



4. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J. E., Vargha A. Combination of theoretical *ab initio* and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 7037–7047.
5. Baker J., Jarzecki A. A., Pulay P. Direct Scaling of Primitive Valence Force Constants: An Alternative Approach to Scaled Quantum Mechanical Force Fields // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102, № 8. P. 1412–1424.
6. Pulay P., Fogarasi G., Zhou X., Taylor P.W. *Ab initio* prediction of vibrational spectra : a database approach // Vib. Spectr. 1990. Vol. 1, № 2. P. 159–165.
7. Jarzecki A. A., Kozłowski P. M., Pulay P., Ye B. -H., Li X. -Y. Scaled quantum mechanical and experimental vibrational spectra of magnesium and zinc porphyrins // Spectrochim. Acta. 1997. Vol. 53, № 8. P. 1195–1209.
8. Kozłowski P. M., Jarzecki A. A., Pulay P. Vibrational Assignment and Definite Harmonic Force Field for Porphine. 1. Scale Quantum Mechanical Results and Comparison with Empirical Force Field // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 17. P. 7007–7013.
9. Kozłowski P. M., Zgierski M. Z., Pulay P. An accurate in-plane force fields for porphine. A scaled quantum mechanical study // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 247, № 4–6. P. 379–385.
10. Kozłowski P. M., Rush T. S.III., Jarzecki A. A., Zgierski M. Z., Chase B., Piffat C., Ye B. -H., Li X. -Y., Pulay P., Spiro T. G. DFT-SQM force field for nickel porphine : Intrinsic ruffling // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103, № 10. P. 1357–1366.
11. Краснощечков С. В., Абраменков А. В., Панченко Ю. Н. Определение масштабирующих множителей молекулярных силовых полей методом наименьших квадратов с использованием псевдообратной матрицы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26, № 1. С. 29–33.
12. Березин К. В. Матричный метод нахождения масштабирующих множителей для квантово-механических силовых полей // Оптика и спектр. 2003. Т. 94, № 3. С. 309–314.

УДК 539.194; 539.196.3

ИК СПЕКТРЫ САЛОЛА И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Л. М. Бабков¹, Н. А. Давыдова², И. В. Ивлиева¹

¹Саратовский государственный университет

E-mail: babkov@sgu.ru

²Институт физики НАН Украины, Киев

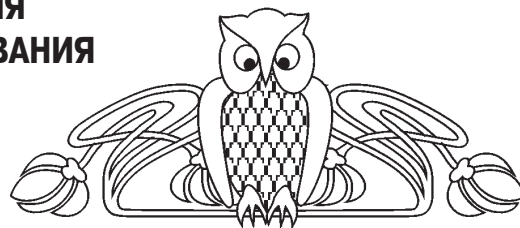
В температурном интервале 11–298 К измерены ИК спектры стабильной и метастабильной фаз салола. Обнаружены различия, которые предположительно обусловлены конформационными изменениями и влиянием водородных связей. С целью обоснования выдвинутого предположения проведено моделирование структуры и ИК спектров салола методом теории функционала плотности. Минимизированы энергии, оптимизированы геометрические параметры, вычислены силовые постоянные и дипольные моменты конформеров и комплексов с водородной связью, рассчитаны их ИК спектры. На основе анализа результатов моделирования и данных эксперимента по ИК спектрам обоснована возможность конформационных изменений и образования внутренних и внешних водородных связей в образце салола в стабильной и метастабильной фазах, дана интерпретация его ИК спектров.

Ключевые слова: салол, конформер, димер, полиморфизм, ИК спектр, частота, интенсивность.

IR Spectra of Salol and theirs Interpretation by Molecular Modeling

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

IR spectra of salol have been measured at stable and metastable phases at temperature range from 11 to 298 K. IR spectra are dif-



ferent. We suggest that conformational mobility of salol and influence of H-bonding are responsible for the differences. The hypothesis was conformed by the results of computer simulation of geometrical structure and IR spectra of salol during optimization in DFT method. The energy was minimized, the geometric parameters were optimized, and the force constants and dipole moments were calculated, as well as the IR spectra of conformers and hydrogen-bonded complexes. The possibility of conformational mobility and inter- and intramolecular H-bonding of the sample was confirmed by the results of computer simulation and experimental data. The observed IR spectra were interpreted.

Key words: salol, conformer, dimer, polymorphism, IR spectrum, frequency, intensity.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-44-54

Введение

Предметом исследования в данной работе стали конформационная подвижность и водородная связь в полиморфных модификациях салола, проявляющиеся в его ИК спектрах при температурных изменениях. Наряду со стабильной и метастабильной полиморфными модифи-



кациями салол обладает стеклофазой, изначально определившей к нему интерес, что стимулировало настоящие детальные исследования его кристаллических полиморфных модификаций. Установление микроструктуры стёкол является одной из фундаментальных проблем физики твёрдого тела. Анализ данных экспериментальных исследований свидетельствует о наличии в стеклофазе структурных образований с линейными размерами порядка 1 нм, которые обладают характерными универсальными особенностями, проявляющимися в их динамике и колебательных спектрах («бозонный пик»), меняющимися механизмом релаксации электронного возбуждения. Их нельзя понять в полной мере, не изучив процесс стеклования. Спектроскопические методы – один из основных инструментов изучения структурных превращений в этом процессе. По колебательным спектрам комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного ИК поглощения в настоящее время можно установить формирование метастабильных фаз в переохлажденных жидкостях и определять их эволюцию. Экспериментальные методы колебательной спектроскопии, дополненные теоретическими методами молекулярного моделирования, позволяют получать достоверную информацию о строении молекулярной системы, её механических и электрооптических параметрах, используемых в решениях задач теоретической спектроскопии, на основе результатов которых интерпретируются колебательные спектры, выясняются особенности перехода вещества в аморфное состояние и процессов, сопровождающих этот переход.

Салол оказался удобным объектом для проведения таких исследований. Температуры плавления, стеклования и начала нуклеации его легко достижимы. Экспериментально установлена структура его кристаллических фаз – стабильной (орторомбической) с температурой плавления 315 К и метастабильной (моноклинной) с температурой плавления 301,5 К [1]. Определена температура начала нуклеации в переохлажденном жидком состоянии, которая составляет 260 К [2]. Установлено, что при понижении температуры до 260 К в переохлажденной жидкости образуются флуктуирующие зародыши, создающие динамическую неоднородность. При дальнейшем охлаждении эти зародыши становятся элементами структуры стекла. Температура стеклования обеих фаз одинакова и составляет 224 К. Условия, при которых реализуется стеклофаза салола, описаны в работах [1–3].

Детальные экспериментальные и теоретические исследования салола при нормальных условиях проведены в работе [4]: изучены структура и колебательные спектры его кристаллов, выращенных из переохлажденного расплава. Измерены спектры КР его поликристалла и раствора в четыреххлористом углероде в области 0–4000 см^{-1} , спектр ИК поглощения в области 30–10000 см^{-1} , ИК спектр кристалла в поляризованном свете в области 30–3200 см^{-1} . С помощью метода теории функционала плотности (ТФП) [5,6] с использованием гибридных функционалов B3LYP и MPV1PW91 [7] в базисах 6-31 G и 6-31G(d,p) рассчитаны геометрические параметры, частоты нормальных колебаний и их интенсивности в ИКС и СКР изолированной молекулы. На основании полученных результатов дана интерпретация измеренных колебательных спектров, установлено наличие внутримолекулярной водородной связи, образованной за счёт обобществления протона между атомами кислорода карбонильной и гидроксильной групп молекулы. Результаты работы [4] учитывались при исследовании структуры и ИК спектров салола в стеклофазе [3] и его полиморфных модификаций в данной статье. Однако их недостаточно, поскольку цель поставленного исследования иная: она связана с обоснованием возможности конформационных изменений и образования водородных связей в образце салола.

ИК спектры полиморфных модификаций салола, измеренные при одной температуре, отличаются друг от друга, что обусловлено различием упаковок, конформационного состава образца и влиянием водородной связи. В исследуемом образце при температурных изменениях не исключена реализация конформеров с различной ориентацией плоскости фенильного кольца относительно оставшейся части молекулы. Формирование широкой полосы 3100–3250 см^{-1} ИК спектра, отнесенной к валентному колебанию связи О-Н, нуждается в детализации, а её интерпретацию можно уточнить, допустив наличие в образце межмолекулярных водородных связей. Для достижения поставленной цели необходим анализ ИК спектров салола, измеренных в широком интервале температур, на основе результатов моделирования структуры и спектров молекулярных систем (конформеров и Н-комплексов), которые могут реализоваться в определённых интервалах температуры.

Таковы мотивы, стимулировавшие исследование, результаты которых обсуждаются в данной статье.



Эксперимент и моделирование

ИК спектры салола измерены на Фурье-спектрометре фирмы BrukerIFS-88 с разрешением 2 см^{-1} в спектральной области $300\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Образец исследуемого вещества закреплялся в криостате OxfordND 1754, обеспечивающем изменение температуры от 12 до 350 К. Контроллер температуры OxfordITC4 обеспечивал точность измерений 0,1 К. Программное обеспечение эксперимента осуществлялось с помощью комплекса OPUS. Образцы салола размещались между тщательно отполированными пластинками кристаллов CsI, прозрачными в ИК области. Пластинки кристаллов CsI закреплялись в держателе, который монтировался на холодный палец в криостате.

ИК спектры салола измерены в двух фазах: стабильной при температурах 11, 70, 110, 150, 190, 230, 298 К, и метастабильной при 11, 70, 110, 150, 190, 210 К.

Проведено моделирование структуры и ИК спектров конформеров и димеров салола методом ТФП [5, 6] с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31 G(d) стандартного программного пакета GAUSSIAN 03 [8]. Минимизированы их энергии, оптимизированы геометрии, рассчитаны электрооптические параметры и ИК спектры.

Конформеры 1, 2, 3 и 4 различались ориентацией фенильного кольца относительно остальной части молекулы. В ходе моделирования конформера 3 воспроизведены результаты работы [4], полученные в рамках гармонического приближения для изолированной молекулы (рис. 1). Угол поворота вокруг связи $\text{C}_8\text{--O}_{10}$, определяющий ориентацию фенильного кольца относительно остальной части молекулы, в рассчитанной модели оказался равным 58° , что на 12° меньше значения, полученного в [4]. Для остальных конформеров этот угол был фиксирован: 0° – для конформера 1, 30° – для конформера 2 и 90° – для конформера 4.

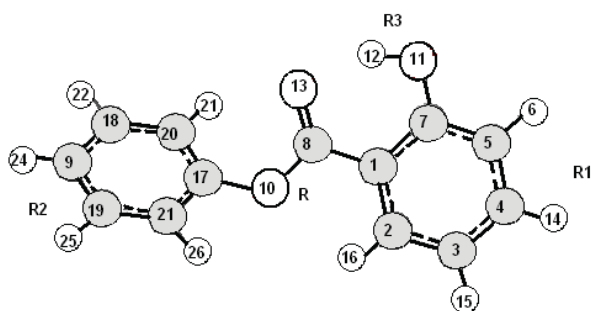


Рис. 1. Строение изолированной молекулы салола

Оптимизированы структуры 5, 6 и 7 Н-комплексов салола. Комплексы 5 и 6 представляют собой димеры с водородными связями, образовавшимися обобществлением протона между кислородами гидроксильных групп, комплекс 7 – циклический димер с двумя Н-связями, образованными обобществлением протонов кислородами гидроксильных и карбонильных групп (рис. 2).

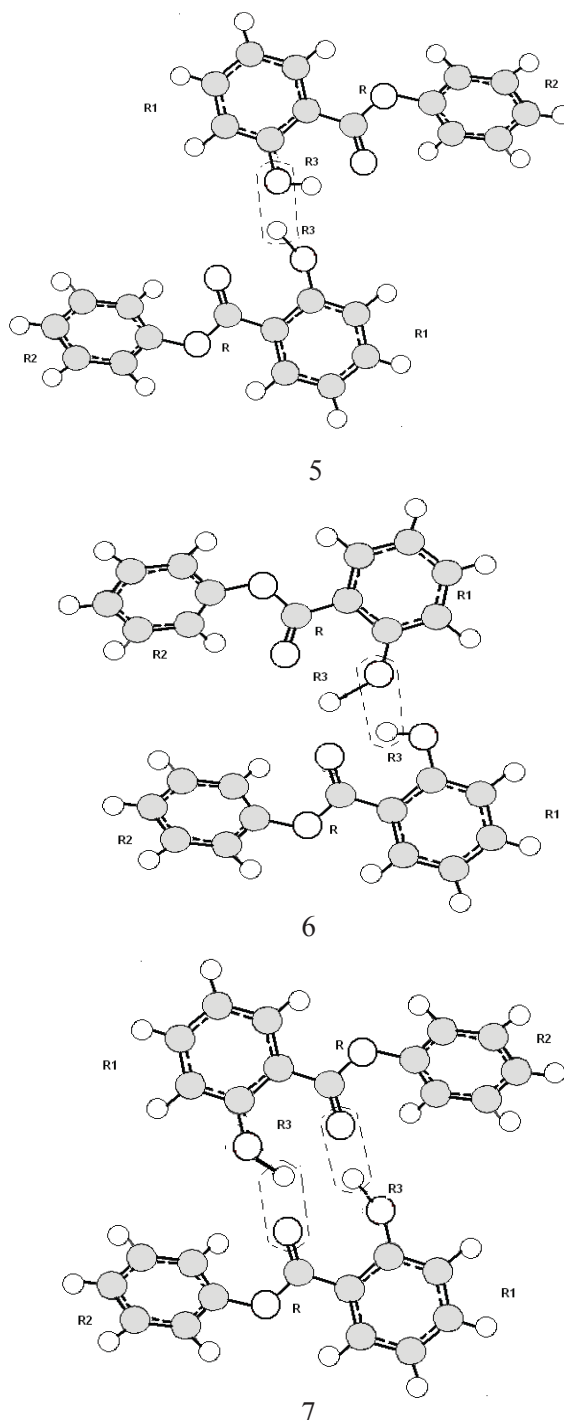


Рис. 2. Н-комплексы 5, 6, 7 салола



Обсуждение результатов

Общий анализ. Полученные значения геометрических параметров конформеров и димеров лежат в пределах, допустимых в структурной химии, и могут оцениваться как достоверные. В табл. 1 и 2 приведены рассчитанные параметры конформеров и димеров: энергии, дипольные моменты, энергии водородных связей, геометрические параметры водородных мостиков,

частоты валентных колебаний связей О-Н, их сдвиги и интенсивности в ИК спектрах.

Экспериментально установлено, что салол переходит в стабильную или метастабильную фазу в зависимости от того, нагревается образец или охлаждается. Стабильная фаза образуется при нагревании стекла. Метастабильная – при охлаждении жидкости. ИК спектры полиморфных модификаций различаются.

Таблица 1

Рассчитанные параметры конформеров салола

Конформер	E, Хартри	μ , D	R_{CH} , Å	$R_{\text{O-H}}$ *, Å	ν_{CH} , cm^{-1}	I_{IR} , км/моль
1 (0°)	-727,064238	1,93	0,988 1,085*	1,744 1,551*	3156 3042*	339,5 258,2*
2 (30°)	-727,083272	2,03	0,988	1,744	3154	360,7
3 (58°)	-727,094399	2,35	0,988	1,744	3152	349,5
4 (90°)	-727,092101	2,34	0,988	1,744	3152	346,1

Примечание. *Параметры, относящиеся к водородному мостику С-Н --- О, все остальные – к О-Н --- О.

Таблица 2

Рассчитанные параметры конформера 3 салола и его димеров

Объект	E, Хартри	μ , D	ΔH , ккал/моль	$R_{\text{OH-O}}$, Å	ν_{OH} , cm^{-1}	$\Delta \nu$, cm^{-1}	I_{IR} , Км/моль
Молекула	-727,094399	2,35	–	–	3152	–	349,5
Димер 5	-1454,192849	1,80	– 2,5	– 3,26	3151 3226	1 74	377,0 418,7
Димер 6	-1454,192505	1,41	– 2,3	– 3,18	3168 3206	16 54	378,1 333,2
Димер 7	-1454,192342	0,65	1,1 1,1	3,31 3,39	3205 3238	53 86	503,1 204,5

Температурные изменения в спектрах полиморфных модификаций можно обнаружить в различных областях. В статье мы остановились на анализе трёх областей, информативных с точки зрения поставленной задачи: 3250–3000 cm^{-1} – область проявления валентных колебаний связей О-Н и С-Н; 1710–1650 cm^{-1} – валентного колебания связи С=О карбонильной группы, 1240–1180 cm^{-1} – валентных колебаний связей С-О и колебаний фенильных колец.

Полосы ИКС стабильной модификации более структурированы. При переходе от стабильной фазы к метастабильной интенсивности полос ИКС уменьшаются в области 3250–3000 cm^{-1} (рис. 3) и перераспределяются с изменением температуры в областях 3250–3000, 1710–1650 и 1240–1180 cm^{-1} (см. рис. 3), что, как мы полагаем, связано с конформационными изменениями и влиянием водородной связи. При изменении температуры образца, вне зависи-

мости от фазы, внутри полосы 3250–3100 cm^{-1} , отнесённой к валентному колебанию связи О-Н, происходит перераспределение интенсивности, её контур трансформируется, что может быть связано с возникновением внешних водородных связей и, как следствие, образованием Н-комплексов. Этот процесс возможен, несмотря на наличие сильной внутренней водородной связи между атомом кислорода О13 карбонильной и атомом водорода Н12 гидроксильной групп. Относительное содержание Н-комплексов в образце может изменяться с температурой.

Анализ результатов моделирования структуры и спектров конформеров и димеров салола позволяет обосновать выдвинутые предположения. Для удобства анализа на рис. 1, 2 и в табл. 3, 4 введены обозначения: R1 и R2 – для бензольных колец, R – для соединяющего их фрагмента молекулы O₁₀-C₈-O₁₃, R3 – для гидроксильной группы.



Проявление конформационных изменений в спектрах. Результаты расчета частот нормальных колебаний и их интенсивностей в ИК спектрах конформеров салола представлены в табл. 3 и на рис. 3 для областей спектра 3250–3000, 1710–1650 и 1240–1180 см^{-1} . Конформер 3, реализующийся в нормальных условиях, был исходным в конформационном анализе, частоты его нормальных колебаний и интенсивности в таблице выделены курсивом.

Частота валентного колебания связи $\nu(\text{O-H})$ 3150 см^{-1} остаётся практически постоянной при изменениях конформации, а интенсивность изменяется в пределах 12%. Сильно уменьшенное значение частоты этого колебания и его аномально большая интенсивность являются теоретическим обоснованием наличия внутренней водородной связи между атомом кислорода O_{13} карбонильной группы R и атомом водорода H_{12} гидроксила. Её длина составила 1,76 Å.

В спектре стабильной фазы при 11 К в области проявления валентных колебаний связей $\nu(\text{C-H})$ (3100–3000 см^{-1}), наблюдается пик с интенсивностью, сравнимой с интенсивностью валентного колебания $\nu(\text{O-H})$. С повышением температуры, а также при переходе к метастабильной фазе интенсивность этого пика уменьшается больше, чем на порядок (см. рис. 3). Анализ результатов моделирования позволяет интерпретировать температурные изменения полосы в указанной области спектра следующим образом. В конформере 1, который имеет конфигурацию, приближающуюся к плоской, расстояние между атомом кислорода O_{13} группы R и атомом водорода H_{21} фенильного радикала R2 сокращается до 1,551 Å. Образуется ещё одна внутренняя, слабая, водородная связь за счёт обобществления протона между атомами кислорода O_{13} и углерода C_{20} фенильного кольца. Минимизированная энергия конформера 1 выше, а дипольный момент меньше, чем у других конформеров. Валентное колебание $\nu(\text{C-H})$ с частотой 3040 см^{-1} в ИК спектре конформера 1 приблизительно в 20 раз увеличивает интенсивность по сравнению с другими конформерами. По-видимому, при низкой температуре в стабильной модификации возможна реализация конформера 1 и, вероятно, его димера.

Частота валентного колебания карбонильной группы $\nu_{\text{R}}(\text{C=O})$, которому соответствует интенсивная полоса в области 1710–1650 см^{-1} ,

при конформационных переходах изменяется незначительно – в пределах 7 см^{-1} . Интенсивность при переходе от конформера 1 к конформерам 2, 3 и 4 увеличивается в 1,5 раза (см. табл. 3, рис. 3). Конформационные изменения молекулы в этой области проявляются слабо.

В большей степени изменения конформации проявляются в области 1240–1180 см^{-1} ИК спектра (см. табл. 3, рис. 3). При переходе от конформера 3 к конформерам 1 и 2 его нормальное колебание с частотой 1212 см^{-1} и большой интенсивностью уменьшается по частоте на 26 и 16 см^{-1} соответственно, а по интенсивности приблизительно в 1,7 раза. В конформере 4 его частота та же, что в конформере 3, а интенсивность увеличивается на 6%. Нормальное колебание с частотой 1168 см^{-1} увеличивается по частоте на 76 см^{-1} и 41 см^{-1} для конформеров 1 и 2 соответственно, а интенсивность возрастает приблизительно в 8,4 раза (конформер 1), в 32 раза (конформер 2) и в 4 раза (конформер 4). Результаты моделирования структуры и ИК спектров конформеров, отличающихся от исходного конформера 3, указывают на возможность их реализации в образце и являются обоснованием температурных изменений измеренных ИК спектров в областях 3250–3000, 1710–1650, 1240–1180 см^{-1} . Однако для обоснования трансформации широкой полосы 3225–3125 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию гидроксильной группы $\nu(\text{O-H})$ и менее широкой – 1700–1660 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию карбонильной группы $\nu_{\text{R}}(\text{C=O})$, этих результатов недостаточно. Поэтому их следует дополнить результатами моделирования структуры и спектров Н-комплексов салола.

Проявление внешних водородных связей в спектрах. Конформеры салола с помощью внешних водородных связей образуют Н-комплексы в виде димеров. В табл. 2, 4 и на рис. 3 представлены результаты расчета параметров димеров салола, составленных из конформеров 3, в том числе частот нормальных колебаний, и их интенсивностей в ИК спектрах. Из данных табл. 2 следует, что дипольные моменты димеров меньше, чем у молекулы мономера, при этом у циклического димера 7 дипольный момент минимален. Энергия водородной связи у него в два раза меньше, а длины водородных мостиков (3,31 и 3,29 Å) больше, чем в димерах 5 (3,26 Å) и 6 (3,18 Å).



Таблица 3

Расчитанные частоты (ν , см^{-1}) и интенсивности в ИКС (I, км/моль) нормальных колебаний конформеров салолы

№	1		2		3		4		Формы колебаний*
	ν	I	ν	I	ν	I	ν	I	
1	3157	339,5	3154	360,7	3152	349,5	3152	346,1	$\nu_{R3}(\text{OH}), \nu_{R R3}(\text{OH})$
2	3071	5,9	3072	5,3	3076	2,9	3073	4,3	$\nu_{R2}(\text{CH})$
3	3073	4,4	3073	4,8	3073	4,6	3073	4,5	$\nu_{R1}(\text{CH})$
4	3062	8,1	3061	9,8	3061	9,2	3061	9,2	$\nu_{R1}(\text{CH})$
5	3050	32,6	3064	9,1	3060	7,8	3060	74,0	$\nu_{R2}(\text{CH})$
6	3042	258,2	3051	24,9	3051	29,2	3051	28,6	$\nu_{R2}(\text{CH})$
7	3050	18,2	3050	16,0	3050	16,6	3050	17,3	$\nu_{R1}(\text{CH})$
8	3039	63,6	3040	17,1	3040	12,6	3040	11,8	$\nu_{R2}(\text{CH})$
9	3032	8,3	3032	7,4	3031	7,3	3031	7,6	$\nu_{R1}(\text{CH})$
10	3028	18,0	3030	0,05	3030	0,2	3031	0,3	$\nu_{R2}(\text{CH})$
11	1682	174,2	1675	248,7	1680	267,6	1679	263,9	$\nu_{R}(\text{O}=\text{C}), \nu_{R R1}(\text{CC}), \nu_{R1 R}(\text{CC}-\text{O}), \nu_{R R1}(\text{CCC}), \nu_{R}(\text{C}-\text{O}), \nu_{R1 R3}(\text{COH})$
12	1639	44,9	1640	31,9	1640	41,0	1640	39,7	$\nu_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{HCC}), \beta_{R1 R3}(\text{COH}), \nu_{R1}(\text{CCC}), \nu_{R1 R3}(\text{CCC}), \nu_{R1 R3}(\text{CCO}), \nu_{R}(\text{O}=\text{C}), \nu_{R R3}(\text{OH})$
13	1631	130,0	1629	35,6	1623	14,1	1624	16,8	$\nu_{R2}(\text{CC}), \beta_{R2}(\text{HCC}), \nu_{R2}(\text{CCC}), \nu_{R2 R}(\text{CCO})$
14	1624	4,8	1623	14,4	1620	22,7	1619	18,9	$\nu_{R2}(\text{CC}), \beta_{R2}(\text{HCC}), \nu_{R2}(\text{CCC}), \nu_{R2 R}(\text{CCO})$
15	1606	79,9	1606	82,4	1606	83,0	1606	81,9	$\beta_{R1 R3}(\text{COH}), \beta_{R1}(\text{HCC}), \nu_{R1}(\text{CC}), \nu_{R R3}(\text{OH}), \nu_{R1 R3}(\text{CCO}), \nu_{R1}(\text{CCC})$
16	1539	309,2	1523	89,1	1512	60,2	1511	62,1	$\beta_{R2}(\text{HCC}), \nu_{R2}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{HCC}), \nu_{R2 R}(\text{CO}), \nu_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1 R3}(\text{COH})$
17	1505	103,1	1505	96,1	1504	104,0	1505	97,5	$\beta_{R1}(\text{HCC}), \beta_{R1 R3}(\text{COH}), \nu_{R R3}(\text{OH}), \nu_{R1}(\text{CC}), \beta_{R2}(\text{HCC}), \nu_{R1 R3}(\text{CO})$
18	1481	40,7	1480	40,4	1480	32,6	1481	28,1	$\beta_{R1}(\text{HCC}), \nu_{R1 R3}(\text{CO}), \nu_{R1}(\text{CC}), \nu_{R1}(\text{CCC}), \nu_{R R1}(\text{CCC}), \nu_{R}(\text{C}=\text{O})$
19	1476	2,7	1475	1,1	1474	1,8	1472	2,2	$\beta_{R2}(\text{HCC}), \nu_{R2}(\text{CC})$
20	1413	142,0	1412	134,0	1412	141,8	1413	140,6	$\beta_{R1 R3}(\text{COH}), \nu_{R R3}(\text{OH}), \beta_{R1}(\text{CCH}), \nu_{R1}(\text{CC}), \nu_{R1}(\text{CCO}), \nu_{R1}(\text{CC})$
21	1349	1,1	1350	13,0	1352	71,5	1351	59,2	$\nu_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1}(\text{CCH}), \nu_{R R1}(\text{CC}), \nu_{R1 R}(\text{CC}=\text{O}), \nu_{R1 R3}(\text{CO}), \nu_{R}(\text{C}-\text{O}), \nu_{R R1}(\text{CCC})$
22	1337	0,1	1355	53,6	1337	18,5	1333	2,7	$\beta_{R2}(\text{CCH}), \nu_{R2}(\text{CC})$
23	1315	160,6	1317	242,0	1321	188,6	1320	289,2	$\nu_{R1 R3}(\text{CO}), \beta_{R2}(\text{CCH}), \beta_{R1}(\text{CCH}), \nu_{R R1}(\text{CC}), \nu_{R}(\text{C}-\text{O}), \nu_{R1}(\text{CCC}), \nu_{R2}(\text{CC}), \nu_{R1 R}(\text{CC}=\text{O}), \nu_{R1 R3}(\text{CCO}), \nu_{R}(\text{O}-\text{C}=\text{O}), \nu_{R R1}(\text{CCC}), \nu_{R R2}(\text{CCO})$



Продолжение табл. 3

№	1		2		3		4		Формы колебаний*
	v	I	v	I	v	I	v	I	
24	1244	55,8	1332	8,1	1317	85,7	1313	1,1	β_{R2} (HCC), $Q_{R2}(CC)$, $Q_{R1R3}(CO)$, β_{R1} (CCH), $Q_{RR1}(CC)$, $Q_{RR1}(CC)$, $Q_R(C-O)$, $\gamma_{R2R}(CC-O)$, γ_{R1} (CCC), $\gamma_{R1R}(CC=O)$
25	1268	358,3	1268	330,9	1269	323,7	1269	307,5	β_{R1} (CCH), $Q_{R1}(CC)$, $Q_{RR1}(CC)$, $Q_{R1R3}(CO)$, $Q_R(C-O)$
26	1224	180,7	1225	250,8	1226	277,9	1226	239,7	$q_{RR3}(OH)$, β_{R1} (CCH), $Q_{R1}(CC)$, $\beta_{R1R3}(COH)$, $Q_R(C-O)$, $Q_{RR1}(CC)$
27	1186	252,8	1196	247,1	1212	426,8	1212	451,6	$Q_{R2R}(CO)$, β_{R2} (CCH), $Q_R(C-O)$
28	1166	4,8	1167	0,5	1176	43,8	1168	12,9	β_{R2} (CCH), $Q_{R2R}(CO)$
29	1169	106,0	1168	86,1	1168	49,1	1173	51,0	β_{R1} (CCH), β_{R2} (CCH)
30	1244	55,8	1209	210,8	1168	6,6	1168	27,3	β_{R2} (CCH), β_{R1} (CCH), $Q_{R2}(CC)$
31	1140	43,6	1139	36,5	1139	27,5	1138	30,0	β_{R1} (CCH), $Q_{R1}(CC)$, $Q_R(C-O)$, $q_{RR3}(OH)$
32	1120	6,6	1105	12,0	1087	6,7	1083	6,3	β_{R2} (HCC), $Q_{R2}(CC)$
33	1068	92,3	1068	102,1	1069	88,9	1067	96,8	$Q_R(C-O)$, β_{R1} (CCH), $\gamma_{R1}(CCC)$, $Q_{R1}(CC)$, $\gamma_{RR1}(CCC)$, β_{R2} (CCH), $Q_{RR1}(CC)$, $\gamma_R(O-C=O)$
34	1041	7,0	1041	6,1	1041	7,0	1041	7,3	$Q_{R1}(CC)$, β_{R1} (CCH)
35	1034	0,2	1034	0,5	1032	1,5	1030	2,4	$Q_{R2}(CC)$, β_{R2} (CCH), $\gamma_{R2}(CCC)$
36	1007	8,1	1003	5,5	1001	9,2	1001	14,2	$\gamma_{R2}(CCC)$, $Q_{R2}(CC)$, β_{R2} (HCC), $\gamma_{RR2}(CC-O)$
37	972	0,2	972	0,2	971	0,1	972	0,2	χ_{R1} (HCCH), $\chi_{R1}(CCCCH)$, $\chi_{R1R3}(HCCO)$
38	965	2,5	959	1,3	970	0,2	954	0,2	χ_{R2} (HCCH), $\chi_{R2}(CCCCH)$
39	954	0,8	955	0,8	944	0,1	944	0,1	χ_{R2} (HCCH), $\chi_{R2}(CCCCH)$, $\chi_{R2R}(HCCO)$
40	945	0,8	944	0,8	943	0,8	943	0,7	χ_{R1} (HCCH), $\chi_{R1R}(HCCO)$, $\chi_{R1}(CCCCH)$
41	905	5,0	909	6,4	906	6,1	912	8,1	$\chi_{R2R}(HCCO)$, χ_{R2} (HCCH), $\chi_{R2}(CCCCH)$, $\chi_{R2}(CCCC)$
42	864	7,9	864	8,2	863	8,0	862	8,5	χ_{R2} (HCCH), $\gamma_{R1}(CCC)$, $\chi_{R2}(CCCCH)$, β_{R1} (CCH), $Q_R(C-O)$, $Q_{R1R3}(CO)$, $q_{RR3}(OH)$, $\gamma_R(O-C=O)$, $\gamma_{RR2}(COC)$, $\chi_{R2R}(HCCO)$, $Q_{RR1}(CC)$, $\gamma_{R1R}(CC=O)$, $\chi_{R2R}(CCCC)$
43	859	1,7	859	1,7	858	1,8	858	1,8	$\chi_{R1R3}(HCCO)$, $\chi_{R1}(CCCCH)$, χ_{R1} (HCCH), $\chi_{RR1}(CCCCH)$, $\chi_{R1}(CCCC)$



Окончание табл. 3

№	1		2		3		4		Формы колебаний*
	v	I	v	I	v	I	v	I	
44	841	0,3	840	0,5	835	1,8	835	2,6	$\chi_{R2}(CCCH), \chi_{R2}(HCCH), \gamma_{R2}(COC), \gamma_{R1R}(CC-O), \gamma_{R}(O-C=O), Q_{R}(C-O), \chi_{R2R}(OCCC), Q_{R2R}(CO), \chi_{R2R}(COCC), \gamma_{R1}(CCC)$
45	829	0,5	832	0,3	824	0,5	825	0,2	$\chi_{R2R}(OCCH), \chi_{R2}(CCCH), \chi_{R2}(HCCH)$
46	802	10,1	802	11,1	803	8,4	804	9,9	$Q_{R2R}(CO), \gamma_{R2}(CCC), Q_{R1}(CC), Q_{R2}(CC), \gamma_{R1}(CCC), \beta_{R2}(HCC), Q_{R1R3}(CO), \gamma_{R1R}(CC=O)$
47	773	1,3	775	4,2	775	3,7	774	1,2	$\chi_{R1}(CCCH), \chi_{R1R3}(CCOH), \chi_{R1R}(CCCH), \chi_{R1R}(CCC=O), \chi_{R1R}(CCC-O), \chi_{R2R}(CO-C=O), \chi_{R1R3}(CCCC), \chi_{R1R3}(HCCO), \chi_{R1}(HCCH), \chi_{R1}(HCCCH), \chi_{R1}(CCCC), \chi_{R1}(HCCC), \chi_{R1R}(CCCC), \chi_{R1R}(CCCC)$
48	748	73,2	748	40,3	751	118,9	750	102,9	$\chi_{R1}(CCCH), \chi_{R1R3}(CCOH), \chi_{R1R3}(CCCC), \chi_{R1R3}(HCCO), \chi_{R1R}(CCC=O), \chi_{R1}(HCCH), \chi_{R1}(CCCC), \chi_{R2}(HCCC), \chi_{R2R}(CO-C=O), \chi_{R1R}(CCCH), \chi_{R2R}(OCCH), \chi_{R2R}(COCC), \chi_{R1R}(CCC-O)$
49	755	85,1	753	110,7	747	21,9	743	37,2	$\chi_{R2}(CCCH), \chi_{R1R3}(CCOH), \chi_{R2R}(OCCH), \chi_{R2}(CCCC), \chi_{R1}(CCCH), \chi_{R1R3}(CCCC), \chi_{R1R3}(HCCO), \chi_{R1R2}(COCC)$
50	731	56,2	734	56,8	736	53,9	735	48,3	$\chi_{R1R3}(CCOH), \chi_{R1R}(CCC=O)$
51	673	11,3	697	12,1	688	15,3	690	14,3	$\chi_{R2}(CCCH), \chi_{R2}(CCCC), \chi_{R2R}(COCC)$
52	684	3,5	686	2,0	686	3,5	685	5,0	$\chi_{R2R}(CO-C=O), \chi_{R1}(CCCC), \chi_{R1}(CCCH), \chi_{R1R}(CCC=O), \chi_{R1R}(CCC-O), \chi_{R1R3}(CCOH), \chi_{R1R}(CCC-O), \chi_{R1R}(CCCC), \chi_{R2R}(COCC), \chi_{R1R3}(CCCC)$
53	680	16,5	672	15,1	671	15,6	669	19,5	$\gamma_{R1}(CCC), \chi_{R2}(CCCC), \nu_{R3}(OH), \beta_{R1}(CCH), \gamma_{R}(O-C=O), \gamma_{R1R}(CC=O), Q_{R1R}(CC), Q_{R1}(CC), \chi_{R2}(CCCH), \gamma_{R1R}(CCC), \gamma_{R2R}(COC), \chi_{R2R}(OCCC)$
54	620	0,4	618	1,0	616	0,6	617	0,1	$\gamma_{R2}(CCC), \beta_{R2}(HCC)$

Примечание. *Здесь и в табл. 4 использованы обозначения координат: q, Q, – валентные колебания связей; $\alpha, \beta, \gamma, \nu$ – плоские деформационные колебания; χ – неплоские деформационные колебания.

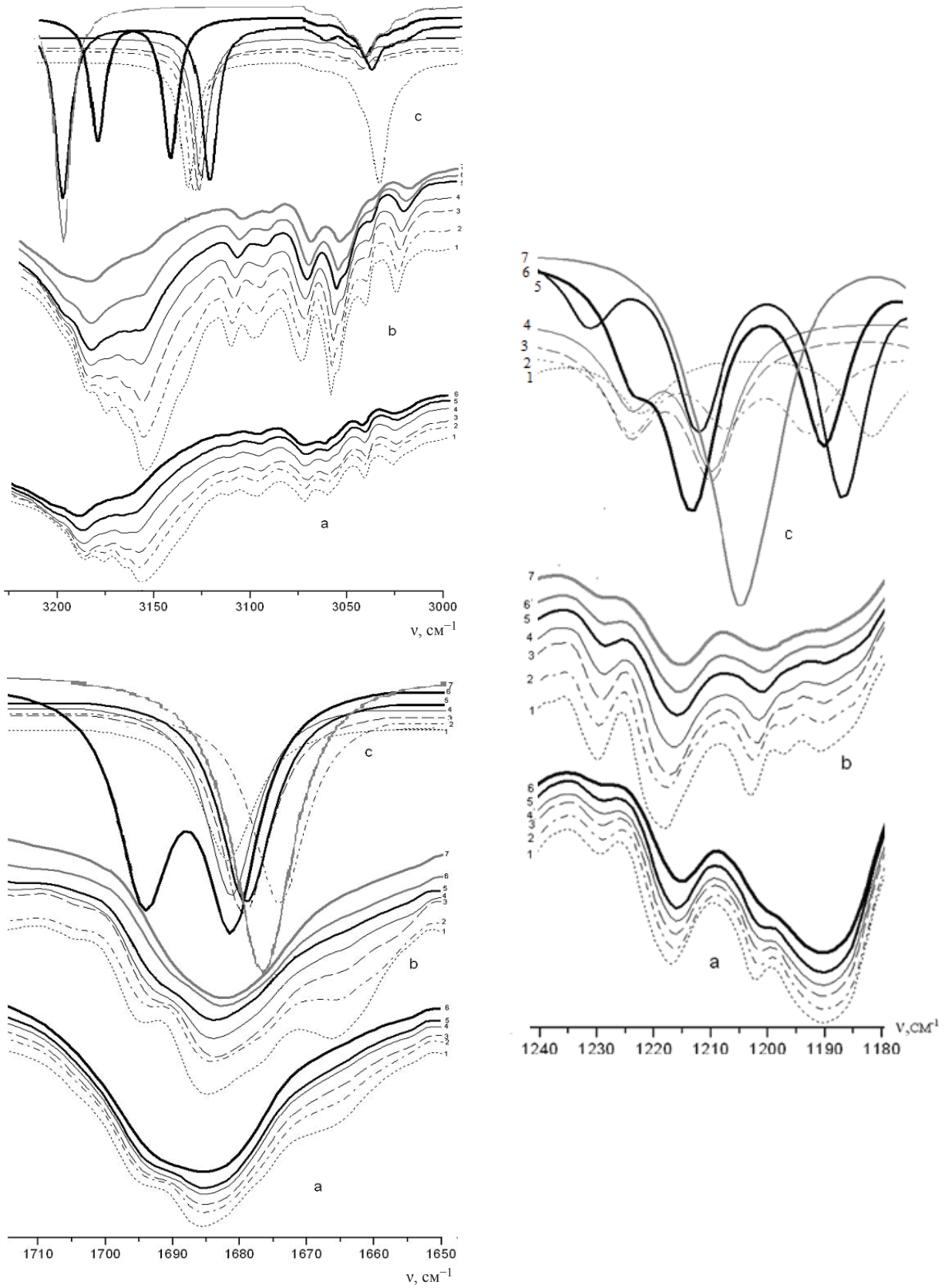


Рис. 3. ИК спектры салола, измеренные при температуре, К: 11 (1), 70 (2), 110 (3), 150 (4), 190 (5), 210 (6а), 230 (6б), 298 (7) (а – метастабильная фаза, б – стабильная фаза) и рассчитанные (с) (конформеры (1–4), димеры (5–7))



Таблица 4

Рассчитанные частоты (ν , см^{-1}) и интенсивности в ИКС (I , км/моль) нормальных колебаний конформера 3 салоло и его димеров

№	Молекула		Димер 5		Димер 6		Димер 7		Формы колебаний
	ν	I	ν	I	ν	I	ν	I	
1	3152	349,5	3151	377,0	3168	378,1	3205	501,3	$q_{R3}(\text{OH}), q_{RR3}(\text{O}\dots\text{H})$
			3226	418,7	3206	333,2	3238	204,5	
11	1680	267,6	1679	251,3	1682	292,6	1680	640,2	$Q_R(\text{O}=\text{C}), Q_{R1}(\text{CC}), \gamma_{R1R}(\text{CC-O}), \gamma_{R1}(\text{CCC}), Q_R(\text{C-O}), \beta_{R1R3}(\text{COH})$
			1689	398,1	1694	258,3	1687	10,3	
26	1226	277,9	1191	756,2	1192	560,3	1202	338,0	$q_{RR3}(\text{O}\dots\text{H}), \beta_{R1}(\text{CCH}), Q_{R1}(\text{CC}), \beta_{R1R3}(\text{COH}), Q_R(\text{C-O}), Q_{R1}(\text{CC})$
			1232	219,0	1224	281,7	1207	874,4	
27	1212	426,8	1213	271,1	1213	206,3	1211	18,7	$Q_{R2R}(\text{CO}), \beta_{R2}(\text{CCH}), Q_R(\text{C-O})$
			1215	287,5	1215	548,7	1214	212,6	

Широкая полоса ИК спектра в области 3250–3100 см^{-1} содержит не менее четырёх пиков, которые чётко проявляются при низкой температуре в обеих фазах. Её низкочастотный пик интенсивнее высокочастотного. В спектре стабильной фазы эта полоса обладает большей интенсивностью. С повышением температуры форма полосы трансформируется в обеих фазах одинаковым образом за счёт перераспределения интенсивности между её пиками: интенсивность низкочастотного уменьшается, а высокочастотного – растёт. Существуют температуры (110 К в метастабильной фазе и 150 К – в стабильной), при которых интенсивности обоих пиков одинаковы (см. рис. 3). Результаты моделирования ИК спектров димеров качественно согласуются с данными эксперимента в этой области. При переходе от молекулы к димеру 5 частоты колебаний расщепляются на две компоненты. Одно из колебаний $q_{RR3}(\text{O-H})$ практически не изменяется по частоте и интенсивности, а второе сдвигается на 74 см^{-1} в высокочастотную сторону спектра, увеличивая интенсивность примерно на 10%. В димере 6 валентные колебания $q_{RR3}(\text{O-H})$ сдвигаются в высокочастотную сторону на 16 и 54 см^{-1} , интенсивность первого не изменяется, а второго уменьшается примерно на 13%. В циклическом димере 7 оба колебания $q_{RR3}(\text{O-H})$ сдвинуты в высокочастотную область на 53 и 86 см^{-1} . Первое увеличивает интенсивность на 32%, второе уменьшает на 46%. Таким образом, наличие нескольких пиков в широкой полосе 3250–3100 см^{-1} измеренного спектра согласно результатам моделирования есть проявление межмолекулярных водородных связей в салоле, которые объединяют молекулы в димеры нескольких типов. Перераспределение интенсивности

между пиками полосы с ростом температуры определяется изменением процентного содержания димеров, различающихся строением.

Изменение формы полосы в области 1700–1660 см^{-1} ИК спектров стабильной и метастабильной фаз также можно объяснить на основе результатов моделирования для димеров. Как выяснилось, образование димеров оказывает заметное влияние на валентное колебание $Q_R(\text{C=O})$ карбонильной группы. В спектре димера 5 этому колебанию соответствует дублет с частотами, на 9 см^{-1} больше и на 1 см^{-1} меньше, чем в молекуле. Интенсивность первой компоненты возрастает на треть, второй практически не изменяется. В спектре димера 6 частоты компонент дублета на 2 и 14 см^{-1} больше, чем в молекуле, а интенсивности остаются практически без изменений. В спектре димера 7 одна из компонент дублета не изменяется по частоте, а по интенсивности возрастает в 2,4 раза, другая возрастает на 7 см^{-1} по частоте и уменьшается по интенсивности в 26 раз (см. табл. 4, рис. 3). Эти результаты в их совокупности качественно согласуются с экспериментальными данными по спектрам.

Наличие некоторых пиков в области 1240–1180 см^{-1} (см. рис. 3) также может быть обусловлено образованием димеров. Наиболее заметное влияние водородной связи в этой области испытывает нормальное колебание конформера 7 с частотой 1226 см^{-1} , делокализованное по валентным и деформационным координатам структурных элементов R, R1, R3. При димеризации его спектральная полоса расщепляется. Частота одной из компонент уменьшается на 35 см^{-1} в димере 5, на 37 см^{-1} в димере 6 и на 24 см^{-1} в димере 7, интенсивности компоненты возрастают в 2,7, 2 и 1,2 раза соответственно.



Частота второй компоненты увеличивается на 6 см^{-1} в димере 5 и уменьшается на 2 и 19 см^{-1} в димерах 6 и 7 соответственно. При этом в димерах 5 и 6 изменение интенсивности этого колебания незначительно, а в димере 7 она возрастает в 3,1 раза. В эту же область попадают дублеты в спектрах димеров, соответствующие нормальному колебанию конформера 3 с частотой 1212 см^{-1} . Расстояние между компонентами не превосходит 3 см^{-1} , а интенсивности заметно изменяются: у низкочастотной составляющей интенсивность уменьшается в 1,6 раза в димере 5, в 2,1 раза в димере 6 и в 22,5 раза в димере 7. Эти данные дают основание связать трансформацию ИК спектра в области $1240\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ при полиморфном переходе и повышении температуры с изменением процентного содержания в образце димеров 5, 6, 7, образованных конформерами.

Заключение

На основе анализа ИК спектров стабильной и метастабильной модификаций салола, измеренных в температурном интервале $11\text{--}300\text{ К}$, и результатов построения структурно-динамических моделей его конформеров и Н-комплексов методом ТФП ВЗЛР/6–31G (d) обосновано наличие конформеров, внутренних и внешних водородных связей в образце.

Установлена возможность реализации в образце конформеров, различающихся углом поворота фенильного кольца вокруг связи $\text{C}_8\text{--O}_{10}$ относительно остальной её части, в обеих полиморфных модификациях.

Температурные изменения ИК спектров сопровождаются изменениями конформационного состава образца.

При низкой температуре (11 К) в стабильной модификации образуется ещё одна внутримолекулярная слабая водородная связь за счёт обобществления атома водорода Н21 между атомами углерода С20 фенильного кольца и кислорода О13 карбонильной группы в конформере, конфигурация которого приближается к плоской.

Установлено, что конформеры молекулы салола с помощью внешних слабых водородных связей могут объединяться в димеры, различающиеся строением. Температурные изменения ИК спектров полиморфных модификаций салола сопровождаются изменением их процентного содержания в образце.

Авторы признательны Ю. И. Наберухину, О. В. Гринёвой и В. Г. Авакяну за проявленный интерес к результатам проведённых исследований и стимулирующие замечания, которые были учтены при подготовке данной статьи.

Список литературы

1. Ramos J. M., Correia N. T., Dioglo H. P. Vitrification, nucleation and crystallization in phenyl-2-hydroxybenzoate (salol) studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermally Stimulated Depolarisation Currents (TSDC) // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. Vol. 6, № 4. P. 793–798.
2. Hinze G., Brace D. D., Gottke S. D., Fayer M. D. Orientational Dynamics in Supercooled Liquids near T_c and Comparison with Ideal Mode-Coupling Theory // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84, № 11. P. 2437–2441.
3. Baran J., Davydova N. A. First-order phase transitions from poles in asymptotic representations of partition functions // Phys. Rev. E. 2010. Vol. 81, № 3. P. 031503 (1-6).
4. Hanuza J., Sasiadek W., Michalski J., Lorenc J., Marczyka M., Kaminslii A. A., Butashin A. V., Klapper H., Hulliger J., Mohmed Abudelrhman F. A. Polarized Raman and infrared spectra of the salol crystal—chemical quantum calculations of the vibrational normal modes // Vibrational Spectroscopy. 2004. Vol. 34. P. 253–266.
5. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
6. Попл Дж. Квантово-химические модели // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
7. Adamo C., Barone V. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. P. 664–675.
8. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.