



УДК 539.194:539.196.3

Влияние водородной связи на структуру и ИК спектр трифенилфосфита

Л. М. Бабков, Н. А. Давыдова, И. В. Ивлиева-Перетокина

Бабков Лев Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, babkov@info.sgu.ru

Давыдова Надежда Александровна, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник, Институт физики НАН Украины, Киев, davydova@iop.kiev.ua

Ивлиева-Перетокина Ирина Валерьевна, аспирант кафедры теоретической физики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, irine09@yandex.ru

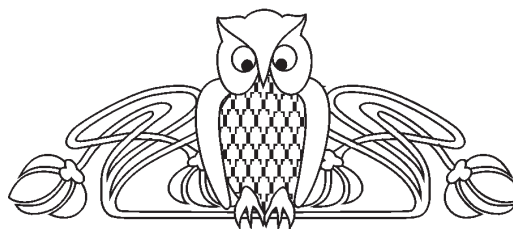
Исследовано влияние водородной связи на структуру и ИК спектр трифенилфосфита. Работа продолжила проведенные ранее исследования влияния конформационных изменений молекулы на его ИК спектр. Измерены ИК спектры образцов в кристаллическом (моноклинная и гексагональная фазы), «глассиал», аморфном и жидком состояниях при температурах 12 и 320 К. Проведено моделирование Н-комплекса молекулы, представленного димером, методом теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d). Минимизирована энергия Н-комплекса, оптимизирована его геометрия, вычислены энергия водородной связи, электрооптические и механические параметры. Решены механическая и электрооптическая задачи: рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний димера и их интенсивности в ИК спектре. Установлено наличие в образце Н-комплексов, образованных слабой водородной связью С-Н \cdots О. Установлено и оценено ее влияние на спектральные характеристики фрагмента P(OC)₃ молекулы (области 715–740, 850–890, 1180–1220 см⁻¹ ИК спектра) и на форму полосы, соответствующей валентным колебаниям связей С-Н (3020–3080 см⁻¹).

Ключевые слова: трифенилфосфит, Н-комплекс, димер, молекулярное моделирование, функционал плотности, ИК спектр, нормальное колебание, частота, интенсивность.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-2-132-139>

Введение

Данная статья является продолжением работы [1], в которой по результатам моделирования структуры и ИК спектров трех устойчивых конформеров молекулы трифенилфосфита P(OC₆H₅)₃ (ТФФ) обосновано и установлено их наличие в исследуемых образцах. Полученный в [1] результат согласуется с выводами работ, в которых исследована структура ТФФ методами рентгеноструктурного анализа (РСА), нейтро-



нографии [2] и теории функционала плотности (ТФП) [3]. Изменения конформационного состава образца являются одним из механизмов, влияющим на его ИК спектр. Спектры ТФФ, измеренные в пяти фазовых состояниях – в жидкости, стеклофазе, «глассиал» (состояние, промежуточное между аморфным и кристаллическим), твердокристаллических (ТК), стабильном и метастабильном – были интерпретированы в [1] на основе результатов молекулярного моделирования для изолированных конформеров. Предложенная интерпретация не могла стать полной. Возникла необходимость выхода за рамки модели изолированной молекулы и учета специфических межмолекулярных взаимодействий, в частности водородной связи. На возможность ее реализации указано в работах [2, 3]: конформеры ТФФ могут объединяться в димеры и тримеры за счет слабых водородных связей С-Н \cdots О с обобществлением атома водорода между атомами углерода фенильного кольца одной молекулы и кислорода фрагмента P(O-C)₃ – другой.

Важно отметить, что исследованиям ТФФ уделяется большое внимание: он интересен для фундаментальной науки и приложений, поскольку обладает целым рядом уникальных свойств, являясь при этом удобным объектом для их исследования. В подтверждение сказанному сошлемся на некоторые работы [1–26]. В них с помощью разнообразных физических методов исследовались строение и свойства ТФФ в различных фазовых состояниях: ТК [1–12], аморфном [13–17], «глассиал» [7, 15, 18–23], жидком [1, 10, 24, 25], включая полиморфизм, фазовые переходы, процессы стеклования. Среди используемых в цитируемых источниках физических методов методы колебательной спектроскопии встречаются редко: [1, 26] (ИК спектроскопия); [20, 21] (спектроскопия КР). Между тем результаты исследований, проводимых методами колебательной спектроскопии, несомненно представляют интерес. Они позволяют обосновать достоверность результатов, полученных другими методами, дополнить их и заодно разрешить одну



из основных проблем спектроскопии применительно к данному случаю: установить, каким образом влияют на колебательные спектры ТФФ, находящегося в различных фазовых состояниях, особенности его структуры: конформационные изменения и водородная связь.

Целью проведенных исследований, результаты которых составили содержание представленной статьи, стало обоснование наличия в исследуемом образце ТФФ комплексов с водородной связью, выяснение ее влияния на его структуру и ИК спектр и дополнение на этой основе интерпретации измеренных спектров, данной в [1]. Для достижения указанной цели были продолжены комплексные исследования структуры и ИК спектров ТФФ, начатые в работах [1, 26], с использованием методов квантовой химии и колебательной спектроскопии (эксперимент, теория).

Эксперимент и моделирование

Экспериментальная часть исследований достаточно полно изложена в статьях [1, 26]. Кратко остановимся на некоторых моментах. ИК спектры ТФФ, очищенного до 99%, приобретенного у фирмы Aldrich, были измерены в области 300–4000 cm^{-1} на Фурье-спектрометре IFS-88

фирмы Bruker с разрешением 2 cm^{-1} . С помощью программ OPUS осуществлялось программное обеспечение эксперимента. Спектры ТФФ измерены в пяти фазовых состояниях: ТК (стабильном и метастабильном), аморфном, «глассиал» и жидком при температурах 12 и 320 К.

Методом ТФП, B3LYP/6-31G(d) [27, 28], реализованным в программном пакете GAUSSIAN-03 [29], проведено моделирование структуры Н-комплекса ТФФ, представленного димером молекул одного из конформеров, а именно конформера I [1], наиболее устойчивого в кристаллической модификации. Димер образован за счет обобществления атома водорода H_{15} между атомами углерода C_{12} фенильного кольца одной молекулы и кислорода O_{41} группы PO_3 – другой (рис. 1). Вычислены минимальная энергия димера, оптимизирована его геометрия, рассчитаны электрооптические (дипольный момент) и механические (силовые постоянные) параметры, которые использованы при решении механической и электрооптической задач. Рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний в гармоническом приближении и их интенсивности в ИК спектре. Для повышения эффективности анализа измеренных и рассчитанных спектров проведено масштабирование

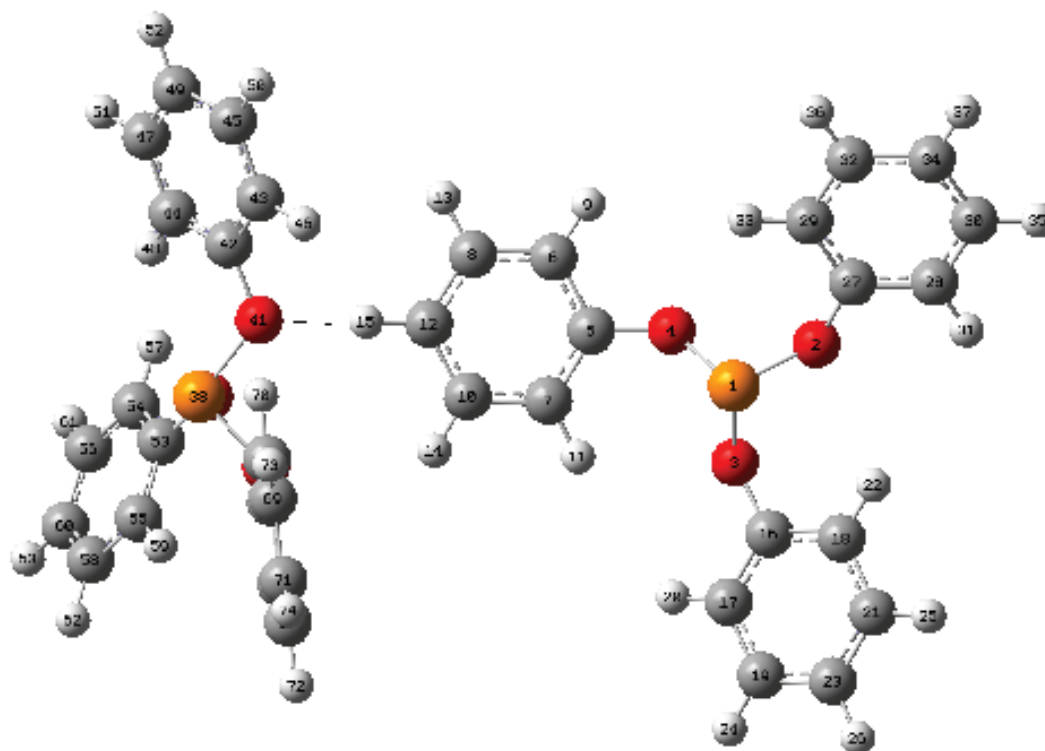


Рис. 1. Строение димера ТФФ
Fig. 1. Structure of dimer TPhPh



вычисленных частот с помощью соответствующей процедуры [30–32], широко распространенной в мировой практике. Используются следующие масштабирующие множители: 0.99 (диапазон 800–1000 cm^{-1}); 0.98 (диапазон 1000–1100 cm^{-1}); 0.97 (диапазон 1100–1650 cm^{-1}); 0.95 (диапазон 3000–3100 cm^{-1}).

Результаты и их обсуждение

Структура. Комплексообразование за счет обобществления протона между атомами кислорода и углерода, как это имеет место в ТФФ, встречается реже по сравнению со случаями обобществления его между атомами кислорода или азота, как это имеет место во многих других соединениях, и исследуется реже, что вызывает повышенный интерес к полученным результатам. Установлено, что энергия водородной связи в димере ТФФ составляет 1.3 ккал/моль, что позволяет отнести ее к слабому типу. Влияние слабой водородной связи на геометрию молекул ТФФ, образующих димер, не велико. Оно сказывается лишь на окрестности водородного мо-

стика $\text{C}_{12}\text{-H}_{15}\cdots\text{O}_{41}$, длина которого составляет 2.963 Å. Длина связи $\text{C}_{12}\text{-H}_{15}$ – 1.093 Å, что на 0.008 Å больше ее длины в конформере. Длины связей $\text{P}_{38}\text{-O}_{41}$ и $\text{O}_{41}\text{-C}_{47}$ уменьшились с 1.673 до 1.657 Å и с 1.391 до 1.385 Å соответственно. Дипольный момент димера равен 4.5 D, что на 3.36 D больше дипольного момента конформера I [1].

ИК спектр. Влияние водородной связи на колебания молекулы ТФФ в силу слабого ее типа носит характер возмущения. Это возмущение сказывается на колебаниях фрагмента $\text{P}(\text{OC})_3$ молекулы (области 700–750, 860–880, 1180–1220 cm^{-1} спектра) и валентных колебаниях связей С-Н, (область 300–3100 cm^{-1}). Это влияние не велико для частот и немного больше сказывается на интенсивностях в силу чувствительности этого спектроскопического параметра по отношению к возмущениям (таблица). Например, частота 718 cm^{-1} нормального колебания ν_{34} конформера в димере увеличивается на 12 cm^{-1} , а интенсивность возрастает более, чем на треть (таблица, рис. 2, а). Частоты колебаний ν_{35} , ν_{36} мало изменяются, а их интенсивности

Частоты (ν , cm^{-1}) и интенсивности ИК спектра (I, км/моль) нормальных колебаний конформера I ТФФ и его Н-комплекса

Frequencies (ν , cm^{-1}) and intensities of the IR spectrum (I, km / mol) of normal vibrations of conformer I TPhPh and its H-complex

№ колеб./ No vibr.	ν (I) эксперимент / Эпр.	Конформер / Conformer		Димер / Dimer		Форма колебаний / Vibrational forms
		ν	I	ν	I	
34	717(ср.) / (m)	718	80,4	730 732	106,7 143,1	Q(PO), γ (CCC), χ (CCCH)
35	735(с.) / (s)	736	59,3	736 738	104,1 145,7	Q(PO), γ (CCC), χ (CCCH), Q(CO), β (HCC), χ (CCCC)
36	752(с.) / (s) 758(ср.) / (m)	745	34,5	749 752	3,1 7,2	χ (CCCH), Q(PO), χ (OCCH), χ (CCCC), γ (OPO), γ (CCC), χ (OPOC), γ (POC)
43	851(о.сл.) / (v.w.)	865	330,2	850 858	310 459,2	Q(PO), Q(CO), γ (CCC), χ (HCC), χ (CCCH), Q(CC), χ (OCCH)
44	869(о.с.) / (v.s.) 879(о.с.) / (v.s.)	877	391,2	859 860	694,4 221,8	Q(PO), χ (HCC), Q(CO), χ (CCCH), γ (CCC), Q(CC)
70	1184(о.с.) / (v.s.) 1188(о.с.) / (v.s.)	1191	307,4	1193 1195	482,7 391,8	Q(CO), β (CCH), Q(CC), γ (CCC)
71	1212(о.с.) / (v.s.)	1201	821,8	1197 1204	401,5 512	Q(CO), β (CCH), γ (CCC)
94 97	3036(ср.) / (m) 3059(ср.) / (m)	3036 3052	16 30,1	3040 3031	69,9 158	q (CH)

Примечание. Используются общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей – q, Q, плоские – γ , β и неплоские – χ деформационные колебания. Условные обозначения: ср. – средняя, с. – сильная, о.сл. – очень слабая, о.с. – очень сильная.

Note. Commonly used coordinate notation: bond vibrations – q, Q, planar – γ , β and non-planar – χ deformation vibrations. Legend: m – medium, s – strong, vw – very weak, vs – very strong.

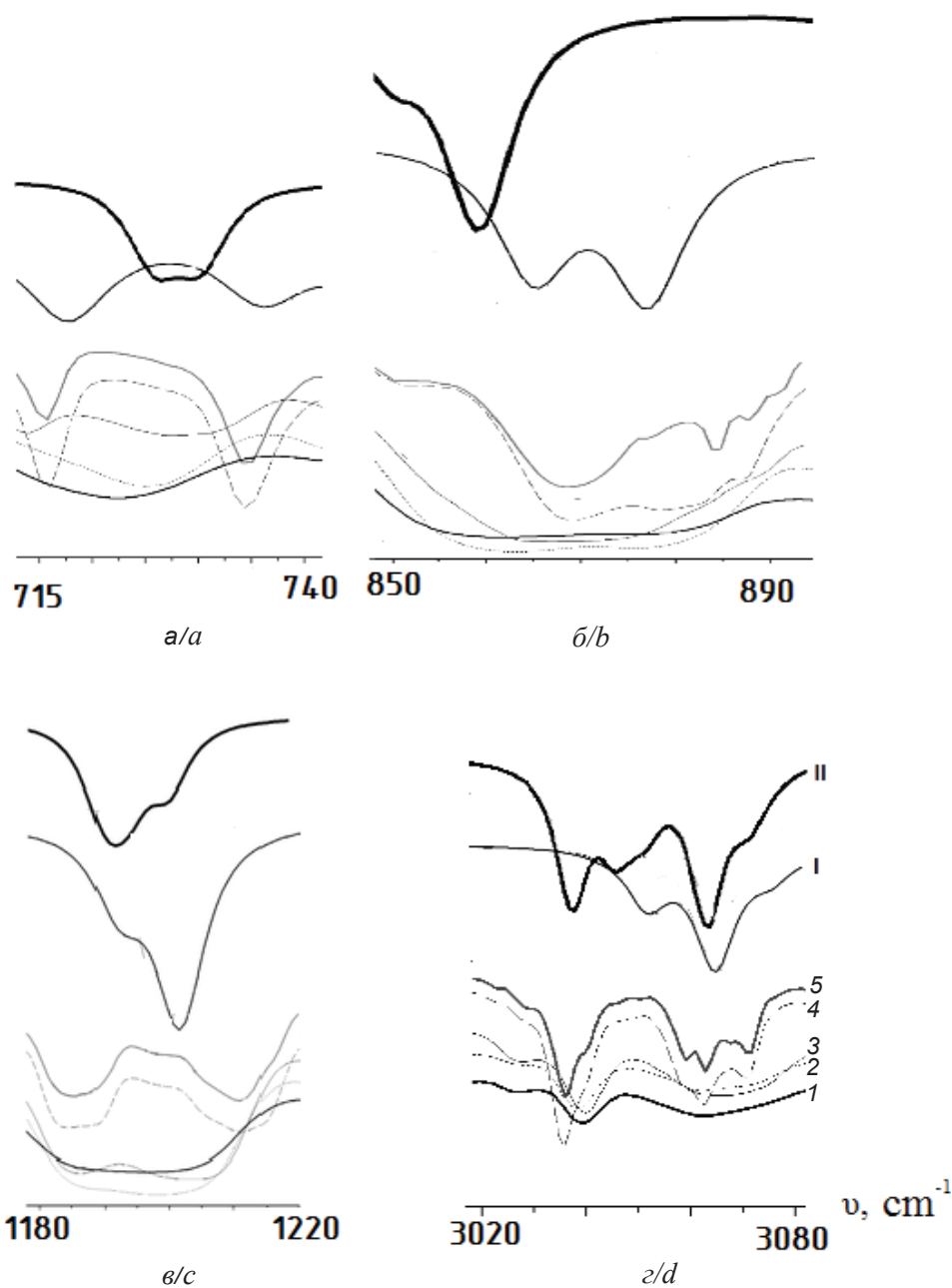


Рис. 2. ИК спектры ТФФ в различных областях: измеренные (I – жидкость, 2 – стекло, 3 – «глассиал», 4 – стабильная и 5 – метастабильная фазы) и рассчитанные (I – конформер, II – Н-комплекс)

Fig. 2. IR spectra of TPhPh: measured (I – liquid, 2 – glass, 3 – “glacial”, 4 – stable, and 5 – unstable phases) and calculated (I – conformer, II – H-complex)

существенно возрастают (ν_{35}) или убывают почти на порядок (ν_{36}). Колебания ν_{43} и ν_{44} конформера сдвигаются в низкочастотную сторону не более чем на 18 cm^{-1} , а интенсивности перераспределяются между компонентами дублетов. При этом интенсивность одних компонент возрастает приблизительно в полтора (ν_{43}) или два раза (ν_{44}), а других – уменьшается незначительно (ν_{43}) или

почти в два раза (ν_{44}). Частоты колебаний ν_{70} и ν_{71} мало изменяются, в то время как их интенсивности сильно увеличиваются (ν_{70}) либо сильно уменьшаются (ν_{71}). Кривые II распределения интенсивности по нормальным координатам димера в ИК спектре (рис. 2, а, б, в) отличаются по форме и по положению их центров тяжести от соответствующих кривых I в спектре конфор-



мера. Из анализа кривых следует, что распределению интенсивностей в измеренных спектрах жидкости, стекла или «глассиал» и твердых фаз ближе суперпозиция рассчитанных кривых распределения интенсивности в ИКС конформера и димера. Область $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ (таблица, рис. 2, *з*) представляет наибольший интерес. Выяснилось, что образование димера сопровождается сдвигом частоты валентного колебания ν_{97} конформера на $\sim 21\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную сторону и к возрастанию интенсивности более чем в пять раз. Небольшой сдвиг частоты и сильное увеличение интенсивности согласуется с выводом о наличии слабой водородной связи в образце, сделанным на основе результатов квантово-механического расчета. Частоты и интенсивности других валентных колебаний связей С-Н изменяются в меньшей степени. Как видно из рис. 2, *з*, форма рассчитанной кривой II распределения интенсивности в области $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ ИК спектра существенно отличается от формы кривой I, соответствующей изолированному конформеру I, и в большей степени соответствует экспериментальным кривым. Полученный результат согласуется с заключением о возможности образования в ТФФ комплексов со слабой водородной связью, сделанным в работах [2, 3] на основании результатов РСА, нейтронографии и расчетов методами ТФП.

Выводы

Анализ измеренных ИК спектров ТФФ и результатов молекулярного моделирования структуры и ИК спектра димера его молекул указывает на наличие в образцах ТФФ, находящихся в различных фазовых состояниях, комплексов со слабой водородной связью с энергией порядка 1 ккал/моль, что подтверждает выводы работ [2, 3]. В соответствие с полученными результатами образование водородной связи оказывает небольшое влияние на спектрально-структурные признаки ТФФ. Длина связи $\text{C}_{12}\text{-H}_{15}$ увеличивается на 0.008 \AA , длины связей $\text{P}_{38}\text{-O}_{41}$ и $\text{O}_{41}\text{-C}_{47}$ уменьшились на 0.016 и 0.006 \AA соответственно. Полосы в областях $700\text{--}750$, $860\text{--}880$, $1180\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ трансформируются. Соответствующие им колебания группы атомов $\text{P}(\text{OC})_3$ уменьшаются по частоте не более чем на 18 см^{-1} и изменяются по интенсивностям. Образование Н-комплексов играет определяющую роль в формировании структуры полосы в области $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ ИК

спектра ТФФ: имеет место небольшое уменьшение частоты валентного колебания $\text{C}_{12}\text{-H}_{15}$ (на $\sim 21\text{ см}^{-1}$) и значительное (более чем в пять раз) увеличение его интенсивности. Частоты и интенсивности других валентных колебаний связей С-Н также изменяются, но в меньшей степени. На колебания фенильных колец, проявляющиеся в других областях ИК спектров ТФФ, водородная связь практически не влияет.

Итоги исследований, результаты которых приведены в данной статье и в работах [1, 26], позволяют сделать вывод обобщающего характера о том, что образцы ТФФ в жидком, аморфном, «глассиал» состояниях и в двух ТК модификациях (моноклинной и гексагональной) являются смесью трех спектрально различимых устойчивых конформеров и их комплексов со слабой водородной связью (димеров и, возможно, тримеров). Их наличие в совокупности определяет вид измеренных ИК спектров.

Список литературы

1. Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Ивлиева И. В. ИК спектры трифенилфосфита и их интерпретация на основе молекулярного моделирования // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 11–19. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-11-19
2. Mei Q., Ghalsasi P., Benmore C. J., Yarger J. L. The local structure of triphenyl phosphite studied using spallation neutron and high-energy X-ray diffraction // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 20076–20082.
3. Hernandez O. J., Boucekine A., Hedoux A. Density functional theory study of triphenyl phosphite : molecular flexibility and weak intermolecular hydrogen bonding // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. P. 6952–6958.
4. Wiedersich J., Kudlic K., Gottwald J., Benini G., Roggatz I., Rosser E. On polyamorphism of triphenyl phosphite // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101, № 30. P. 5800–5803.
5. Senker J., Sehnert J., Correll S. Microscopic description of the polyamorphic phases of triphenyl phosphite by means of multidimensional solid-state NMR spectroscopy // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127, № 1. P. 337–349.
6. Hedoux A., Guinet Y., Descamps M., Hernandez O., Derollez P., Dianoux A. J., Foulon M., Lefebvre J. A description of the frustration responsible for a polyamorphism situation in triphenyl phosphate // J. Non-Cryst. Solids. 2002. Vol. 307. P. 637–643.
7. Hedoux A., Denicourt T., Guinet Y., Carpentier L., Descamps M. Conversion of the glacial state into the crystal in triphenyl phosphite // Solid State Communications. 2002. Vol. 122, № 7–8. P. 373–378.
8. Hernandez O., Hédoux A., Lefebvre J., Guinet Y., Descamps M., Papoular R., Masson O. Ab initio structure



- determination of triphenyl phosphite by powder synchrotron X-ray diffraction // *J. Appl. Cryst.* 2002. Vol. 35. P. 212–219.
9. Kivelson D., Tarjus G. Apparent polyamorphism and frustration // *J. Non-Cryst. Solids.* 2002. Vol. 307–310. P. 630–636.
 10. Senker J., Rossler E. Triphenyl phosphite: a candidate for liquid polyamorphism // *Chem. Geol.* 2001. Vol. 174, № 1–3. P. 143–156.
 11. Senker J., Rossler E. Determination of the local disorder in the polyamorphic phases of triphenyl phosphate // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, № 31. P. 7592–7595.
 12. Golovanov D. G., Lyssenko K. A., Antipin M. Yu., Vygodskii Y. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S. Long-awaited polymorphic modification of triphenyl phosphite // *CrystEngComm.* 2005. Vol. 7. P. 465–468.
 13. Johari G. R., Ferrari C. Calorimetric and dielectric investigations of the phase transformations and glass transition of triphenyl phosphite // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101, № 49. P. 10191–10197.
 14. Dvinskich S., Benini G., Senker J., Vogel M., Wiedersich J., Kudlic K., Rosser E. J. Molecular motion in the two amorphous phases of triphenyl phosphite // *Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103, № 10. P. 1727–1737.
 15. Alba-Simionesco Ch., Tarjus G. Experimental evidence of mesoscopic order in the apparently amorphous glacial phase of the fragile glass former triphenyl phosphite // *Europhysics Letters.* 2000. Vol. 52, № 3. P. 297–303.
 16. Tarjus G., Alba-Simionesco A., Grousson M., Viot P., Kivelson D. Locally preferred structure and frustration in glass-forming liquids: a clue to polyamorphism? // *J. Phys. Cond. Matter.* 2003. Vol. 15, № 11. P. S1077–S1084.
 17. Mizukami M., Kobashi K., Hanaya M., Oguni M. J. Presence of two freezing-in processes concerning α -glass transition in the new liquid phase of triphenyl phosphite and its consistency with “cluster structure” and “intra-cluster rearrangement for α process” models // *Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103, № 20. P. 4078–4088.
 18. Hedoux A., Guinet Y., Derollez P., Hernandez O., Paccou L., Descamps M. Micro-structural investigations in the glacial state of triphenyl phosphite // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. Vol. 352, № 42–59. P. 4994–5000.
 19. Hedoux A., Hernandez O., Lefebvre J., Guinet Y., Descamps M. Mesoscopic description of the glacial state in triphenyl phosphite from x-ray diffraction experiment // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 60. P. 9390–9395.
 20. Hedoux A., Guinet Y., Descamps M., Benabou A. Raman scattering investigation of the glaciation process in triphenyl phosphite // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 11774–11780.
 21. Hedoux A., Guinet Y., Descamps M. Size dependence of the raman spectra in an amorphous-nanocrystalline mixed phase: the glacial state of triphenyl phosphite // *J. Raman Spectrosc.* 2001. Vol. 32. P. 677–688.
 22. Hedoux A., Guinet Y., Foulon M., Descamps M. Evidence for transient kinetics of nucleation as responsible for the isothermal transformation of supercooled liquid into the glacial state of triphenyl phosphite // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. P. 9374–9382.
 23. Derollez P., Hedoux A., Guinet Y., Lefebvre J., Descamps M., Hernandez O. Micro(nano)structure of the glacial state in triphenyl phosphite (TPP) // *Z. Kristallogr. Suppl.* 2006. Vol. 23. P. 557–562.
 24. Senker J., Rossler E. Triphenyl phosphite: a candidate for liquid polyamorphism // *Chem. Geol.* 2001. Vol. 174. P. 143–156.
 25. Mosses J., Syme C. D., Wynne K. W. Order parameter of the liquid-liquid transition in a molecular liquid // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6. P. 38–43.
 26. Babkov L. M., Baran J., Davydova N. A., Ivlieva I. V., Ponezha E. A., Reznichenko V. Ya. Infrared spectra of triphenyl phosphite and their interpretation on the basis of quantum chemistry calculation // *Ukr. J. Phys.* 2016. Vol. 61, № 6. P. 471–476.
 27. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *Успехи физ. наук.* 2002. Т. 172, № 3. С. 335–348. DOI: 10.3367/UFNr.0172.200203e.0336
 28. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // *Успехи физ. наук.* 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356. DOI: 10.3367/UFNr.0172.200203f.0349
 29. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Vreven Jr. T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong W., Gonzalez C., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
 30. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 325, № 4. P. 477–483.
 31. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: wavenumber-linear scaling method // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106, № 14. P. 3580–3586.
 32. Березин К. В., Нечаев В. В., Кривохижина Т. В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // *Оптика и спектроскопия.* 2003. Т. 94, № 3. С. 398–401.



Образец для цитирования:

Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Ивлиева-Перетоккина И. В. Влияние водородной связи на структуру и ИК спектр трифенилфосфита // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 132–139. DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-2-132-139>

The Influence of Hydrogen Bond on the Structure and IR Spectrum of Triphenyl Phosphite

L. M. Babkov, N. A. Davydova, I. V. Ivlieva-Peretokina

Lev M. Babkov, <https://orcid.org/0000-0003-3403-3786>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, babkov@sgu.ru

Nadegda A. Davydova, <https://orcid.org/0000-0001-8084-0023>, National Academy of Science of Ukraine, 46 Avenue of Science, Kiev 02000, Ukraine, davydova@iop.kiev.ua

Irina V. Ivlieva-Peretokina, <https://orcid.org/0000-0002-6376-8442>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, irine09@yandex.ru

Background and Objectives: The IR spectra of triphenyl phosphite (TPP) have been measured at temperatures of 12 and 320 K in five phase states: crystalline (monoclinic and hexagonal phases), “glacial”, amorphous and liquid. It is necessary to clarify the effect of hydrogen bonding on the structure and IR spectrum of TPP.

Materials and Methods: The IR spectra were measured on the IFS-88 spectrophotometer using the OPUS software. The spectral resolution was 2 cm⁻¹. The energies, geometrical structures, mechanical and electro-optical parameters of the TPP H-complex represented by dimer were calculated using the density functional theory method B3LYP/6-31G(d) implemented in the Gaussian 03 program package. **Results:** The studies indicate the presence of the weak H-bonding C₁₂-H₁₅...O₄₁ between the PO₃ group and benzene ring. The energy of the H-bond is 1.3 kcal/mol. The length of the hydrogen bridge is 2.963 Å. The dipole moment is 4.5 D. The H-bond only affects the vicinity of the hydrogen bridge. Influence of the H-bond is not significant for the frequencies, but the intensities change more significantly. The presence of the H-bond is confirmed by the changes at 715–740, 850–890, 1180–1220, 3020–3080 cm⁻¹ regions. **Conclusions:** Investigations of the measured IR spectra and the results of computer simulation confirmed the presence of weak H-bond in the TPP samples. With its help, conformers are combined into dimers and trimers. The H-bond affects the structure of the conformer fragment P(OC)₃ and its spectral characteristics (bands at 715–740, 850–890, 1180–1220 cm⁻¹ regions changes) and changes the shape of the band in the region of stretching vibrations of C – H bonds (3020–3080 cm⁻¹) bringing it closer to the experimental ones. The TPP samples at liquid, amorphous, “glassial” states and crystal modifications are a mixture of different conformers and H-complexes with weak H-bond (dimers and trimers). The conformers and H-complexes determine the shape of IR spectra in different phase states.

Keywords: triphenyl phosphite, H-complex, dimer, molecular modeling, functional density, IR spectrum, normal vibration, frequency, intensity.

References

1. Babkov L. M., Davydova N. A., Ivlieva I. V. IR spectra of triphenyl phosphite and their interpretation by molecular modeling. *Izv. Saratov. Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 11–19 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-11-19
2. Mei Q., Ghalsasi P., Benmore C. J., Yarger J. L. The local structure of triphenyl phosphite studied using spallation neutron and high-energy X-ray diffraction. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, pp. 20076–20082.
3. Hernandez O. J., Boucekkine A., Hedoux A. Density functional theory study of triphenyl phosphite: molecular flexibility and weak intermolecular hydrogen bonding. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, pp. 6952–6958.
4. Wiedersich J., Kudlic K., Gottwald J., Benini G., Roggatz I., Rosser E. On polyamorphism of triphenyl phosphite. *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, no. 30, pp. 5800–5803.
5. Senker J., Sehnert J., Correll S. Microscopic description of the polyamorphic phases of triphenyl phosphite by means of multidimensional solid-state NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, no. 1, pp. 337–349.
6. Hedoux A., Guinet Y., Descamps M., Hernandez O., Derollez P., Dianoux A. J., Foulon M., Lefebvre J. A description of the frustration responsible for a polyamorphism situation in triphenyl phosphite. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, vol. 307, pp. 637–643.
7. Hedoux A., Denicourt T., Guinet Y., Carpentier L., Descamps M. Conversion of the glacial state into the crystal in triphenyl phosphite. *Solid State Communications*, 2002, vol. 122, no. 7–8, pp. 373–378.
8. Hernandez O., Hédoux A., Lefebvre J., Guinet Y., Descamps M., Papoular R., Masson O. *Ab initio* structure determination of triphenyl phosphite by powder synchrotron X-ray diffraction. *J. Appl. Cryst.*, 2002, vol. 35, pp. 212–219.
9. Kivelson D., Tarjus G. Apparent polyamorphism and frustration. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, vol. 307–310, pp. 630–636.
10. Senker J., Rossler E. Triphenyl phosphite: a candidate for liquid polyamorphism. *Chem. Geol.*, 2001, vol. 174, no. 1–3, pp. 143–156.
11. Senker J., Rossler E. Determination of the local disorder in the polyamorphic phases of triphenyl phosphite. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, no. 31, pp. 7592–7595.
12. Golovanov D. G., Lyssenko K. A., Antipin M. Yu., Vygodskii Y. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S. Long-awaited polymorphic modification of triphenyl phosphite. *CrystEngComm.*, 2005, vol. 7, pp. 465–468.
13. Johari G. R., Ferrari C. Calorimetric and dielectric investigations of the phase transformations and glass



- transition of triphenyl phosphite. *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, no. 49, pp. 10191–10197.
14. Dvinskich S., Benini G., Senker J., Vogel M., Wiederlich J., Kudlic K., Rosser E. *J. Molecular motion in the two amorphous phases of triphenyl phosphite. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, no. 10, pp. 1727–1737.
 15. Alba-Simionesco Ch., Tarjus G. Experimental evidence of mesoscopic order in the apparently amorphous glacial phase of the fragile glass former triphenyl phosphite. *Europhysics Letters*, 2000, vol. 52, no. 3, pp. 297–303.
 16. Tarjus G., Alba-Simionesco A., Grousson M., Viot P., Kivelson D. Locally preferred structure and frustration in glass-forming liquids: a clue to polyamorphism? *J. Phys. Cond. Matter.*, 2003, vol. 15, no. 11, pp. S1077–S1084.
 17. Mizukami M., Kobashi K., Hanaya M., Oguni M. J. Presence of two freezing-in processes concerning α -glass transition in the new liquid phase of triphenyl phosphite and its consistency with “cluster structure” and “intracluster rearrangement for α process” models. *Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, no. 20, pp. 4078–4088.
 18. Hedoux A., Guinet Y., Derollez P., Hernandez O., Paccou L., Descamps M. Micro-structural investigations in the glacial state of triphenyl phosphite. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, vol. 352, no. 42–59, pp. 4994–5000.
 19. Hedoux A., Hernandez O., Lefebvre J., Guinet Y., Descamps M. Mesoscopic description of the glacial state in triphenyl phosphite from x-ray diffraction experiment. *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 60, pp. 9390–9395.
 20. Hedoux A., Guinet Y., Descamps M., Benabou A. Raman scattering investigation of the glaciation process in triphenyl phosphite. *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 10, pp. 11774–11780.
 21. Hedoux A., Guinet Y., Descamps M. Size dependence of the raman spectra in an amorphous-nanocrystalline mixed phase: the glacial state of triphenyl phosphite. *J. Raman Spectrosc.*, 2001, vol. 32, pp. 677–688.
 22. Hedoux A., Guinet Y., Foulon M., Descamps M. Evidence for transient kinetics of nucleation as responsible for the isothermal transformation of supercooled liquid into the glacial state of triphenyl phosphite. *J. Chem. Phys.*, 2002, vol. 116, pp. 9374–9382.
 23. Derollez P., Hedoux A., Guinet Y., Lefebvre J., Descamps M., Hernandez O. Micro(nano)structure of the glacial state in triphenyl phosphite (TPP). *Z. Kristallogr. Suppl.*, 2006, vol. 23, pp. 557–562.
 24. Senker J., Rossler E. Triphenyl phosphite: a candidate for liquid polyamorphism. *Chem. Geol.*, 2001, vol. 174, pp. 143–156.
 25. Mosses J., Syme C.D., Wynne K.W. Order parameter of the liquid-liquid transition in a molecular liquid. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, vol. 6, pp. 38–43.
 26. Babkov L. M., Baran J., Davydova N. A., Ivlieva I. V., Ponezha E. A., Reznichenko V. Ya. Infrared spectra of triphenyl phosphite and their interpretation on the basis of quantum chemistry calculation. *Ukr. J. Phys.*, 2016, vol. 61, no. 6, pp. 471–476.
 27. Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 1999, vol. 71, no. 5, pp. 1253–1266.
 28. Pople J. Nobel Lecture: Quantum chemical models. *Reviews of Modern Physics*, 1999, vol. 71, no. 5, pp. 1267–1274.
 29. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Vreven Jr. T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong W., Gonzalez C., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
 30. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 325, no. 4, pp. 477–483.
 31. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: wavenumber-linear scaling method. *J. Phys. Chem. A*, 2002, vol. 106, no. 4, pp. 3580–3586.
 32. Berezin K. V., Nechaev V. V., Krivochidgina T. V. Application of a method of linear scaling of frequencies in calculations of the normal vibrations of polyatomic molecules. *Optika i Spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy], 2003, vol. 94, no. 3, pp. 357–360 (in Russian).

Cite this article as:

Babkov L. M., Davydova N. A., Ivlieva-Peretokina I. V. The Influence of Hydrogen Bond on the Structure and IR Spectrum of Triphenyl Phosphite. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2019, vol. 19, iss. 2, pp. 132–139 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2019-19-2-132-139>