

## СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ИЗОМЕРОВ ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ. ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ

Финашкин Д.С., Бабков Л.М.

Саратовский государственный университет  
ул. Астраханская, 83, г. Саратов, 410012, РФ; e-mail: denis.finashkin@mail.ru  
Поступила в редакцию: 16.07.2021

**Аннотация.** В данной работе методом теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d) с помощью программного комплекса GAUSSIAN проведено моделирование структуры и колебательных спектров изомеров дигидроксибензойной кислоты и их димеров: рассчитаны минимальная энергия, геометрическая структура, составляющие дипольного момента, частоты нормальных колебаний, их интенсивности в ИК спектре. Результаты моделирования указывают на сильное влияние на ИК спектры изомеров межмолекулярных водородных связей, проявляющихся в аномальном уширении полос и увеличении интенсивности в измеренных ИК спектрах в области выше 3000 см<sup>-1</sup>. Водородная связь отнесена к среднему типу. Установлено, что в этой же области ИК спектров некоторых изомеров ДГОбК проявляются внутримолекулярные водородные связи. На основе полученных в ходе моделирования результатов идентифицированы различные изомеры ДГОбК и интерпретированы их ИК спектры.

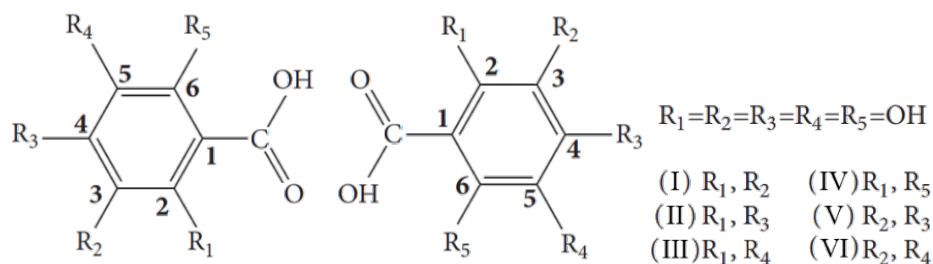
**Ключевые слова:** дигидроксибензойная кислота, ДГОбК, моделирование, метод теории функционала плотности, ИК спектр, колебательный спектр, частота, интенсивность.

Дигидроксибензойные кислоты (ДГОбК) являются подклассом гидроксибензойных кислот, обладающих двумя гидроксильными группами, относительное положение которых определяет свойства молекул. Существует 6 структурных изомеров ДГОбК, которые различаются положением ОН-групп: 2,3-ДГОбК (пирокатеховая кислота), 2,4-ДГОбК (β-резорциловая кислота), 2,5-ДГОбК (гентизиновая кислота), 2,6-ДГОбК (γ-резорциловая кислота), 3,4-ДГОбК (протокатеховая кислота), 3,5-ДГОбК (α-резорциловая кислота). Структура молекул ДГОбК схематично представлена на рисунке 1. Данные кислоты имеют широкое применение в различных областях: от пищевой сферы и косметической промышленности до производства пластмасс и фармации, поэтому так важно знать свойства различных изомеров этой кислоты и уметь предугадывать их исходя из результатов компьютерного моделирования.

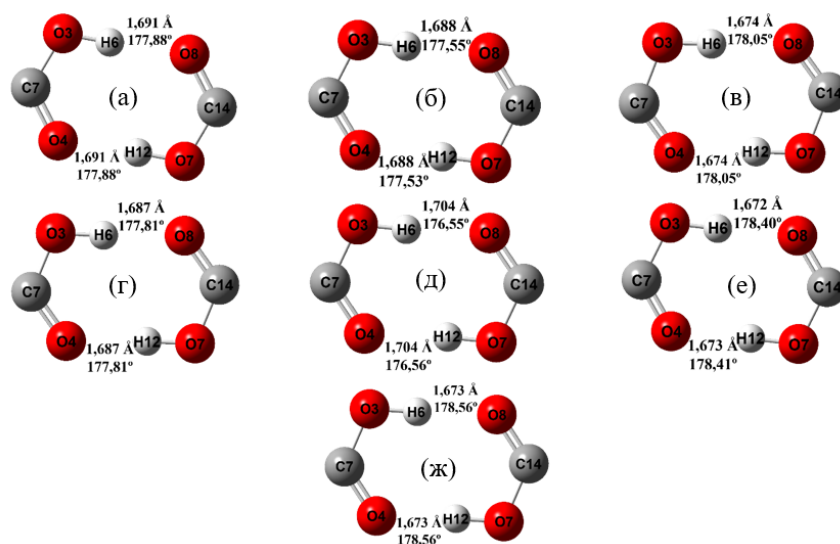
В природе в обычных условиях эти кислоты, как и многие другие представители класса карбоновых кислот, существуют в виде димеров, образованных межмолекулярными водородными связями [2]. В таких Н-комплексах карбоксильные группы двух мономеров соединены в плоское димерное кольцо, являющееся их спектрально-структурным признаком. С учётом сказанного целесообразно построение структурно-динамических моделей как изолированных молекул ДГОбК, так и их Н-комплексов, представленных димерами.

Моделирование проводилось на основе метода теории функционала плотности (ТФП), реализованного в программных комплексах GAUSSIAN [3]. В расчётах использовался функционал плотности B3LYP, и базис 6-31G(d) [4,5]. Рассчитаны основные параметры молекул: минимизированные энергии, оптимизированные геометрии, дипольные моменты, колебательные спектры, интенсивности в инфракрасном (ИК) спектре. Измеренные в результате эксперимента спектры были взяты из базы данных спектров органических веществ, принадлежащей японскому Национальному институту передовой науки и технологии (английская аббревиатура – «AIST») [6].

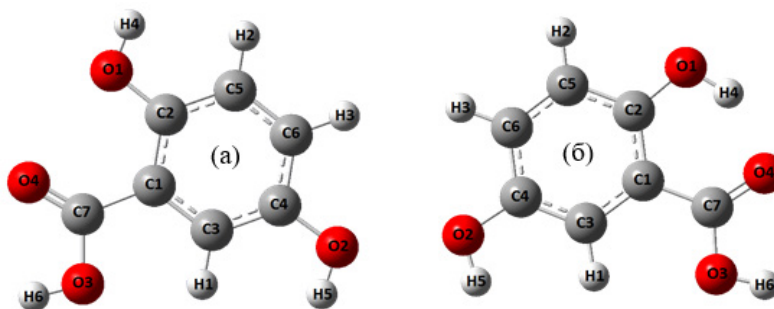
На рисунке 2 приведено строение ядер Н-комплексов изомеров ДГОбК, образованных в результате объединения молекул в димеры за счёт обобществления протонов карбоксильных групп, и указаны их рассчитанные геометрические параметры. Из рисунка видно, что углы О-Н-О, образованные посредством внешних водородных связей, несильно различаются, находясь в диапазоне  $177,5^\circ \pm 1^\circ$ , то есть с расхождением в ~0,56%. В то же время длины связей О-Н различаются немного значительнее – диапазон значений находится в области  $1,688 \pm 0,016 \text{ \AA}$ , а расхождение равно ~0,95%.



**Рисунок 1.** Структурные формулы димеров ДГОбК (I, II, III, IV, V и VI) с указанием атомной маркировки и их тривиальных названий [1]



**Рисунок 2.** Геометрические параметры димерного кольца Н-комплексов ДГОБК: а) 2,3-ДГОБК; б) 2,4-ДГОБК; в) 2,5-ДГОБК; г) 2,5-ДГОБК' (конформер); д) 2,6-ДГОБК; е) 3,4-ДГОБК; ж) 3,5-ДГОБК



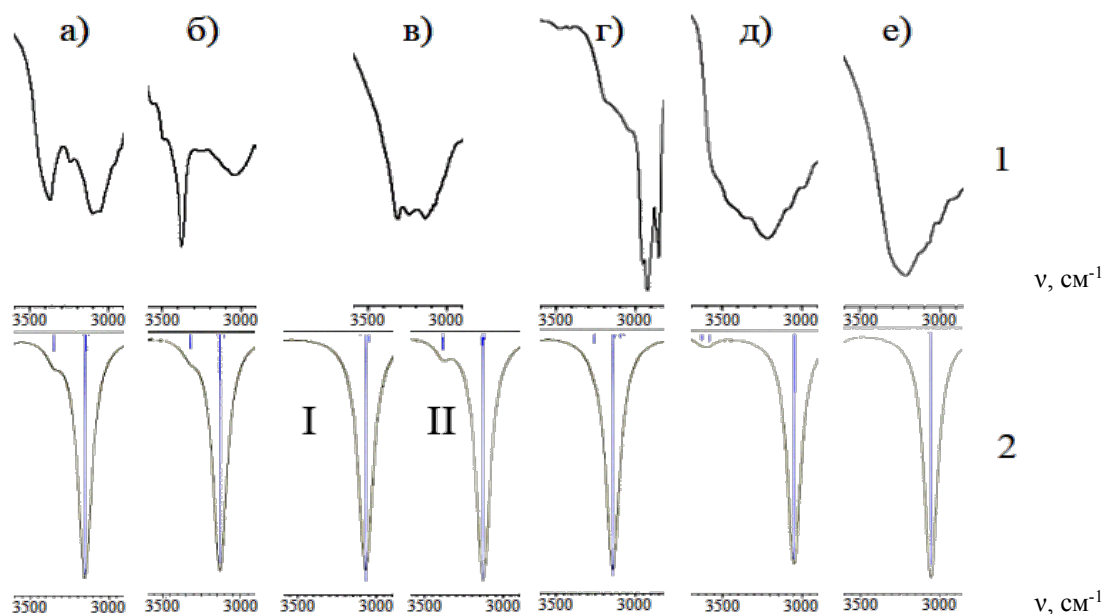
**Рисунок 3.** Структуры молекул 2,5-ДГОБК (а) и 2,5-ДГОБК' (б)

Дополнительно проведено моделирование структуры и ИК спектра димера конформера 2,5-ДГОБК', отличающегося от конформера 2,5-ДГОБК поворотом связи O1-H4 по направлению к атому кислорода O4 (помечен штрихом ') и образованием внутренней водородной связи, что ярко проявляется в спектре в области свыше 3000 см<sup>-1</sup>. Структуры конформеров 2,5-ДГОБК и 2,5-ДГОБК' показаны на рисунке 3.

Дипольные моменты и минимизированные энергии димеров ДГОБК приведены в таблице 1. С помощью процедуры масштабирования рассчитанных частот, широко используемой в мировой практике, см., например, [7-9], минимизированы расхождения между измеренными и рассчитанными частотами, обусловленные ограниченностью гармонического приближения. В диапазоне от 3000 см<sup>-1</sup> и выше рассчитанные частоты колебаний превышают измеренные на 150-200 см<sup>-1</sup>, и масштабирующий множитель для этой области равен 0,95. Масштабирование рассчитанных частот позволило устранить обусловленную гармоническим приближением систематическую ошибку и неявно учесть механический ангармонизм. Использование масштабирования признано целесообразным в мировом научном сообществе: оно делает удобным сравнение и анализ измеренного и рассчитанного спектров, с целью интерпретации спектров соединений, в частности спектров гомологических рядов каких-либо соединений или рядов их замещённых.

**Таблица 1.** Дипольные моменты и энергии димеров ДГОБК

Димер	d <sub>x</sub> , Дебая	d <sub>y</sub> , Дебая	d <sub>z</sub> , Дебая	d <sub>total</sub> , Дебая	E, Хартри
2,3-ДГОБК	0,0012	-0,0001	0,0006	0,0013	-1142,56595091
2,4-ДГОБК	0,0035	-0,0003	-0,0008	0,0036	-1142,57065622
2,5-ДГОБК	0,0004	-0,0006	-0,0001	0,0007	-1142,52202446
2,5-ДГОБК'	0,0005	0,0001	-0,0001	0,0005	-1142,55719452
2,6-ДГОБК	-0,0010	-0,0001	0,0004	0,0011	-1142,55081695
3,4-ДГОБК	0,0012	0,0001	0,0008	0,0014	-1142,54440461
3,5-ДГОБК	0,0007	-0,0001	0,0001	0,0007	-1142,54047583



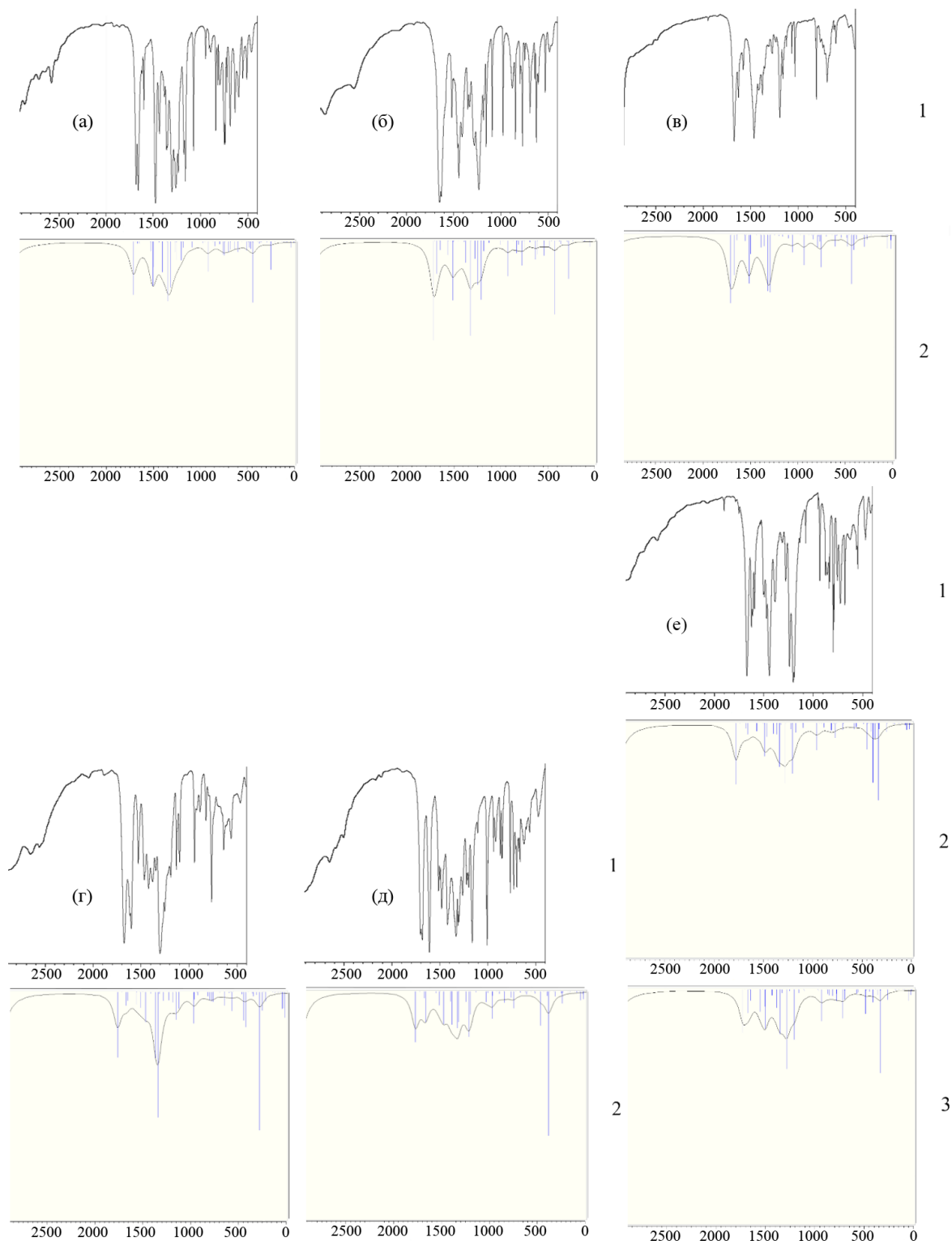
**Рисунок 4.** Экспериментальные (1) и рассчитанные (2) интенсивности в ИК спектре димеров ДГОБК в области от  $\sim 2900$  до  $\sim 3600$   $\text{cm}^{-1}$ : а) 2,3-ДГОБК; б) 2,4-ДГОБК; в) 2,5-ДГОБК (I) и 2,5-ДГОБК' (II); г) 2,6-ДГОБК; д) 3,4-ДГОБК; е) 3,5-ДГОБК

Проявление влияния положения ОН-групп в спектрах изомеров ДГОБК очевидно и весьма ощутимо. На рисунке 4 показаны экспериментальные и рассчитанные интенсивности в ИК спектре димеров ДГОБК в области от  $\sim 2900$  до  $\sim 3600$   $\text{cm}^{-1}$ , где проявляются валентные колебания ОН-связей.

Результаты моделирования явно показывают сильное влияние на ИК спектр образовавшихся в димерном кольце межмолекулярных водородных связей Н6--О8 и Н12--О4, проявляющихся в аномальном уширении полос и увеличении интенсивности от 4888  $\text{km}/\text{mole}$  в димере 3,4-ДГОБК до 6071  $\text{km}/\text{mole}$  в димере 2,6-ДГОБК. Частоты колебаний ОН-связей димеров молекул ДГОБК отличаются друг от друга незначительно, находясь в диапазоне  $3050 \pm 35$   $\text{cm}^{-1}$ . На формирование структуры полос измеренных ИК спектров в данной области влияют и внутренние водородные связи Н4--О4. Их наличие проявляется в спектрах димеров 2,3-, 2,4-, 2,6-ДГОБК и 2,5-ДГОБК' менее широкими полосами по сравнению с полосами, обусловленными внешними ОН-связями, но тоже довольно заметными по интенсивности – от 226  $\text{km}/\text{mole}$  у 2,6-ДГОБК до 421  $\text{km}/\text{mole}$  у 2,3-ДГОБК.

Сравнение других областей колебательных спектров димеров ДГОБК (рис. 5) показывают незначительные различия в их интенсивностях, однако стоит отметить, что положение гидроксильных групп относительно фенильного кольца всё же влияет на расположение полос интенсивности в ИК спектре. Так, к примеру, частоты, соответствующие неплоским деформационным колебаниям выхода связей ОН из плоскости гидроксильного кольца (ядра Н-комплекса), не имеют чётко определённого места в спектральной картине и отличаются в различных группах молекул: в соединениях с наличием внутренней водородной связи (2,3-, 2,4-, 2,6-ДГОБК и 2,5-ДГОБК') частоты, отвечающие за оба колебания, находятся в диапазонах  $874 \pm 6$   $\text{cm}^{-1}$  для разнонаправленных движений связей и  $929 \pm 5$   $\text{cm}^{-1}$  для сонаправленного движения соответственно, в то время как у димеров, не содержащих внутренних водородных связей, наблюдается смещение данных полос в более высокочастотную область, а именно:  $915 \pm 5$   $\text{cm}^{-1}$  – для разнонаправленного движения и  $964 \pm 5$   $\text{cm}^{-1}$  – для сонаправленного движения. Одновременно с этим частоты, соответствующие неплоским деформационным колебаниям выхода связей ОН из плоскости фенильных колец, подвержены большей вариативности при рассмотрении спектров молекул – у большинства молекул данные колебания лежат в области  $405 \pm 30$   $\text{cm}^{-1}$  (для обоих видов движения – сонаправленного и разнонаправленного), в то время как у конформера 2,5-ДГОБК' соответствующие колебания лежат в более высокочастотной области:  $713$   $\text{cm}^{-1}$  – для разнонаправленного движения связей и  $714$   $\text{cm}^{-1}$  – для сонаправленного движения.

Исходя из результатов проведенного моделирования, дана интерпретация измеренных ИК спектров изомеров ДГОБК, на основе анализа измеренных и рассчитанных ИК спектров. установлена связь "спектр-структура", позволяющая идентифицировать различные изомеры ДГОБК.



**Рисунок 5.** Экспериментальные (1) и рассчитанные (2,3) интенсивности в ИК спектре димеров ДГОбК в области от 0 до  $\sim 2900$   $\text{cm}^{-1}$ : а) 2,3-ДГОбК; б) 2,4-ДГОбК; в) 2,6-ДГОбК; г) 3,4-ДГОбК; д) 3,5-ДГОбК; е) 2,5-ДГОбК (2) и 2,5-ДГОбК' (3)

**Список литературы / References:**

1. Milenkovic D., Dorovic J., Jeremic S., Dimitric Markovic J.M., Avdovic E.H., Markovic Z. Free Radical Scavenging Potency of Dihydroxybenzoic Acids. *Journal of Chemistry*, 2017.
2. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П. Гаврилко Г.А. *ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями*. Киев: Наукова думка, 1989, 160 с. [Babkov L.M., Puchkovskaya G.A., Makarenko S.P. Gavrilko G.A. *IR spectroscopy of molecular crystals with hydrogen bonds*. Kiev: Naukova Dumka, 1989, 160 p. (In Russ.)]

3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R. et al. *Gaussian03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003, 302 p.
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, т. 172, № 3, с. 349-356. [Popl J.A. Quantum chemical models. *UFN*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 349-356. (In Russ.)]
6. AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Обращение к ресурсу 26.04.2020.
7. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wave number-linear scale factors. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 325, no. 4, pp. 477-483.
8. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method. *J. Phys.Chem. A.*, 2002, vol. 106, no. 14, pp. 3580-3586.
9. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул. *Оптика и спектр*, 2003, т. 94, № 3, с. 398-401. [Berezin K.V., Nechaev V.V., Krivokhizhina T.V. Application of the method of linear scaling of frequencies in calculations of normal vibrations of polyatomic molecules. *Optics and Spectrum*, 2003, vol. 94, no. 3, pp. 398-401. (In Russ.)]

## STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF DIHYDROXYBENZOIC ACID ISOMERS. THEORY, EXPERIMENT

Finashkin D.S., Babkov L.M.

Saratov State University

*Astrakhanskaya str., 83, Saratov, 410012, Russia; e-mail: denis.finashkin@mail.ru*

**Abstract.** In this paper, the structure and vibrational spectra of dihydroxybenzoic acid isomers and their dimers are modeled using the density functional theory B3LYP/6-31G(d) using the GAUSSIAN software package: the minimum energy, the geometric structure, the components of the dipole moment, the frequencies of normal vibrations, their intensities in the IR spectrum are calculated. The simulation results indicate a strong influence on the IR spectra of the isomers of intermolecular hydrogen bonds, manifested in an anomalous broadening of the bands and an increase in the intensity in the measured IR spectra in the region above 3000 cm<sup>-1</sup>. The hydrogen bond is assigned to the average type. It is established that intramolecular hydrogen bonds are manifested in the same region of the IR spectra of some isomers of DHBA. Based on the results obtained during the simulation, various isomers of DHBA were identified and their IR spectra were interpreted.

**Key words:** *dihydroxybenzoic acid, DHBA, modeling, density functional theory method, IR spectrum, vibrational spectrum, frequency, intensity.*