

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВА-  
ТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей, теоретической и компьютерной физики

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ  
НА СТРУКТУРУ И ИК СПЕКТР 2-БЕНЗИЛФЕНОЛА.  
ОБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ТЕТРАМЕРА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса группы 4022  
направления 03.03.02 «Физика» Института физики  
Коломиец Александра Сергеевича

Научный руководитель,  
д.ф.-м.н., профессор

Л.М. Бабков

Заведующий кафедрой  
общей, теоретической и компьютерной физики  
д.ф.-м.н., профессор

В. М. Аникин

Саратов 2022

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Установление связи между спектром, структурой и свойствами вещества остается актуальной научной проблемой. Ее решение связано с поиском новых веществ с заданными свойствами, используемых в разных сферах науки, техники, медицины, фармакологии и т.д.

Немаловажную роль в решении данной проблемы имеет спектроскопия. Ее экспериментальные и теоретические методы используются в молекулярной физике и физике конденсированного состояния.

**Предмет исследования.** Необходимой частью исследований свойств, структуры и оптических спектров вещества является построение структурно-динамических моделей составляющих его молекул и молекулярных систем. В основе такого построения лежит квантовая теория.

**Метод исследования.** С развитием современных технологий точность квантово-механических расчетов значительно возросла, что позволяет использовать их в квантовой химии и спектроскопии молекул и кристаллов. Широкое применение получил метод теории функционала плотности, реализованный в комплексах программ GAUSSIAN. Построенные при помощи этого метода структурно-динамические модели молекулярных систем хорошо согласуются с экспериментально измеренными значениями, что говорит о его достаточной надежности.

**Объект исследования.** Проблема установления связи “ спектр – структура – свойства ” технически усложняется для соединений с большим числом атомов. В таких случаях ее решение зависит от правильно выбранного метода квантовой теории. К каждому соединению требуется индивидуальный подход. При использовании метода теории функционала плотности успех, главным образом, зависит от выбора наиболее эффективного функционала и базиса. Как удовлетворительные, так и неудовлетворительные результаты способствуют развитию используемых методик и накоплению опыта моделирования в универсальных программных комплексах.

**Цель исследования.** В данной работе обозначенная проблема решалась в приложении к молекуле 2-бензилфенола и ее циклическому тетрамеру, образованному межмолекулярными водородными связями.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В данной работе расчеты проводились при помощи квантово-химического программного пакета Gaussian.

**Постановка задачи.** В основе работы Gaussian лежат фундаментальные законы квантовой механики, что позволяет предсказывать энергии, молекулярные структуры и колебательные частоты молекулярных систем, а так же производные от этих базовых характеристик свойства молекул. Пакет может быть

использован для изучения молекул при широком наборе условий, таких как неустойчивые виды молекул, которые трудно или невозможно наблюдать в экспериментальных условиях, включая короткоживущие промежуточные соединения и переходные структуры. В настоящее время Gaussian поддерживается на большинстве современных платформ и может быть использована для широкого круга различных ЭВМ [1].

Выполнение расчетов требует определения базисного набора атомных орбиталей, с помощью которых аппроксимируется молекулярная орбиталь. Так как в расчетах многоэлектронных систем волновая функция не может быть представлена аналитически, часто применяется полиномиальная аппроксимация. Точная волновая функция аппроксимируется линейной комбинацией известных аналитических функций, в основном это функции Гаусса и Слэттера.

Базисным набором называют совокупность базисных функций – аналитических функций, линейной комбинацией которых представляется точная волновая функция.

Расчеты проводились с использованием пакета программ GAUSSIAN 9. Применялся трехпараметрический функционал обмена Бекка в сочетании с корреляционным функционалом Ли-Янга–Перра (B3LYP) и стандартным базисным набором 6-31+g.

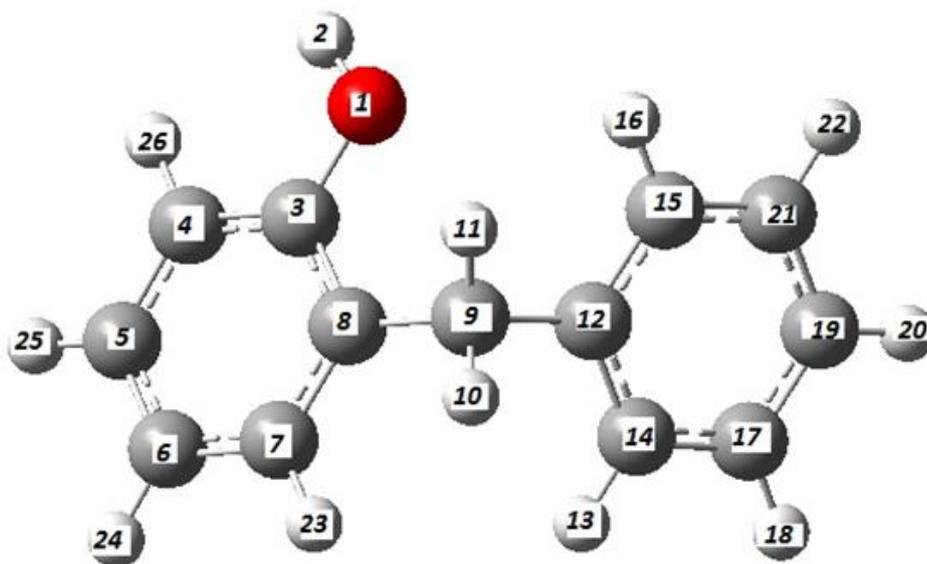


Рисунок 1 – модель молекулы 2-бензилфенола

2-бензилфенол (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O) представляет собой моногидроксиспирт. Молекула 2-бензилфенола состоит из двух фенильных колец, соединенных метиленовым мостиком (-CH<sub>2</sub>-), и гидроксильной группы (-OH), присоединенной к орто-положению кольца. 2-бензилфенол обладает полиморфизмом и образует стеклофазу, что сделало его предметом экспериментальных и теоретических исследований [2– 6]. Кроме того, 2-бензилфенол может быть применен в каче-

стве эффективного и селективного экстрагента для Cs<sup>+</sup>, что дает возможность в перспективе использовать его для очистки ядерных отходов [7].

В кристалле молекулы 2-бензилфенола находятся в тетрагональной решетке, гидроксильные группы ориентированы к четырехгранной оси и образуют тетрамеры за счет водородных связей между эквивалентными молекулами [3].

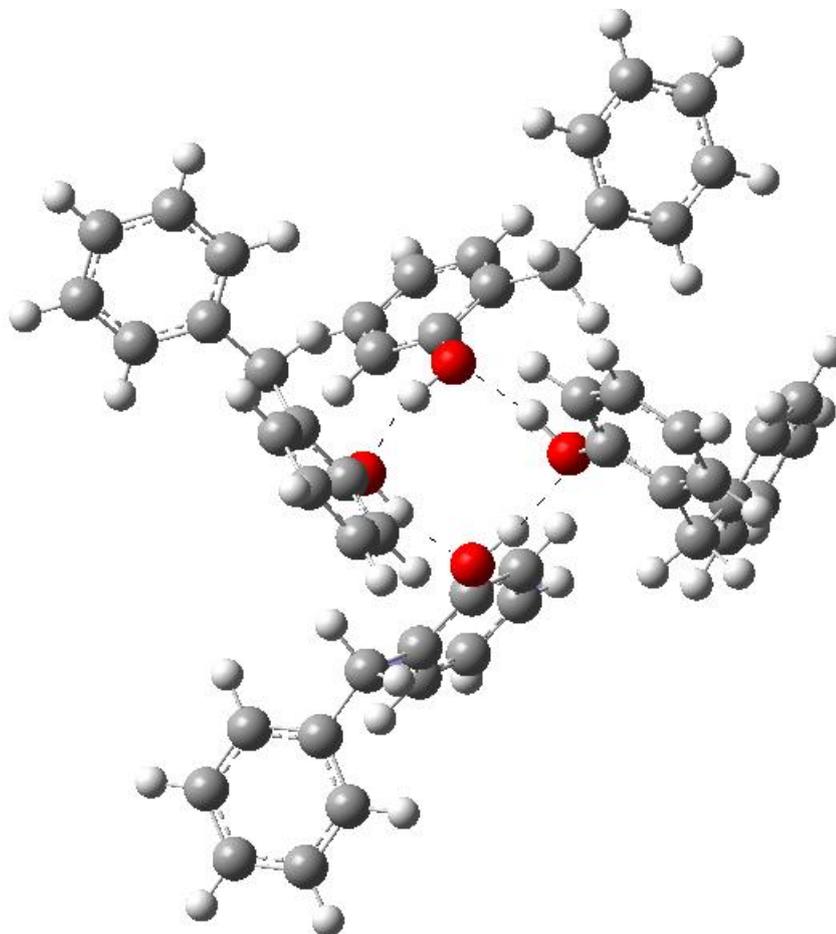


Рисунок 2 – Циклический тетрамер 2-бензилфенола

В данной работе проводилось моделирование изолированной молекулы и циклического тетрамера 2-бензилфенола.

**Анализ результатов моделирования.** На основе сравнения рассчитанных спектров с экспериментальными [2] можно сделать вывод, что в исследуемом в эксперименте веществе присутствовали Н-комплексы.

Образование водородной связи незначительно влияет на геометрию молекул вблизи ядра Н-комплекса (в таблице 1 жирным шрифтом отмечены связи, длины которых изменились при комплексообразовании). В частности, в тетрамере расстояние между атомами гидроксильной группы увеличивается, а между близлежащими атомами углерода уменьшается. Длина водородной связи составила 1,77 Å.

Таблица 1 – Сравнение геометрии мономера и тетрамера 2-бензилфенола

| Номер атома  | Мономер      | Тетрамер     |              |              |              |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|              |              | I            | II           | III          | IV           |
| <b>O1-H2</b> | <b>0,976</b> | <b>0,99</b>  | <b>0,984</b> | <b>0,99</b>  | <b>0,99</b>  |
| O1....H2     | -            | 1,78         | 1,774        | 1,777        | 1,756        |
| <b>O1-C3</b> | <b>1,405</b> | <b>1,382</b> | <b>1,385</b> | <b>1,385</b> | <b>1,386</b> |
| C3-C8        | 1,406        | 1,405        | 1,406        | 1,406        | 1,406        |
| C3-C4        | 1,400        | 1,396        | 1,396        | 1,396        | 1,395        |
| C8-C7        | 1,404        | 1,399        | 1,398        | 1,398        | 1,398        |
| <b>C8-C9</b> | <b>1,522</b> | <b>1,514</b> | <b>1,524</b> | <b>1,527</b> | <b>1,525</b> |
| C4-C5        | 1,400        | 1,395        | 1,399        | 1,396        | 1,395        |
| C6-C7        | 1,401        | 1,397        | 1,397        | 1,397        | 1,397        |
| <b>C5-C6</b> | <b>1,400</b> | <b>1,394</b> | <b>1,393</b> | <b>1,393</b> | <b>1,393</b> |

В высокочастотной области ИК спектра ( $3300-3450 \text{ см}^{-1}$ ) тетрамера 2-бензилфенола появляется широкая полоса максимума, соответствующая валентным колебаниям связи O-H (Рис.2). Её положение характерно для молекулярных кристаллов с H-связью.

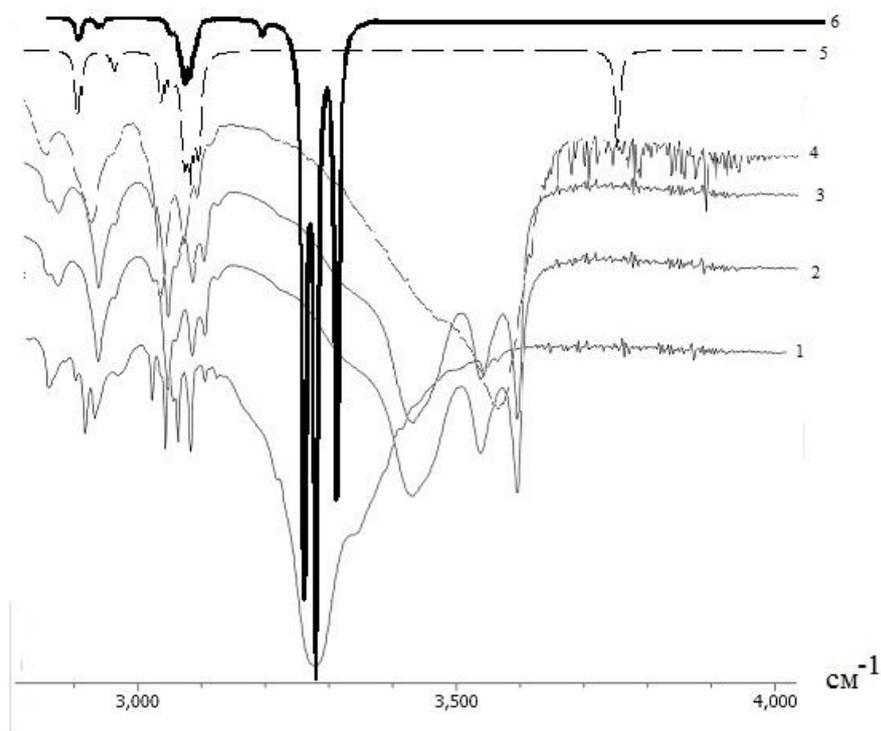


Рисунок 2 – ИК спектры: 1 – при  $t = 11\text{K}$ , 2 – стабильная фаза при  $t = 295\text{K}$ , 3 – метастабильная фаза при  $t = 295\text{K}$ , 4 –  $t = 335\text{K}$  жидкость, 5 – рассчитанный спектр изолированной молекулы, 6- рассчитанный спектр тетрамера

## ВЫВОДЫ

В ходе проделанной работы было проведено моделирование изолированной молекулы и циклического тетрамера 2-бензилфенола. Рассчитана геометрия и ИК спектры молекул. В результате расчетов получено значение длины водородных связей, составившее 1,77 Å, выявлено их влияние на геометрию молекул: незначительное удлинение связи O – H, и уменьшение расстояний между близлежащими атомами углерода. Найденная энергия водородной связи составила -0,0133823 Хартри, что характерно для сильных водородных связей.

В ИК спектре образование водородной связи проявляется в виде максимума в области 3350-3450 см<sup>-1</sup>.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сербя, П.В. Мирошниченко С.П., Блинов Ю.Ф. Квантово-химические расчёты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур». Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012, 100 с.

2. Katsyuba S, Chernova A and Schmutzler R 2003 Vibrational spectra and conformational isomerism of calixarene building blocks: 2-benzylphenol // *Org. Biomol. Chem.* 2003. Vol.1.. P. 714–719

3. Bryan J C, Delmau L H, Nicholas J B, Rogers L M, Rogers R D, Moyer B. A. Cesium recognition by supramolecular assemblies of 2-benzylphenol and 2-benzylphenolate // *Struct. Chem.* 1999. Vol.10. P. 187–203

4. McMaster L and Bruner W M. Benzoylation of phenol // *Ind. Eng. Chem.* 1936. Vol. 28, Iss. 4. P. 505–506.

5. Moura Ramos J. J, Rocha S., Diogo H. P. Polymorphic forms of o-benzylphenol and slow molecular motions in the amorphous state // *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. Vol. 344. Iss, 3. P. 119–127

6. Paladi F., Oguni M. Anomalous generation and extinction of crystal nuclei in nonequilibrium supercooled liquid o-benzylphenol // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. Iss. 4. Paper 144202–6.

7. Schiener B., Bohner R., Loidl F., Chamberlin R. V. Nonresonant spectral hole burning in the slow dielectric response of supercooled liquid // *Science.* 1996. Vol. 274. No 5288. P.752–754.