q _{CO} ,γ,β	1289	1251	27	1,6	138	1,1
β _{OH} ,β,γ	1223	1188	30	4,3	14	4,1
Q _{CO} ,β,β _{OH}	1206	1171	346	1,9	29	5,0
β,β _{OH} ,Q	1181	1147	16	3,4	300	2,5
β,β _{OH}	1165	1132	132	2,5	41	1,3
β _{CO} ,γ	602	587	1,1	8,2	11	7,2
γ,β _{CO}	518	506	3,4	3,3	11	4,9
β _{CO} ,γ	458	448	0,2	5,1	4,9	3,5
β _{CO}	341	334	18	0,2	0,5	0,2
β _{CO}	308	302	3,9	0,3	5,7	0,3
Неплоские колебания						
ρ _{CO} ,χ	689	672	0,1	0,1	2,6	0,12
ρ _{CO} ,χ	624	610	4,1	0,1	9,2	0,1
χ _{OH}	462	453	21	1,5	31	1,4
χ,ρ _{CO} ,χ _{OH}	438	428	78	0,6	48	0,8
ρ _{CO} ,χ _{OH}	375	366	0,1	2,1	0,1	2,0
χ _{OH}	303*	298*	106	2,7	113	2,7
χ _{OH}	77	71	139	3,9	141	3,8
			Изомер И2		Изомер И4	
Плоские колебания						
Q _{OH}	3840	3645	37	160	31	176
Q _{OH}	3839	3644	66	62	66	63
Q _{OH}	3835	3640	68	91	67	69
Q,β _{OH}	1391	1348	12	12	83	7,8
β _{OH} ,β,Q	1367	1326	22	1,1	3,6	2,1
Q, O _{CO} ,β	1334	1299	48	4,7	32	5,0
Q _{CO} ,γ,β	1290	1252	148	4,5	72	4,8
β _{OH} ,β,γ	1225	1199	11	4,9	111	3,6
Q _{CO} ,β,β _{OH}	1206	1171	533	0,4	82	4,1
β,β _{OH} ,Q	1183	1149	49	2,3	341	0,5
β,β _{OH}	1176	1143	12	1,7	128	2,3
β _{CO} ,γ	595	581	11	5,5	8,6	6,5
γ,β _{CO}	521	509	3,2	5,2	4,7	3,6
β _{CO} ,γ	459	448	3,5	4,3	0,7	5,8
β _{CO}	339	332	1,1	0,45	13	0,3
β _{CO}	308	301	16	0,71	11	0,8
Неплоские колебания						
ρ _{CO} ,χ	691	674	1,8	0,1	0,3	0,1
ρ _{CO} ,χ	622	607	14	0,1	8,3	0,1
χ _{OH}	454	444	1,6	0,1	14	0,1
χ,ρ _{CO} ,χ _{OH}	382	377	22	1,8	13	1,9
ρ _{CO} ,χ _{OH}	331*	310*	158	2,3	131	2,2
χ _{OH}	307*	278*	62	3,2	84	1,4
χ _{OH}	257	259	63	2,1	76	3,2

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Отметим поведение полос, интерпретированных как валентные колебания связей ОН. Если для 2,4,6-тригидроксибензола они практически неразделимы по частоте, то для несимметричных тригидроксибензолов имеют место триплеты, разнесенные по величине $\sim 60 \text{ см}^{-1}$.

Общим для рассмотренных соединений является низкая интенсивность полос в спектрах комбинационного рассеяния. Исключение составляет валентные колебания связей ОН, суммарная интенсивность которых в КР-спектрах сохраняется

Непротиворечивость предсказанной интерпретации колебаний гидроксильной группы с имеющимися экспериментальными данными для указанного фрагмента, подтверждение закономерностей в проявлении фундаментальных частот бензольного остова для тризамещенных бензола дает основание для использования представленных результатов для спектральной идентификации последующих полигидроксизамещенных бензола.

Библиографический список

1. *Березин К. В.* Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / К. В. Березин. – Саратов, 2004.
2. *Гречухина О. Н.* Использование информационной технологии Gaussian в моделировании адиабатических потенциалов кислородосодержащих соединений / О. Н. Гречухина, А. М. Лихтер, П. М. Элькин // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2008. – № 2 (6). – С. 37–44.
3. *Свердлов Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
4. *Элькин М. Д.* Информационные модели галоидозамещенных бензальдегида / М. Д. Элькин, О. В. Колесникова, О. Н. Гречухина // Вестник СГТУ. – 2008. – № 3 (35), вып. 2. – С. 74–80.
5. *Элькин М. Д.* Оценка ангармонизма в модельных расчетах колебательных состояний молекул / М. Д. Элькин, А. П. Смирнов, И. И. Гордеев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2010. – № 4 (12). – С. 57–65.
6. *Элькин П. М.* Ангармонический анализ колебательных состояний фенилдихлоарсина и фенилдихлоарсина / П. М. Элькин, О. В. Пулин, В. Ф. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72, № 4. – С. 557–559.
7. *Элькин П. М.* Структурно-динамические модели и колебательные спектры нитробензола и нитропиридинов / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, Е. К. Костерина // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72, № 4. – С. 450–453.
8. *Evans J. C.* The vibrational spectra phenol and phenol-OD / J. C. Evans // Spectrochim. Acta. – 1960. – Vol. 26A, № 16. – P. 1913–1938.
9. *Gaussian 03.* Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
10. *Nielsen H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H. H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.