

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ АНГАРМОНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ИК СПЕКТР 2-БЕНЗИЛФЕНОЛА

Бабков Л.М.<sup>1</sup>, Москвитин М.Д.<sup>1</sup>, Давыдова Н.А.<sup>2</sup>, Баран Я.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
ул. Астраханская, 83, г. Саратов, 410012, РФ; e-mail: lmbabkov@gmail.com

<sup>2</sup> Институт физики НАН Украины  
г. Киев, Украина

<sup>3</sup> Институт исследования низких температур и структуры ПАН  
г. Вроцлав, Польша

Поступила в редакцию: 15.07.2021

**Аннотация.** В статье представлены результаты комплексных исследований структуры и колебательного ИК спектра 2-бензилфенола. В области 400–4000 см<sup>-1</sup> в интервале температур 11–335 К измерены ИК спектры 2-бензилфенола в стабильной, метастабильной и жидкой фазах на Фурье-спектрометре модели IFS-88 фирмы Bruker. С помощью метода теории функционала плотности, реализованного в программных комплексах GAUSSIAN, с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31g(d) построены структурно-динамические модели одного из конформеров молекулы 2-бензилфенола в гармоническом и ангармоническом приближениях. Рассчитаны параметры адиабатических потенциалов конформера молекулы 2-бензилфенола: минимальная энергия, оптимальная геометрия, механические параметры (силовые постоянные), электрооптические параметры (компоненты дипольного момента и сам дипольный момент). Рассчитанные геометрические параметры конформера молекулы 2-бензилфенола соответствуют принятым в структурной химии и согласуются с аналогичными параметрами, вычисленными другими авторами. Рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний конформера молекулы 2-бензилфенола и их интенсивности в ИК спектре. Установлено, что ИК спектр, рассчитанный в ангармоническом приближении, в большей степени согласуется с измеренным, по сравнению со спектром, рассчитанным в рамках гармонической модели. На основе сравнения и анализа рассчитанных и измеренных ИК спектров 2-бензилфенола дана их интерпретация.

**Ключевые слова:** 2-бензилфенол, ИК спектр, молекула, ст рукт ура, молекулярное моделирование, ангармоническое приближение, нормальное колебание, част от а, форма, инт енсивност ь, водородная связь.

2-бензилфенол (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O), относящийся к классу одноатомных спиртов, на протяжении ряда лет является объектом теоретических и экспериментальных исследований, предмет которых разнообразен. Его вводят в состав супрамолекулярных ансамблей, с помощью которых распознают цезий [1]: эксперименты по экстракции показывают, что 2-бензилфенол является эффективным и селективным экстрагентом Cs<sup>+</sup>, что позволяет эффективно использовать его при очистке ядерных отходов. Структура и ИК спектры 2-бензилфенола комплексно (теория, эксперимент) исследовались в работе [2]: показано, что в твердокристаллической фазе конформация молекулы 2-бензилфенола соответствует одному из четырех минимумов потенциальной энергии, предсказанных неэмпирическими квантово-химическими расчетами для изолированной молекулы. В работе [3] экспериментально, методом колебательной спектроскопии, исследованы кристаллический полиморфизм и водородная связь в 2-бензилфеноле.

В данной работе впервые решена задача построения структурно-динамических моделей молекулы 2-бензилфенола в гармоническом и ангармоническом приближениях с целью оптимизации результатов моделирования и предложена интерпретация измеренного ИК спектра этого соединения. Исследования носили комплексный характер и основывались на методах квантовой химии и колебательной ИК спектроскопии (эксперимент, теория).

ИК спектры 2-бензилфенола измерены в области 400–4000 см<sup>-1</sup> в интервале температур 11–335 К в стабильной метастабильной и жидкой фазах на Фурье-спектрометре модели IFS-88 фирмы Bruker с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. В моделировании использован метод теории функционала плотности, ТФП, B3LYP/6-31G(d) [4, 5], реализованный в программных пакетах GAUSSIAN [6]. Минимизирована энергия, оптимизирована геометрия, вычислены механические (силовые постоянные) и электрооптические (компоненты дипольного момента и сам дипольный момент) параметры конформера молекулы 2-бензилфенола, рассчитаны частоты и формы ее нормальных колебаний и их интенсивности в ИК спектре.

Минимизированная энергия конформера молекулы составила –577,831463 Хартри, дипольный момент равен 1,27 Дебая. Строение конформера молекулы, соответствующее этой энергии приведено на рисунке 1. Геометрические параметры конформера молекулы находятся в пределах, принятых в структурной химии, и согласуются с данными работы [2].

Основное внимание в исследовании было уделено анализу измеренных и рассчитанных ИК спектров 2-бензилфенола, в которых отражены особенности структуры и ангармонизм колебаний. Измеренный в

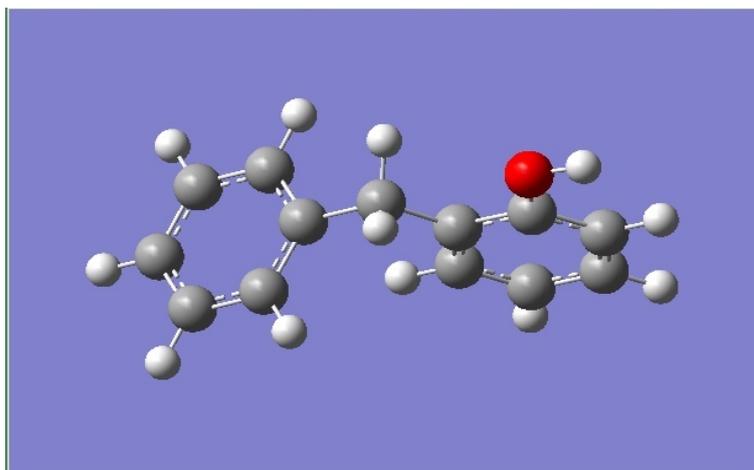


Рисунок 1. Строение молекулы 2-бензилфенола

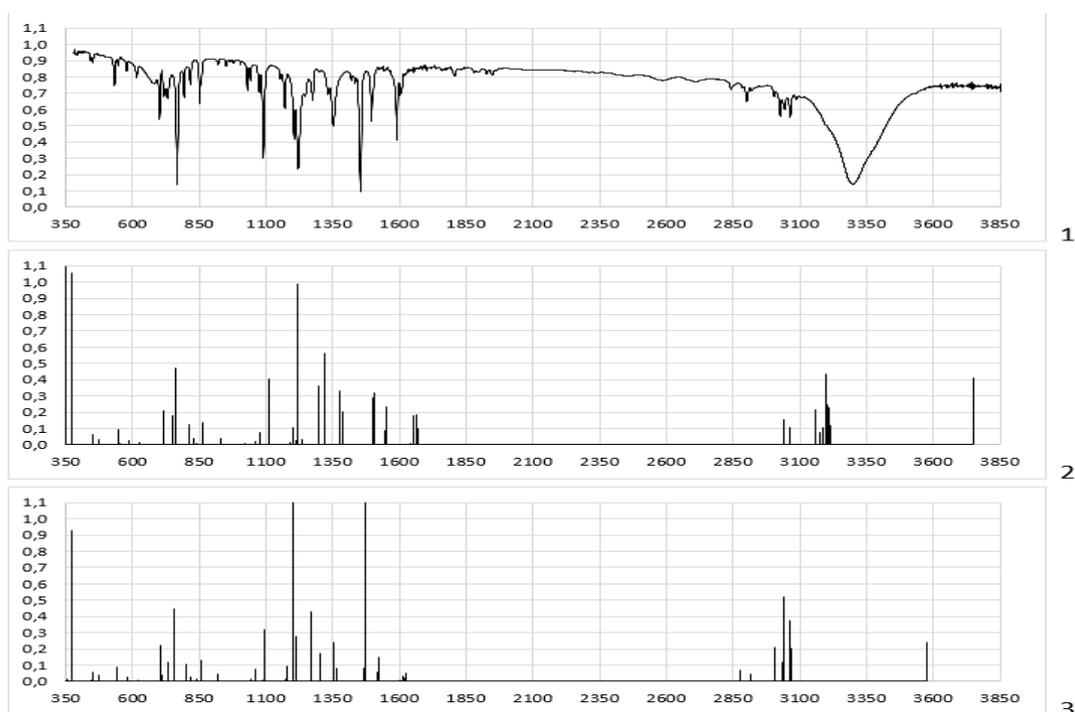


Рисунок 2. ИК спектры 2-бензилфенола: измеренный – 1; рассчитанные в гармоническом – 2 и ангармоническом – 3 приближениях

твердокристаллической стабильной фазе в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  и рассчитанные ИК спектры 2-бензилфенола приведены на рисунке 2 (здесь и далее, на рисунках 3 и 4, значение частот даны по горизонтали в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивностей – по вертикали в относительных единицах). Их предварительный анализ указывает в целом, как и ожидалось, на значительное улучшение согласия измеренного спектра с рассчитанным при учете ангармонизма колебаний. В этом можно убедиться с гораздо большей очевидностью, анализируя конкретные области ИК спектров.

В качестве примера на рисунках 3 и 4 приведены измеренный и рассчитанные ИК спектры в двух областях:  $1100\text{--}1600$  и  $2850\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ . Из их анализа видно, что существенные улучшения имеют место в области проявления колебаний легких атомов (валентные колебания связей C-H)  $2850\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ . Здесь сдвиги частот нормальных колебаний в длинноволновую сторону достигают  $150\text{--}200\text{ см}^{-1}$ . Интенсивности также изменяются, но не столь значительно, как, например, в области  $1100\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . В указанной области проявляются валентные колебания фенильных колец, смешанные с деформационными плоскими колебаниями, нормальные колебания сильно делокализованы. Их интенсивности значительно изменяются, частоты колебаний сдвигаются в длинноволновую область, но не столь значительно по сравнению частотами в области  $2850\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ : ангармонизм сказывается на них в меньшей степени. Спектр, рассчитанный с учетом ангармонизма, как уже отмечалось, гораздо ближе к экспериментальному.

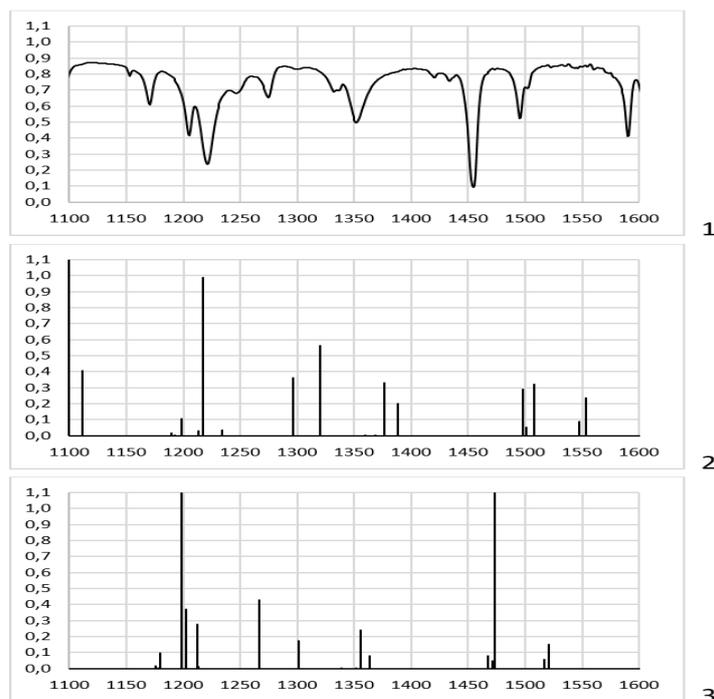


Рисунок 3. Измеренный – 1 и рассчитанные – 2, 3 ИК спектры 2-бензилфенола в области 1100-1600  $\text{cm}^{-1}$

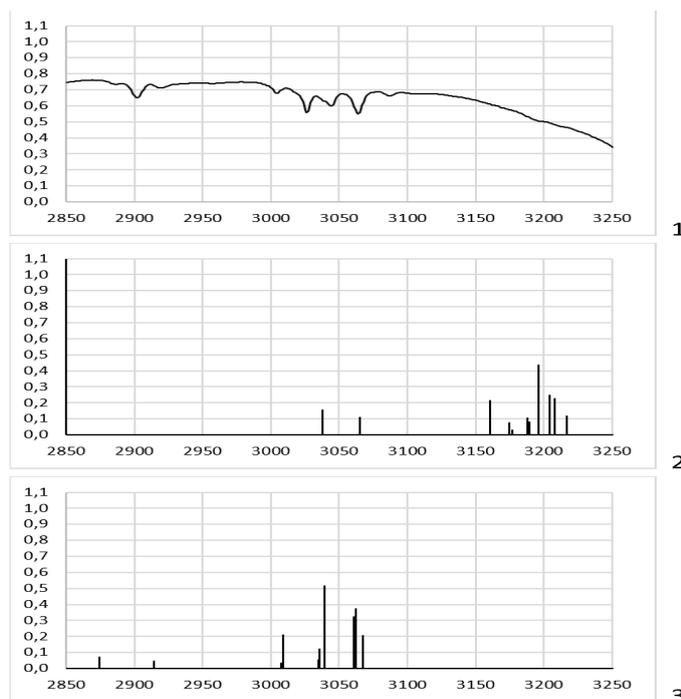


Рисунок 4. Измеренный – 1 и рассчитанные – 2, 3 ИК спектры 2-бензилфенола в области 2850-3250  $\text{cm}^{-1}$

В измеренном ИК спектре обращает на себя внимание полоса в области 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$ . Она проявляется в виде широкого контура с аномально большой интенсивностью. Ее центр тяжести соответствует положению  $\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1). Ее наличие в спектре указывает на образование в образце 2-бензилфенола комплексов с водородной связью. Согласно данным работы [1] в твердокристаллическом образце могут реализовываться Н-комплексы в виде тетрамеров молекулы 2-бензилфенола. В работе [3] на основе анализа измеренных ИК спектров высказано предположение о возможности образования цепочечных Н-ассоциатов в образце 2-бензилфенола. В обоих случаях образование Н-комплексов в 2-бензилфеноле должно приводить к существенному сдвигу полосы, соответствующей валентному колебанию связи О-Н изолированной молекулы, в длинноволновую сторону спектра. В соответствии с расчетом, проведенном в ангармоническом приближении, частота этого колебания в спектре изолированной молекулы составляет 3570  $\text{cm}^{-1}$ . Из анализа измеренного и рассчитанного ИК спектров в данной области можно оценить сдвиг этой полосы,  $\Delta\nu_{\text{OH}}$ , при комплексообразовании: он составил  $\approx 370 \text{ cm}^{-1}$ . По этому сдвигу можно оценить энергию самой водородной связи,  $-\Delta H$ , используя известную эмпирическую формулу Иогансена [7]:

$$- \Delta H = 0,3(\Delta\nu_{OH} - 40)^{1/2} .$$

Энергия водородной связи в таком случае составляет  $\approx -5,5$  ккал/моль, что в соответствии с классификацией [8] позволяет отнести ее к водородным связям средней силы. Более детальный анализ этой области спектра и других областей может быть осуществлен на основе результатов построения структурно-динамических моделей 2-бензилфенола с учетом водородной связи (тетрамер молекулы, цепочечный ассоциат).

Основной вывод, следующий из результатов проведенных исследований, заключается в том, что построение структурно-динамической модели 2-бензилфенола в ангармоническом приближении оказалось возможным и весьма эффективным. Оно приблизило рассчитанный ИК спектр молекулы к измеренному спектру образца и позволило избежать часто используемой при моделировании колебательных спектров многоатомных молекул процедуры масштабирования рассчитанных частот, улучшающей их согласие с измеренными частотами, весьма полезной при интерпретации спектров, но лишенной физического смысла по сравнению с учетом ангармонизма.

#### **Список литературы / References:**

1. Bryan J.C., Delmau L.H., Hay B.P., Nicholas J.B., Rogers L.M., Rogers R.D., Moyer B.A. Cesium Recognition by Supramolecular Assemblies of 2-Benzylphenol and 2-Benzylphenolate. *Structural Chemistry*, 1999, vol. 10, no. 3, pp. 187-203.
2. Katsyuba S., Chernova A., Schmutzler R. Vibrational spectra and conformational isomerism of calixarene building blocks: 2-benzylpheno. *Org. Biomol. Chem.*, 2003, no. 1, pp. 714-719.
3. Baran J., Davydova N.A., Drozd M. Hydrogen-bonded 2-benzylphenol and its crystalline polymorphism. *Phys. Scr.*, 2019, no. 94, 085403.
4. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности. *УФН*, 2002, т. 172, № 3, с. 336-348. [Kon V. Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. *UFN*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 336-348. (In Russ.)]
5. Попл Дж.А. Квантово-химические модели. *УФН*, 2002, том 172, № 3, с. 349-356. [Popl J.A. Quantum-chemical models. *UFN*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 349-356. (In Russ.)]
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian03, Revision B.03*; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003, 302 p.
7. Иогансен А.В. *ИК спектроскопия и определение энергии водородной связи. Водородная связь*. М.: Наука, 1981, с. 112-155. [Iogansen A.V. *IR spectroscopy and determination of hydrogen bond energy*. Hydrogen bond. Moscow: Nauka, 1981, pp. 112-155. (In Russ.)]
8. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. *ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями*. Киев: Наукова думка, 1989, 160 с. [Babkov L.M., Puchkovskaya G.A., Makarenko S.P., Gavrilko T.A. *IR spectroscopy of molecular crystals with hydrogen bonds*. Kiev: Naukova Dumka, 1989, 160 p. (In Russ.)]

## STRUCTURAL- DYNAMIC ANHARMONIC MODEL AND IR SPECTRUM OF 2-BENZYLPHENOL

Babkov L.M.<sup>1</sup>, Moskvitin M.D.<sup>1</sup>, Davydova N.A.<sup>2</sup>, Baran J.<sup>3</sup><sup>1</sup> Saratov State Chernyshevsky University*Astrakhanskaya str., 83, Saratov, 410012, Russia; e-mail: lmbabkov@gmail.com*<sup>2</sup> Institute of Physics NAS of Ukraine*Kiev, Ukraine*<sup>3</sup> Institute for Low Temperature and Structure Research PAS*Wroclaw, Poland*

**Abstract.** The article presents the results of comprehensive studies of structure and vibrational IR spectrum of 2-benzylphenol. The IR spectra of 2-benzylphenol were measured on a Bruker IFS-88 Fourier spectrometer in the region of 400 - 4000 cm<sup>-1</sup> in the temperature range of 11 - 335 K in stable, metastable, and liquid phases. Structural-dynamic models of one of the conformers of the 2-benzylphenol molecule were constructed in harmonic and anharmonic approximations using the density functional theory method implemented in the GAUSSIAN software packages, using the B3LYP functional and the 6-31g (d) basis. The parameters of the adiabatic potentials of the conformer of the 2-benzylphenol molecule were calculated: minimum energy, optimal geometry, mechanical parameters (force constants), electro-optical parameters (components of the dipole moment and the dipole moment itself). The calculated geometrical parameters of the conformer of the 2-benzylphenol molecule correspond to those accepted in structural chemistry and agree with similar parameters calculated by other authors. The frequencies and forms of normal vibrations of the conformer of the 2-benzylphenol molecule and their intensities in the IR spectrum were calculated. It was found that the IR spectrum calculated in the anharmonic approximation is in greater agreement with the measured one, in comparison with the spectrum calculated within the harmonic model. Based on the comparison and analysis of the calculated and measured IR spectra of 2-benzylphenol, their interpretation is given.

**Key words:** 2-benzylphenol, IR spectrum, molecule, structure, molecular modeling, anharmonic approximation, normal vibration, frequency, shape, intensity, hydrogen bond.