



УДК 539.196.3

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОНФОРМЕРОВ БЕНЗОФЕНОНА

П.М. Элькин, И.И. Гордеев*, Э.К. Костерина**

Саратовский государственный технический университет,
кафедра технической физики и информационных технологий
E-mail: pashaelkin@yandex.ru

* Астраханский государственный университет,
кафедра прикладной математики

** Саратовский государственный аграрный университет,
кафедра физики

В рамках метода DFT B3LYP/6-31G* осуществлен анализ геометрической структуры и колебательных спектров возможных конформеров бензофенона.

Vibrational Spectra of Benzophenone Conformers

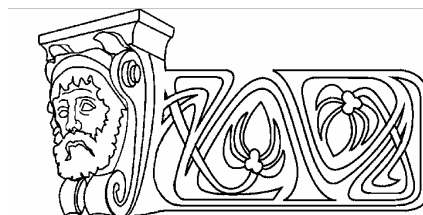
P.M. El'kin, I.I. Gordeev, E.K. Kosterina

In limits DFT B3LYP/6-31G* method have been analyse of geometrical structure and vibrational spectra of possible conformers of benzophenone.

ВВЕДЕНИЕ

Задача установления связи между электронной структурой и спектрами конформеров бензофенона в различных фазовых состояниях имеет важное практическое значение. Бензофенон (дифенилкетон – два бензольных кольца замещают метильные группы в ацетоне $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$) принадлежит к группе ароматических кетонов и обладает рядом физических свойств, привлекательных для практических целей. В первую очередь, это существенный пьезоэлектрический эффект, способность эффективно передавать энергию возбуждения. Методы оптической физики, в частности колебательной спектроскопии, в решении таких задач становятся доминирующими. Сошлемся на обзор в публикации [1] по расчету пространственной структуры и электронного строения плоского и твист конформеров бензофенона в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний [2]. Для этого был использован наиболее перспективный из многочисленных неэмпирических квантовых методов – DFT B3LYP/6-31G*[3].

Однако наличие большого числа атомов водорода требует решения задачи анализа колебательных состояний бензофенона в ан-



гармоническом приближении [4]. Не решен вопрос о других пространственных конформациях соединения, о роли процедуры масштабирования как компенсации недостатков метода функционала плотности DFT B3LYP/6-31G* при расчете фундаментальных колебательных состояний или способа учета ангармонизма колебаний. Похожая ситуация имеет место в метил- и аминзамещенных бензофенона. К примеру, в публикациях [5,6] согласие расчетных и экспериментальных данных по частотам фундаментальных колебаний в гармоническом приближении достигалось с помощью различных схем процедуры масштабирования [7]. Для этого следует осуществить расчеты адиабатического потенциала исследуемых соединений в ангармоническом приближении.

Ниже приведены результаты расчета адиабатического потенциала и колебательных спектров для четырех моделей конформеров бензофенона. Первые два (симметрия C_{2v}) уже упоминались. Два остальных получены из плоской модели поворотом одного кольца на углы $\pi/2$ (Симметрия C_s) и $\pi/4$ (симметрия C_1) вокруг связи C_1-C_3 (атомы в молекуле пронумерованы следующим образом: кольцо 1 – $C_3C_4C_5C_6C_7C_8$; кольцо 2 – $C_{14}C_{15}C_{16}C_{17}C_{18}C_{19}$; карбонильная группа C_1O_2 ; мостик $C_1C_3-C_1C_{14}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подробные данные по геометрическим параметрам всех рассматриваемых конформеров бензофенона приведены в работе [4]. Следует отметить, что имеет место заметное различие ($\sim 5.8^\circ$) в значениях для валентных углов OSS и ближайших к ним углов в бен-



Интерпретация колебательных спектров конформеров бензофенона

Форма колеб.	V _{эк} [1]	I			II			III				IV			
		V _h	V _m	ИК	V _h	V _m	ИК	V _h	V _{anh}	V _m	ИК	V _h	V _{anh}	N _m	ИК
Q _{co}	1680	1718	1661	104.	1792	1732	168.	1761	1735	1702	170.	1739	1705	1681	150.
Q,β		1658	1604	13.1	1660	1606	0.21	1659	1616	1607	1.32	1658	1613	1604	23.4
Q,β	1590	1657	1603	22.9	1660	1606	0.09	1654	1609	1603	24.3	1657	1615	1603	15.7
Q,β		1636	1583	25.2	1641	1587	2.64	1635	1593	1585	10.9	1636	1591	1583	1.88
Q,β	1560	1632	1580	1.08	1632	1579	0.00	1634	1593	1584	0.88	1635	1590	1582	10.3
Q,β		1542	1494	0.67	1541	1492	0.79	1536	1504	1494	1.10	1540	1501	1492	1.71
Q,β	1490	1534	1486	0.21	1541	1492	0.15	1530	1499	1488	0.29	1537	1497	1488	0.00
Q,β		1491	1445	5.04	1493	1447	11.0	1490	1463	1449	20.6	1493	1462	1446	4.06
Q,β	1430	1488	1441	19.5	1479	1433	0.00	1481	1454	1441	5.38	1492	1457	1446	24.1
Q,β		1377	1336	4.06	1369	1328	0.95	1367	1332	1327	3.47	1368	1328	1327	3.00
Q,β	1330	1362	1321	9.16	1364	1323	0.00	1361	1332	1325	0.20	1367	1327	1325	3.31
Q,β		1358	1317	1.57	1344	1303	0.24	1345	1320	1311	23.4	1350	1320	1310	0.28
Q,β	1290	1335	1295	29.8	1320	1281	0.00	1331	1307	1294	0.21	1350	1319	1309	49.1
Q,β		1270	1233	345.	1288	1250	154.	1297	1270	1260	250.	1299	1274	1260	288.
Q,β	1240	1238	1202	0.05	1218	1183	0.04	1210	1191	1180	0.16	1216	1194	1181	0.02
Q,β		1207	1172	127.	1215	1180	1.18	1205	1190	1175	14.7	1210	1190	1176	33.1
Q,β	1170	1196	1162	0.12	1195	1161	0.03	1189	1174	1160	0.12	1195	1175	1160	0.03
Q,β		1194	1160	0.30	1194	1160	0.00	1189	1177	1160	0.02	1194	1177	1160	0.13
Q,β	1100	1150	1117	8.36	1182	1148	1.38	1171	1147	1139	31.0	1173	1152	1140	5.77
Q,β		1135	1103	3.20	1118	1086	7.44	1108	1077	1081	3.20	1117	1083	1085	5.53
Q,β	1070	1110	1079	4.46	1105	1074	0.00	1107	1084	1079	2.91	1112	1083	1081	3.27
Q,γ		1063	1034	0.00	1061	1032	0.13	1057	1037	1030	1.64	1059	1039	1030	2.10
Q,γ	1040	1057	1028	8.00	1057	1028	0.63	1052	1034	1025	1.22	1056	1036	1027	0.16
Q,γ		1021	993	0.08	1018	990	0.40	1017	1004	991	0.58	1020	1003	992	0.01
ρ	1000	1016	988	0.68	1016	988	0.78	1016	1002	990	1.77	1018	1005	990	2.29
Q,γ		1016	988	4.94	996	969	0.18	1013	997	984	0.08	1006	993	979	0.00
ρ	(997)	1013	985	0.00	995	968	0.13	999	987	969	0.09	1005	993	978	1.87
ρ		984	958	1.35	964	939	0.05	991	980	961	0.31	986	978	959	0.17
Q,γ		980	954	0.00	960	935	0.00	969	964	938	0.00	981	974	954	7.33
ρ		942	917	0.93	955	930	58.66	956	942	50.72	58.6	960	944	935	22.1
Q,γ		939	914	78.4	930	905	2.97	955	942	0.80	2.97	954	937	929	0.26
ρ	(896)	912	888	0.00	905	881	25.67	919	906	29.13	25.6	939	925	914	47.6
ρ		857	835	1.93	859	837	0.15	869	853	0.22	0.15	872	857	850	0.34
ρ	(818)	831	810	6.50	852	830	0.00	859	848	0.01	0.00	868	851	845	4.05
ρ		817	797	0.00	799	778	23.47	818	807	5.43	23.4	831	817	809	4.34
ρ	(754)	756	737	0.00	778	759	0.92	784	773	26.52	0.92	780	768	760	11.4
		724	706	0.01	759	740	15.09	732	724	3.91	15.1	733	724	715	1.92
ρ	(687)	709	691	116	726	708	8.99	725	716	48.18	8.9	719	706	701	98.4
ρ		688	671	3.71	714	697	42.91	713	706	30.66	42.9	713	702	695	6.08
ρ,χ		662	646	0.00	706	689	21.97	702	692	4.53	21.9	696	687	679	0.85
γ		654	638	38.0	646	631	47.81	651	644	41.96	47.8	652	645	637	40.4
γ		637	622	0.10	632	617	0.00	630	624	0.08	0.00	633	626	618	0.05
γ	(613)	631	616	0.01	630	615	0.01	630	624	0.22	0.01	631	624	616	0.27
γ		547	535	0.95	593	579	12.61	584	578	1.84	12.6	573	563	559	0.00
χ		481	470	0.00	483	472	0.02	452	445	0.55	0.02	453	444	442	1.14
γ		444	434	4.63	405	396	0.06	445	440	0.50	0.06	448	439	438	0.96
χ		425	416	0.03	398	389	0.00	417	409	0.05	0.00	426	417	417	0.00
χ	(407)	411	402	0.03	392	383	0.17	402	397	0.03	0.17	415	406	406	0.32
χ		379	370	0.00	332	325	6.20	356	352	7.41	6.20	381	374	373	6.53
β _{cc}		294	288	0.06	256	251	0.04	282	278	0.31	0.04	290	284	284	0.05
β _{cc}	(242)	254	248	4.75	215	211	0.00	215	212	2.64	0.00	238	234	233	3.95
χ		161	158	0.00	156	153	1.56	204	201	1.21	1.56	216	211	212	0.02
γ _{ccc}		156	153	0.84	117	115	1.61	128	127	0.88	1.61	138	134	135	2.13
χ _{co}		132	130	0.63	56	55	0.47	71	61	0.65	0.47	97	88	95	0.46

Примечание. Условные обозначения форм колебаний аналогичны принятым в работе [2]. Во втором столбце в скобках приведены значения соответствующих характеристических колебаний монозамещенных бензола. I – плоская модель, II – твист-конформер, III – модель (π/2), IV – модель (π/4). V_h, V_m, V_{anh} обозначают гармонические, масштабированные и ангармонические частоты колебаний. В столбце ИК приведены рассчитанные значения интенсивностей в Км/Моль.



зольных кольцах конформеров. Для соответствующих деформационных колебаний кинематический эффект по порядку величины сравним с ангармоническими поправками. Остальные валентные углы бензольных фрагментов попадают в узкий диапазон 119.6–121.8°. Длины связей ацетонового остова ($CO=1.22\text{--}1.23 \text{ \AA}$, $CC=1.50\text{--}1.51 \text{ \AA}$), бензольных фрагментов ($CC=1.39\text{--}1.40 \text{ \AA}$) практически совпадают с таковыми в ацетоне и бензоле [2]. Влиянием ангармонизма колебаний на геометрические параметры можно пренебречь.

Неэмпирические квантовые расчеты колебательных спектров в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний, выполненные в работе [4], не позволили воспроизвести крутильные колебания бензольных колец относительно связей C_1C_3 и C_1C_{14} для симметричных (C_{2v}) конформеров. Обе частоты отрицательны. Для конформера C_s отрицательна одна частота. В ассиметричном конформере (C_1) крутильные колебания квантовым расчетом воспроизводятся ($\sim 70 \text{ см}^{-1}$).

Вопрос о конформационной структуре бензофенона решался путем оптимизации геометрии для трех исходных приближений, соответствующих отклонению от плоской, твист и модели $\pi/2$ на 1°. Все эти исходные приближения привели к тем же результатам, что и несимметричная модель $\pi/4$. При этом двугранные углы между фрагментом $O_2C_1C_3C_{14}$ и каждым фенильным кольцом ($D(2,1,3,4)$, $D(2,1,14,19)$) лежат в диапазоне 26.07°–26.13°, углы ($D(14,1,3,8)$, $D(3,1,14,15)$) – в диапазоне 30.08°–30.21°. Длины валентных связей и валентных углов самих бензольных фрагментов совпадают с точностью до 2-го знака мантииссы. Минимумы адиабатических потенциалов совпадают с точностью до 4-го знака. Промежуточные значения геометрических параметров и адиабатического потенциала указывают, что потенциальная яма, соответствующая сечению крутильных колебаний, является монотонной. Таким образом, квантовые расчеты указывают на наличие лишь одного конформера для свободной молекулы бензофенона. Такой же результат получен нами и при оптимизации геометрии для 4-метил-, 4-амино- и 4-хлорзамещенных бензофенона. Диапазоны значений указанных выше двугранных углов равны соответ-

ственно 26.55° – 26.67°, 30.58° – 30.73°; 29.42° – 29.79°; 26.37° – 26.62° и 30.58° – 30.73°; 33.69° – 34.14°; 30.47° – 30.76°.

Результаты интерпретации фундаментальных колебаний для различных моделей бензофенона представлены в таблице. Имеющиеся дублеты частот определяются наличием двух бензольных фрагментов. Разность частот дублета определяется моделью конформера, но укладывается в границы диапазонов изменения фундаментальных колебаний в монокристаллическом бензоле [2]. Это дает основание считать достоверной интерпретацию колебательного спектра бензофена в области ниже 900 см^{-1} , предлагаемую в таблице. В основном это касается неплоских (типа ρ и χ) колебаний бензольных фрагментов.

Отметим, что результаты модельных расчетов колебательных спектров для всех конформеров симметрии C_1 приводят к результатам четвертой модели в таблице. Разность фундаментальных частот колебаний не превышает $1,5 \text{ см}^{-1}$. Различия в значениях интенсивностей в ИК спектрах не превышают долей процента.

Из таблицы следует, что интенсивность полос в ИК спектрах существенно (особенно в диапазоне ниже 1000 см^{-1}) зависит от типа конформера.

Учет ангармонизма колебаний улучшает согласие экспериментальных и расчетных данных по частотам фундаментальных колебаний. Для валентных колебаний связей $C-H$ удается устранить отклонение в частотах ($\sim 150 \text{ см}^{-1}$), для деформационных колебаний (типа β) $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Наличие большого числа резонансов (>150 резонансов Ферми и >25 резонансов Дарлингга–Деннисона) на смещении колебательных уровней сказывается незначительно. Оно полностью укладывается в границы поправок, полученных адиабатической теорией возмущения второго порядка.

Для первых двух конформеров нам не удалось осуществить расчет параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении [3]. В таблице для них представлены результаты процедуры масштабирования [8] по соотношению: $\nu_m = (a\nu_h + b)\nu_h$ ($a = 8.35 \cdot 10^{-6}$, $b = 0.9813$). Для оставшихся двух конформеров имеется возможность сравнить результаты расчета фундаменталь-



ных колебательных состояний в ангармоническом приближении (v_{anh}) и процедуры масштабирования. Становится понятным использование авторами работ [5, 6] различных масштабирующих соотношений для разных частотных диапазонов как стремление достичь хорошего согласия эксперимента и расчета колебательных состояний в монозамещенных бензофенона. При таком подходе, по нашему мнению, к одному из недостатков процедуры масштабирования (как методу учета влияния ангармоничности колебаний [8]) – невозможности анализировать обертоновые состояния, добавляется еще и произвол в выборе параметров масштабирующего соотношения. В этом плане неэмпирические расчеты колебательных состояний в ангармоническом приближении предпочтительнее.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1) предсказательные возможности метода функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G(d) позволяют дать надежную интерпретацию колебательных спектров для исследуемого класса соединений;

2) оценку гармонических параметров адиабатического потенциала – квадратичных силовых постоянных [2] можно получить в рамках указанного квантового метода из расчетов в гармоническом приближении. Процедуру масштабирования здесь следует рассматривать как метод учета ангармонизма колебаний;

3) низкочастотные крутильные колебания фенильных колец воспроизводятся неэмпирическим квантовым расчетом только для ассиметричной модели конформера бензофенона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках прямых квантовых DFT методов осуществлен расчет параметров адиабатического потенциала четырех конформеров бензофенона. Согласно квантовым расчетам возможен лишь один конформер (C1 симметрии) свободной молекулы бензофенона, для которого воспроизводятся крутильные колебания бензольных фрагментов и реализуется расчет колебательного спектра в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Безродная Т.В., Мельник В.И., Пучковская Г.А., Савранский Л.И. Колебательные и электронные спектры бензофенона в различных фазовых состояниях: ab initio расчет и эксперимент // Журн. структ. химии. 2006. Т.47, №1. С.192–197.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
3. Frisch M.J. Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003.
4. Элькин П.М., Смирнов А.В., Гордеев И.И. Dft анализ структуры и спектров конформеров бензофенона // Юж.-рос. вестн. геологии, географии и глобальной энергии. 2006. №5(18). С.124–127.
5. Krishnakumar V., Muthunatesan S., Keresztury G., Sundius T. Scaled quantum chemical calculations and FTIR, FT-Raman spectral analysis of 3,4-diamino benzophenone // Spectrochim. Acta. 2005. V.62A, №4–5. P.1081–1088.
6. Sasiadek W., Kucharska E., Hanuza J., Maczka M., Kaminskii A.A., Klapper H. IR and Raman studies, and DFT quantum chemical calculation of vibrational level for α -4-methylbenzophenone // Vibrational Spectroscopy. 2007. V.43, №1. P.165–176.
7. 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.
8. Березин К.В. Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Саратов, 2004. 396 с.