

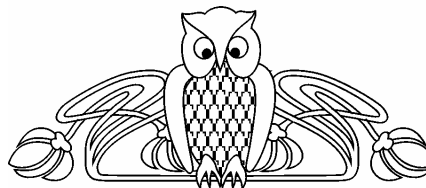


## АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ДИБЕНЗОГЕТЕРОЦИКЛОВ

Е.А. Джалмухамбетова, Л.Е. Лежень\*, Л.М. Элькин

Саратовский государственный технический университет,  
кафедра технической физики и информационных технологий

\* Саратовский государственный университет,  
кафедра прикладной оптики и спектроскопии  
E-mail: elkinmd@mail.ru



На основании неэмпирических квантовых расчетов адиабатических потенциалов предложены структурно-динамические модели дибензоциклических гетероциклов-флуорена, дибензофурана, дибензотиофена, карбозола.

### Analysis of Vibration States of Heterocycles

E.A. Jalmukhambetova, L.E. Lejen, L.M. El'kin

By using nonempirical quantum calculations adiabatic potentials have been suggest structural dynamical models dibenzocyclical heterocles, fluorene, dibenzofurane, dibenzotiofene, carbozole.

### ВВЕДЕНИЕ

Теоретический анализ колебательных спектров дибензоциклических гетероциклов: флуорена, дибензофурана, дибензотиофена, карбозола, входящих в состав «тяжелых» нефтепродуктов, являлся предметом большого числа публикаций. Достаточно сослаться на работы [1–6], в которых предпринята попытка интерпретации колебательных спектров на основе экспериментальных данных для различных агрегатных состояний соединений. Однако до сих пор отнесение ряда полос является спорным.

Действительно, классический подход [7], основанный на решении обратных задач, сталкивается с проблемой выбора исходного силового поля. Два бензольных остова, связанных пятичленным циклом, имеют общую систему валентных  $\pi$  электронов. Поэтому подход [7], основанный на переносе силовых постоянных или коэффициентов влияния из бензола и пятичленных гетероциклов, является весьма грубым приближением, что может привести к неадекватным значениям гармонических силовых постоянных. Естественным представляется подход, основанный на привлечении неэмпирических квантовых методов [8] анализа электронной структуры и колебательных спектров. В этом и состоит цель данной публикации.

### АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОВ

В качестве неэмпирического квантового метода использовался метод функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G<sup>(\*\*)</sup> [8], позволяющий осуществлять анализ адиабатического потенциала в ангармоническом приближении. В этом случае появляется возможность интерпретировать обертоновые состояния.

При проведении численного эксперимента предполагалась плоская структура трехкольцевого фрагмента симметрии  $C_{2v}$ . Результаты оптимизации геометрии приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, существенно различаются длины связей и валентные углы пятичленного фрагмента R(1,2) и A(2,1,8), что определяется свойствами гетероатома (N, O, S, N) этого фрагмента. Разброс в значениях геометрических параметров бензольных фрагментов заметного кинематического влияния не оказывает. Более того, значения валентных связей и углов для этих фрагментов находятся в границах, характерных для различных замещенных бензола [7]. Это касается частот и интенсивностей полос фундаментальных колебаний, интерпретированных нами в табл.2, как колебания бензольных фрагментов. Колебания, помеченные штрихом в табл.2, интерпретированы как колебания связывающего бензольные кольца фрагмента. Именно они идентифицируют наличие того или иного гетероатома. Вместе с тем имеет место делокализация формы колебаний, что характерно для циклических и полициклических соединений.

Анализ ангармонических резонансных эффектов (щель  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ ) показал на наличие 55 резонансов Ферми и 33 резонансов Дарлинг–Деннисона в тиофене, соответственно 63 и 25 в дибензофуране, 76 и 25 в карбазоле, 68 и 21 в флуорене. Однако смещение колебательных состояний, вызванное



Таблица 1

Длины валентных связей  $R_{ij}(\text{Å})$  и валентных углов  $A_{ijk}(\text{°})$  дибензоциклических гетероциклов

Параметры	Флуорен	Дибензотиофен	Дибензофуран	Карбазол
R(1,2)	1,516	1,768	1,377	1,387
R(2,3)	1,411	1,413	1,408	1,421
R(2,7)	1,390	1,396	1,388	1,397
R(3,4)	1,397	1,403	1,400	1,400
R(4,5)	1,396	1,391	1,394	1,392
R(5,6)	1,399	1,404	1,405	1,406
R(6,7)	1,400	1,393	1,396	1,393
A(2,1,8)	102,78	90,95	105,95	109,69
A(1,2,3)	110,01	112,37	111,66	108,45
A(1,2,7)	129,54	126,03	125,01	129,67
A(2,3,4)	120,40	118,78	119,01	119,19
A(3,4,5)	118,91	119,86	118,63	119,22
A(3,4,17)	120,82	120,00	120,75	120,39
A(4,5,6)	120,65	120,55	121,04	120,72
A(4,5,16)	119,68	119,74	119,62	119,78
A(5,6,7)	120,53	120,68	121,32	121,33
A(5,6,15)	119,74	119,82	119,44	119,47
A(2,7,6)	119,06	118,54	116,68	117,66
A(2,7,14)	120,76	120,80	121,16	121,30

Таблица 2

Интерпретация колебательного спектра дибензоциклических гетероциклов

Тип сим.	Форма колеб.	Флуорен				Дибензотиофен				Дибензофуран				Карбазол			
		$\nu_{exp}$	$\nu_h$	$\nu_{anh}$	ИК	$\nu_{exp}$	$\nu_h$	$\nu_{anh}$	ИК	$\nu_{exp}$	$\nu_h$	$\nu_{anh}$	ИК	$\nu_{exp}$	$\nu_h$	$\nu_{anh}$	ИК
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A1	q'	2902m	3035	2893	16,57	—	—	—	—	—	—	—	—	3027m	3182	3042	3,76
	Q,β	1592mw	1665	1609	0,09	1601	1655	1612	1,16	1634w	1686	1645	0,03	1620ms	1681	1641	3,56
	Q	1575w	1636	1578	1,17	1558	1615	1578	0,22	1599w	1648	1608	0,46	1577w	1631	1593	0,00
	β	1486w	1526	1477	0,01	1480	1521	1486	0,19	1489m	1537	1500	0,28	1509w	1534	1498	0,01
	β	1450s	1495	1448	8,13	1421	1471	1437	25,6	1447s	1489	1453	34,2	1442vs	1494	1458	32,4
	β'	1446s	1481	1411	7,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Q',Q	1340w	1392	1345	0,23	1337	1362	1327	4,16	1350s	1402	1369	3,18	1349sh	1387	1359	9,64
	β,Q	1301	1332	1292	0,09	1320m	1349	1319	0,20	1310m	1346	1315	1,54	1305mw	1349	1316	0,35
	β	1235	1265	1228	3,36	1202m	1261	1237	16,9	1245s	1281	1252	11,7	1286vw	1322	1290	4,73
	β	1185m	1214	1186	2,13	1163w	1195	1177	0,92	1204sh	1228	1204	0,30	1203ms	1241	1210	6,19
	β,Q',Q	1143	1191	1167	0,00	1134s	1158	1144	1,62	1139m	1182	1164	3,35	1136s	1184	1166	6,62
	γ	1089w	1123	1098	1,40	1063sh	1086	1067	8,30	1102s	1130	1110	5,82	1109ms	1136	1117	2,14
	Q,β	1023	1055	1028	0,51	1134s	1057	1038	2,61	1009w	1042	1021	0,23	1010m	1046	1028	0,26
	γ',Q'	851w	854	845	0,11	768ms	782	773	0,59	840s	865	851	7,64	889ms	889	883	0,26
	γ	737	757	746	0,03	711mw	716	706	1,35	738w	761	752	0,01	750sh	759	751	0,01
	γ'	629w	644	638	0,27	494ms	498	494	0,15	659w	672	664	0,76	658m	669	671	0,56
β',γ	416	420	415	0,34	410	411	408	2,63	422vs	432	427	1,43	432	435	431	1,14	
β'	218mw	217	215	0,18	213m	213	211	0,80	218m	221	218	1,00	220	220	219	0,28	
A2	β'	—	1170	1133	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ρ	—	979	978	0,00	970	978	968	0	932m	973	967	0	—	965	959	0
	ρ	—	939	944	0,00	934vw	939	934	0	928	933	932	0	—	925	927	0
	ρ	—	884	868	0,00	859ms	870	858	0	865m	869	861	0	—	863	848	0
	ρ	—	802	786	0,00	772	788	777	0	769vw	776	776	0	—	791	776	0
	ρ,χ	—	746	730	0,00	730	741	732	0	746	757	754	0	—	755	742	0
	ρ,χ	—	577	569	0,00	561w	576	569	0	566	582	576	0	576vw	585	578	0
	ρ,χ	—	443	432	0,00	438	441	434	0	446w	454	447	0	—	455	446	0
	χ	280	280	271	0,00	282w	278	274	0	289w	298	293	0	299	297	292	0
χ	—	139	133	0,00	137vw	137	132	0	150	155	151	0	148	153	149	0	
B1	q'	2927m	3062	2892	13,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ρ	975vw	983	979	1,15	973ms	981	970	0,06	932	974	968	0,05	—	967	960	0,00
	ρ	949s	978	960	2,40	940s	939	932	1,51	928m	934	930	3,03	925s	925	923	1,49
	χ,ρ	904mw	929	918	0,15	866mw	868	853	0,00	865m	868	854	0,84	—	857	843	0,37
	ρ	841w	876	856	0,69	744vs	760	746	100	747vs	767	756	100	751vs	763	752	65,6



Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	$\rho$	735vs 693mw	760 712	743 703	89,5 1,72	724w —	721 —	715 —	0,49 —	722vs —	735 —	732 —	12,58 —	742vs —	742 353	731 363	41,7 10,9
	$\chi$	471w	483	476	0,93	499m	506	501	1,51	566m	574	567	1,21	570ms	577	568	6,69
	$\chi$	410ms	426	416	3,54	425w	433	424	3,92	420	434	428	3,06	438vs	434	427	71,2
	$\chi$	247vs	245	241	5,33	229w	224	222	0,61	318w	320	315	0,20	—	282	305	25,6
	$\chi$	100w	100	97	0,32	109w	103	100	1,03	119s	110	108	1,34	127s	106	109	4,92
B2	Q, $\beta$	1602vw	1666	1609	3,44	1619	1647	1606	4,91	1599s	1655	1616	8,55	1609sh	1667	1616	39,9
	Q,Q', $\beta$	1582vw	1641	1584	0,24	1568	1622	1583	1,30	1589s	1638	1597	4,62	1574w	1636	1595	1,89
	$\beta$	1477s	1527	1480	7,23	1480	1508	1472	20,2	1471s	1519	1483	36,73	1490s	1545	1505	34,6
	$\beta$	1450s	1501	1456	19,8	1433	1491	1460	8,86	1451s	1502	1466	27,28	1452s	1512	1474	32,8
	Q',Q	1311m	1363	1311	10,8	1314s	1362	1327	7,90	1324s	1377	1343	12,21	1418sh	1443	1405	11,4
	$\beta$	1295m	1342	1301	0,63	1270ms	1303	1275	0,41	1285s	1317	1292	11,54	1320vs	1371	1337	66,4
	$\beta$	1194sh	1233	1189	1,67	1155mw	1197	1176	2,31	1193vs	1234	1202	145,08	1233s	1270	1244	77,1
	Q, $\beta$	1147w	1202	1171	3,35	1134s	1163	1142	1,77	1152vw	1190	1170	1,27	—	1247	1220	0,69
		1152w	1187	1158	0,09	—	—	—	—	—	—	—	—	1152w	1192	1173	0,21
	Q',Q	1103	1139	1110	0,20	1074s	1094	1070	10,23	1116m	1143	1123	11,28	1123sh	1150	1130	8,22
	Q, $\beta$	1026w	1059	1034	3,91	1028s	1053	1033	15,95	1022s	1049	1030	9,57	1022ms	1051	1033	3,63
	$\gamma$	1001m	1025	1008	1,42	100vw	1018	1006	0,62	999s	1023	1011	0,23	995s	1019	1009	4,56
	$\gamma$ , $\gamma$	—	816	803	0,24	704m	712	702	6,64	849s	866	848	21,44	835s	866	849	2,26
	$\gamma$	618ms	636	631	7,91	612m	629	622	5,19	616m	629	623	5,84	616mw	632	626	6,09
	$\gamma$ ,Q	542m	552	546	0,20	499m	506	501	1,16	554s	567	562	3,01	548w	563	558	0,16

Примечание. Частоты колебаний даны в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в спектрах ИК – в  $\text{Км/моль}$ . Курсивом помечено предлагаемое отнесение колебаний. Символами s, m, w, h обозначена качественная оценка интенсивностей полос из эксперимента [1–5] (сильная, средняя, слабая, крыло).

указанными резонансами, к существенному согласию расчетных значений и эксперимента не приводит. Такое согласие возможно при учете ангармонических поправок во втором порядке теории возмущения. Эти данные приведены в табл. 2 и позволяют сделать следующие выводы:

1) квантовый метод DFT/B3LYP/6-31G\*\*(\*\*) позволяет осуществить надежную интерпретацию колебательных спектров дибензоциклических гетероциклов (флуорена, дибензофурана, дибензотиофена, карбозола), исследовать влияние ангармонических эффектов, получить данные о гармонических полях исследуемых соединений

2) результаты численного эксперимента, сопоставление спектра фундаментальных колебаний дают основание для пересмотра предлагаемых в работах [1–6] отнесения (в табл.2 это помечено курсивом);

3) использование ангармонического приближения при расчете параметров адиабатического потенциала избавляет от обременительной процедуры масштабирования полей и спектра [9], позволяет анализировать обертоновые состояния.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании неэмпирических квантовых расчетов дана интерпретация колебательных спектров флуорена, дибензофурана, дибензотиофена, карбозола в ангармониче-

ском приближении теории молекулярных колебаний. Показано, что влияние гетероатома пятичленного цикла на гармоническое силовое поле носит локальный характер, что позволяет считать достоверным предложенное отнесение фундаментальных колебаний для флуорена и карбозола, в которых соответствующие экспериментальные данные ограничены.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Bree A., Zwarich R. The vibrations of dibenzothiophene // Spectrochim. Acta. 1971. V.27A. P.599–620.
- Bree A., Vilkov V.B. The vibrational spectra of dibenzofuran // J. of Mol. Spectrosc. 1973. V.48. P.124–134.
- Klots T.D., Collier W.B. Vibrational spectra, structure, assignment, ideal-gas thermodynamics of three-ring molecule: dibenzofuran // J. Mol. Struct. 1996. V.380. P.1–14.
- Bree A., Zwarich R. Vibrational assignment of fluorine from the infrared and Raman spectra // J. Chem. Phys. 1969. V.51. P.912–920.
- Matsunuma S., Kamisuki T., Adachi Y., Maeda S., Hirose C. Resonance CARS spectra and vibrational analysis of fluorine-h10 and fluorine-d10 in T1 state // Spectrochim. Acta. 1988. V.44A, №12. P.1403–1407.
- Bree A., Zwarich R. Vibrational assignment of carbazole from the infrared and Raman spectra // J. Chem. Phys. 1968. V.49. P.3344–3358.
- Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003.
- Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. Масштабирующие множители, как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля // Журн. физ. химии. 2007. Т.81, № 4. С.680–689.