



УДК 539.194; 539.196.3

ИК СПЕКТРЫ ТРИФЕНИЛФОСФИТА И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ



Л. М. Бабков¹, Н. А. Давыдова², И. В. Ивлиева³

¹Бабков Лев Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, babkov@sgu.ru

²Давыдова Надежда Александровна, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт физики НАН Украины (Киев), davydova@iop.kiev.ua

³Ивлиева Ирина Валерьевна, аспирант кафедры теоретической физики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Irine09@yandex.ru

Измерены ИК спектры трифенилфосфита в жидкой фазе при температуре 320 К, стеклофазе, состоянии «глассиал», гексагональной (метастабильной) и моноклинной (стабильной) кристаллических фазах – при 12 К. Обнаруженные отличия в спектрах есть следствие реализации в образце конформеров разных типов. Для обоснования этой гипотезы построены структурно-динамические модели трёх наиболее вероятных конформеров (I–III), различающихся углами поворота фенильных колец вокруг связей С-О. Молекулярное моделирование проведено на основе метода теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d) с использованием лицензионного пакета программ GAUSSIAN 03. Рассчитаны энергии, геометрические параметры, силовые постоянные, дипольные моменты, частоты и формы нормальных колебаний и их интенсивности в ИК-спектрах конформеров I–III. Рассчитанные геометрические параметры лежат в пределах, допустимых в структурной химии. Проведен анализ измеренных и рассчитанных ИК спектров. Дана их интерпретация. Обнаруженные различия ИК спектров проявляются в областях деформационных колебаний О-Р-О (700–750 см⁻¹), валентных колебаний Р-О (840–890 см⁻¹) и С-О (1180–1220 см⁻¹). Установлено, что экспериментальные спектры стеклофазы, жидкой фазы и состояния «глассиал» являются суперпозицией ИК спектров конформеров I–III. В гексагональной и моноклинной фазах реализуется конформер, близкий к конформеру I. В образце возможно образование слабой водородной связи.

Ключевые слова: трифенилфосфит, полиморфизм, конформер, молекулярное моделирование, метод ТФП, энергия, геометрическая структура, силовая постоянная, дипольный момент, ИК спектр, частота, интенсивность.

DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-11-19

Введение

Трифенилфосфит (ТФФ) – объект исследования, представляющий интерес с точки зрения фундаментальной науки и приложений. Он обладает полиморфизмом, образует стеклофазу и особое состояние, «глассиал», промежуточное

между стеклофазой и кристаллом, по поводу которого пока отсутствует единое мнение – считать его отдельным состоянием или нет. Из имеющихся приложений ТФФ можно отметить широкое применение его в качестве лигандов в органометаллической химии.

Экспериментальным исследованиям ТФФ посвящены работы [1–15]. В них с помощью различных физических методов исследовано состояние «глассиал» [1–8], кристаллическая структура [9, 15], проявления полиморфизма [2, 10–13], процессы, сопровождающие стеклование [14], фазовые переходы [2, 8, 15].

Структура ТФФ исследована в работах [15, 16]. Методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и нейтронографии [15] установлено строение двух полиморфных модификаций ТФФ – гексагональной и моноклинной: определены параметры элементарных ячеек, в том числе геометрия молекул. Методами теории функционала плотности (ТФП) MPW1PW91/6-1G** и B3LYP/6-31G* проведено моделирование структуры 99 конформеров, различающихся углами поворотов бензольных колец вокруг связи С-О [16]. На поверхности потенциальной энергии выделены три наиболее глубоких минимума, соответствующих конформерам, которые, по мнению авторов, могут реализовываться в исследуемых образцах. Рассчитаны их энергии, геометрические параметры, дипольные моменты. Один из трех рассчитанных конформеров по своим геометрическим параметрам оказался близок к конформеру, реализующемуся в гексагональной модификации, а другой – к конформеру, реализующемуся в моноклинной модификации [15]. Различия между их энергиями не превышают 0.3 ккал/моль, а между дипольными моментами – 1 D. Анализ результатов, полученных методами РСА [15] и ТФП [16], позволил авторам сделать заключение о наличии слабых водородных связей С-Н...О, благодаря которым молекулы в образце ТФФ могут объединяться в димеры и тримеры [16].

Данные работ [15, 16] достаточно полны и достоверны: рассчитанные значения геометрических параметров не выходят за рамки принятых в структурной химии. Весомым аргументом в



пользу их достоверности может быть хорошее совпадение рассчитанных на их основе колебательных спектров ТФФ с измеренными спектрами его образца и, как следствие, их теоретическая интерпретация. Авторам настоящей статьи представилась такая возможность в ходе реализации основной цели – установлении связи «спектр-структура» в ТФФ. Задачи, которые предстояло решить, состояли в интерпретации инфракрасных спектров (ИКС), измеренных при разных температурах, в различных фазовых состояниях (кристаллическое полиморфное, «глассиал», стеклофаза, жидкость), в обосновании влияния изменений конформационного состава образца ТФФ на его ИК спектры, в идентификации конформеров по колебательным спектрам. В расчетах ИКС поглощения конформеров в качестве исходных параметров ими использованы результаты работы [16].

Эксперимент и моделирование

ИКС ТФФ были измерены в области 300–4000 см^{-1} на Фурье-спектрометре IFS-88 фирмы Bruker с разрешением 2 см^{-1} . Программное обеспечение эксперимента осуществлялось с помощью программ OPUS. Образцы исследуемого вещества располагались между пластинками CsI, прозрачными в ИК области, и закреплялись в криостате типа OxfordND 1754, обеспечивающем изменение температуры от 12 до 350 К с точностью измерений 0.1 К. Измерены ИКС образца, находящегося в жидком состоянии, стеклофазе, состоянии «глассиал» и двух кристаллических фазах: моноклинной (метастабильной) и гексагональной (стабильной). ИКС жидкости измерен при температуре 320 К, ИКС всех остальных состояний – при температуре 12 К.

По стандартной методике, реализованной в программном пакете GAUSSIAN' 03 [17], проведено моделирование структуры конформеров I, II, III методом ТФП B3LYP/6-31G(d) [18, 19]. Вычислены минимальные энергии, геометрические параметры, дипольные моменты, силовые постоянные конформеров I, II, III. В гармоническом приближении рассчитаны ИК спектры трёх конформеров (I, II, III) с использованием необходимых параметров из работы [16]. С помощью широко используемой в мировой практике процедуры масштабирования рассчитанных частот [20–26], для повышения эффективности анализа колебательных спектров и их интерпретации минимизированы расхождения между измеренными и рассчитанными частотами, обусловленные ограниченностью гармонического приближения. Для колебательных спектров конформеров ТФФ

использованы масштабирующие множители: 0.99 (диапазон 800–1000 см^{-1}); 0.98 (диапазон 1000–1100 см^{-1}); 0.97, (диапазон 1100–1650 см^{-1}); 0.95 (диапазон выше 3000 см^{-1}).

Обсуждение результатов

Энергии конформеров составили: –1261,991493 (I), –1262,007903 (II), –1262,005736 (III), Хартри. Разница между энергиями не превышает 0.01641 Хартри. Наибольшей энергией обладает конформер I, наименьшей – конформер II. Близость рассчитанных значений энергий конформеров указывает на равную вероятность их реализации в образце.

Строение молекулы ТФФ приведено на рис. 1. Данные о геометрической структуре конформеров приведены в табл. 1. Вычисленные значения геометрических параметров конформеров лежат в пределах, допустимых структурной химией, и могут быть оценены как достоверные. Имеются незначительные различия с данными [16] по некоторым углам для конформера I, которые обусловлены использованием авторами работы [16] иного функционала (MPW1PW91) и базиса (6-31G**). Для конформеров II и III геометрические параметры совпадают с рассчитанными в работе [16]. Упомянутые различия не могут повлиять на окончательные физические выводы, следующие из результатов молекулярного моделирования структуры конформеров и их ИКС. В табл. 1 для сравнения приведены данные РСА [15] по длинам связей молекул, находящихся в элементарных ячейках гексагональной и моноклинной модификаций ТФФ. Отличие от них вычисленных длин связей не превышает 2.5% и обусловлено ограниченностью модели изолированной молекулы.

Дипольные моменты конформеров I, II, III оказались равными 1.14, 2.03, 1.15, D соответственно. Разница между ними не превышает 0.89 D.

Анализ теоретических и экспериментальных ИКС ТФФ указывает на близость рассчитанного спектра конформера I к спектрам кристаллических полиморфных модификаций. Строение конформера I также близко к строению конформеров, описанных в работе [15]. Таким образом, строение наиболее вероятного конформера в исследуемом образце можно считать установленным: это конформер I. Частоты его нормальных колебаний, их интенсивности в ИК спектре и их отнесение по формам колебаний приведены в табл. 2, где они поставлены в соответствие с частотными положениями максимумов полос измеренного спектра.

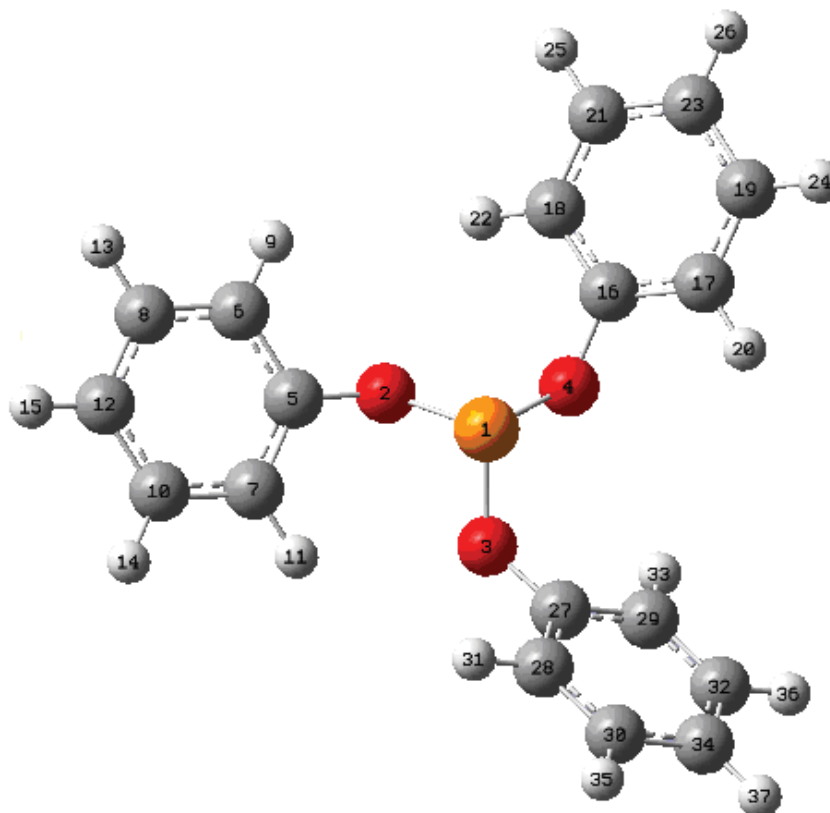


Рис. 1. Строение молекулы трифенилфосфита

Таблица 1

Геометрические параметры ТФФ

Связь (Å), угол (град)	Эксперимент		Теория			
	гекс. [15]	мон. [15]	I [16]	I	II	III
P ₁ -O ₂	1.621	1.603	1.629	1.629	1.651	1.654
P ₁ -O ₃	1.644	1.639	1.650	1.650	1.651	1.647
P ₁ -O ₄	1.636	1.632	1.673	1.673	1.651	1.654
O ₂ -C ₅	1.403	1.405	–	1.382	1.390	1.387
O ₄ -C ₁₆	1.395	1.388	–	1.391	1.390	1.406
O ₃ -C ₂₇	1.390	1.412	–	1.389	1.390	1.388
O ₂ -P ₁ -O ₃	–	–	–	107	96	108
O ₂ -P ₁ -O ₄	–	–	–	97	96	91
O ₃ -P ₁ -O ₄	–	–	–	109	96	108
P ₁ -O ₂ -C ₅	–	–	132	132	122	122
P ₁ -O ₃ -C ₂₇	–	–	121	122	122	126
P ₁ -O ₄ -C ₁₆	–	–	122	121	122	122
P ₁ -O ₂ -C ₅ -C ₆	–	–	–	143	108	43
P ₁ -O ₃ -C ₂₇ -C ₂₈	–	–	–	105	117	156
P ₁ -O ₄ -C ₁₆ -C ₁₇	–	–	–	91	94	137



Таблица 2

Частоты (ν , см^{-1}) и интенсивности ИКС (I, км/моль) конформера I

№	Экспер. ν (I)	Теория		Формы колебаний
		ν	I	
28		630	2.3	$\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{CCH})$
29		631	0.2	$\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{CCH})$
30		631	0.1	$\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{CCH})$
31	687(с.) 693(с.)	700	6.3	$\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{CCCH})$
32		701	15.5	$\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{POCC})$
33		703	12.4	$\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{POCC})$
34	717(ср.)	718	80.4	Q(PO), $\gamma(\text{CCC})$, $\chi(\text{CCCH})$
35	735(с.)	736	59.3	Q(PO), $\gamma(\text{CCC})$, $\chi(\text{CCCH})$, Q(CO), $\beta(\text{CCH})$, $\chi(\text{CCCC})$
36	752(с.) 758(ср.)	745	34.5	$\chi(\text{CCCH})$, Q(PO), $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCC})$, $\gamma(\text{OPO})$, $\gamma(\text{CCC})$, $\chi(\text{OPOC})$, $\gamma(\text{POC})$
37	767(с.)	768	45.7	$\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{HCCH})$
38		775	74.0	$\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{POCC})$, $\chi(\text{HCCH})$
39	778(пл.) 785(о.с.)	786	85.3	$\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{POCC})$, $\gamma(\text{POC})$, Q(PO)
40	827(ср.) 832(ср.) 833(ср.)	824	0.3	$\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{HCCH})$
41		825	0.4	$\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{HCCH})$
42		828	0.7	$\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{HCCH})$
43	851(о.сл.) 869(о.с.) 879(о.с.)	865	330.2	Q(PO), Q(CO), $\gamma(\text{CCC})$, $\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$, Q(CC), $\chi(\text{OCCH})$
44		877	391.2	Q(PO), $\chi(\text{HCCH})$, Q(CO), $\chi(\text{CCCH})$, $\gamma(\text{CCC})$, Q(CC)
45	888(сл.) 898(ср.) 900(ср.) 904(ср.)	900	6.3	$\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{HCCC})$, $\chi(\text{CCCC})$
46		906	32.7	X(OCCH), $\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{HCCC})$, $\chi(\text{CCCC})$
47		913	67.0	$\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{HCCC})$, $\chi(\text{CCCC})$
48	909(с.) 914(с.) 915(с.)	929	300.1	Q(PO), Q(CC), $\chi(\text{HCCH})$
49	942(сл.)	942	0.6	$\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$
50		944	0.7	X(HCCH), $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$
51		945	0.7	$\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$
52		966	0.9	$\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$
53		969	0.8	X(HCCH), $\chi(\text{CCCH})$
54		970	0.4	$\chi(\text{HCCH})$, $\chi(\text{CCCH})$
55		1000(сл.) 1001(сл.) 1005(сл.)	999	1.0
56	1000		0.01	$\gamma(\text{CCC})$, Q(CC), $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{OCC})$
57	1001		0.1	$\gamma(\text{CCC})$, Q(CC), $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{OCC})$
58	1022(ср.) 1023(ср.)	1031	12.4	Q(CC), $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{CCC})$
59		1032	15.7	Q(CC), $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{CCC})$
60		1035	21.8	Q(CC), $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{CCC})$
61	1068(сл.) 1075(ср.) 1076(ср.)	1082	3.4	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
62		1083	5.4	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
63		1088	6.0	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
64	1151(с.)	1154	7.2	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
65		1155	3.3	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)
66		1155	0.9	$\beta(\text{CCH})$, Q(CC)



№	Экспер. ν (I)	Теория		Формы колебаний
		ν	I	
67	1157(с.)	1159	37.6	β (CCH), Q(CO)
68	1158(с.)	1160	49.7	β (CCH), Q(CO)
69	1173(с.)	1168	27.4	B(CCH), Q(CC)
70	1184(о.с.) 1188(о.с.)	1191	307.4	Q(CO), β (CCH), Q(CC), γ (CCC)
71	1212(о.с.)	1201	821.8	Q(CO), β (CCH), γ (CCC)
72	1225(ср.) 1240(ср.) 1241(ср.)	1243	80.6	Q(CO), β (CCH), Q(PO), Q(CC)
73	1285(сл.) 1286(сл.)	1295	0.2	β (CCH), Q(CC), γ (OCC), χ (OPOC)
74		1296	0.6	B(CCH), Q(CC), γ (OCC), χ (OPOC)
75		1301	3.9	Q(CC), β (CCH), γ (OCC)
76	1302(о.сл.) 1310(о.сл.)	1320	0.4	B(CCH), Q(CC)
77		1320	0.04	β (CCH), Q(CC)
78		1326	4.5	B(CCH), Q(CC)
79	1451(ср.)	1454	2.1	β (CCH), Q(CC)
80	1454(ср.)	1456	1.9	B(CCH), Q(CC)
81	1455(ср.)	1458	1.0	β (CCH), Q(CC)
82	1483(о.с.) 1487(о.с.) 1494(о.с.)	1491	157.7	β (CCH), Q(CC), Q(CO)
83		1493	244.0	B(CCH), Q(CC), Q(CO)
84		1499	15.1	β (CCH), Q(CC), Q(CO)
85	1576(сл.) 1578(сл.) 1586(о.с.) 1604(сл.) 1605(сл.)	1597	14.6	Q(CC), β (CCH), γ (CCC), γ (OCC)
86		1599	20.6	Q(CC), β (CCH), γ (CCC), γ (OCC)
87		1601	3.3	Q(CC), β (CCH), γ (CCC), γ (OCC)
88		1602	65.7	Q(CC), β (CCH), γ (CCC)
89		1604	118.2	Q(CC), β (CCH), γ (CCC), Q(CO), γ (OCC)
90		1609	16.9	Q(CC), β (CCH), γ (CCC), Q(CO)
91		3012(о.сл.)	3028	1.1
92	3028		0.3	q(CH)
93	3028		0.5	q(CH)
94	3036(ср.)	3036	16.0	q(CH)
95		3036	15.3	q(CH)
96		3037	13.6	q(CH)
97	3059(сл.)	3049	30.1	q(CH)
98		3050	42.3	q(CH)
99		3050	23.8	q(CH)
100		3060	3.0	q(CH)
101		3060	12.0	q(CH)
102		3060	3.7	q(CH)
103	3063(ср.) 3071(сл.)	3067	1.6	q(CH)
104		3068	1.5	q(CH)
105		3071	0.4	q(CH)

Примечание. Использованы общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей – q, Q, плоские – γ , β и неплоские – χ деформационные колебания.



Полосы, соответствующие колебаниям группы $P(OC)_3$, проявляющиеся в областях $700\text{--}750$, $860\text{--}880$, $1180\text{--}1220\text{ см}^{-1}$, являются спектрально-структурными признаками ТФФ, по которым можно идентифицировать это вещество. Полосы ИКС средней интенсивности с максимумами 717 и 735 см^{-1} , четко выраженные в стабильной и метастабильной кристаллических фазах (рис. 2, кривые 4, 5), соответствуют нормальным колебаниям $\nu_{34}=718\text{ см}^{-1}$ ($I=80.4\text{ км/моль}$), $\nu_{35}=736\text{ см}^{-1}$ ($I=59.3\text{ км/моль}$). Интенсивные полосы в области $860\text{--}880\text{ см}^{-1}$ соответствуют нормальным колебаниям $\nu_{43}=865\text{ см}^{-1}$ ($I=330.2\text{ км/моль}$) и $\nu_{44}=877\text{ см}^{-1}$ ($I=391.2\text{ км/моль}$), значительный вклад в которые вносят координаты $Q(P-O)$ и $Q(C-O)$. Интенсивные полосы в области $1180\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ соответствуют нормальным колебаниям $\nu_{70}=1191\text{ см}^{-1}$ ($I=307.4\text{ км/моль}$) и $\nu_{71}=1201\text{ см}^{-1}$ ($I=821.8\text{ км/моль}$), в которые вносят вклад координаты $Q(C-O)$.

При переходе от кристаллических фаз к состояниям «глассиал», стеклофаза и жидкость измеренные ИКС в областях $700\text{--}750$, $860\text{--}880$, $1180\text{--}1220\text{ см}^{-1}$, изменяются (см. рис. 2, кривые 1, 2, 3): максимумы полос сдвигаются, полосы уширяются и перекрываются, что, на наш взгляд, связано с конформационными изменениями. Чтобы убедиться в этом, проанализируем данные, приведенные в табл. 3. При переходе от конформера I к конформерам II, III заметные

изменения частот и интенсивностей колебаний в ИКС имеют место для валентных колебаний $Q(P-O)$. Частота колебания $\nu_{34}=718\text{ см}^{-1}$ возрастает на 16 и 10 см^{-1} соответственно, а интенсивность убывает на 18% (конформер II) и в 8.8 раза (конформер III). Частота колебания $\nu_{35}=736\text{ см}^{-1}$ практически не изменяется, а интенсивность возрастает не более, чем на 12% . Частота колебания $\nu_{36}=745\text{ см}^{-1}$ возрастает на 13 см^{-1} в конформере III и не изменяется в конформере II, а интенсивность возрастает в 2.1 раза в конформере III и убывает в 4.3 раза в конформере II. Колебания $\nu_{37}=768$ и $\nu_{38}=775\text{ см}^{-1}$ возрастают на 13 и 7 см^{-1} по частоте при переходе к конформеру II и практически не изменяются при переходе от конформера I к конформеру III, а по интенсивности убывают в 2.1 (ν_{37}), 1.6 (ν_{38}) раза (конформер II) и в 1.5 (ν_{37}), (ν_{38}) раза (конформер III).

Серия интенсивных полос в области $840\text{--}900\text{ см}^{-1}$ измеренных спектров (см. рис. 2) соответствует колебаниям $Q(P-O)$ и $Q(C-O)$. При переходе от конформера I к конформерам II, III частота нормального колебания $\nu_{43}=865\text{ см}^{-1}$ возрастает на 15 , 12 см^{-1} соответственно, а частота колебания $\nu_{44}=877\text{ см}^{-1}$ увеличивается на 5 и 15 см^{-1} . При этом интенсивность возрастает в 1.2 и 1.8 раза (ν_{43}) и слабо изменяется (ν_{44}).

Интенсивные полосы в области $1180\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниями $Q(C-O)$, к которым примешиваются валентные и деформационные

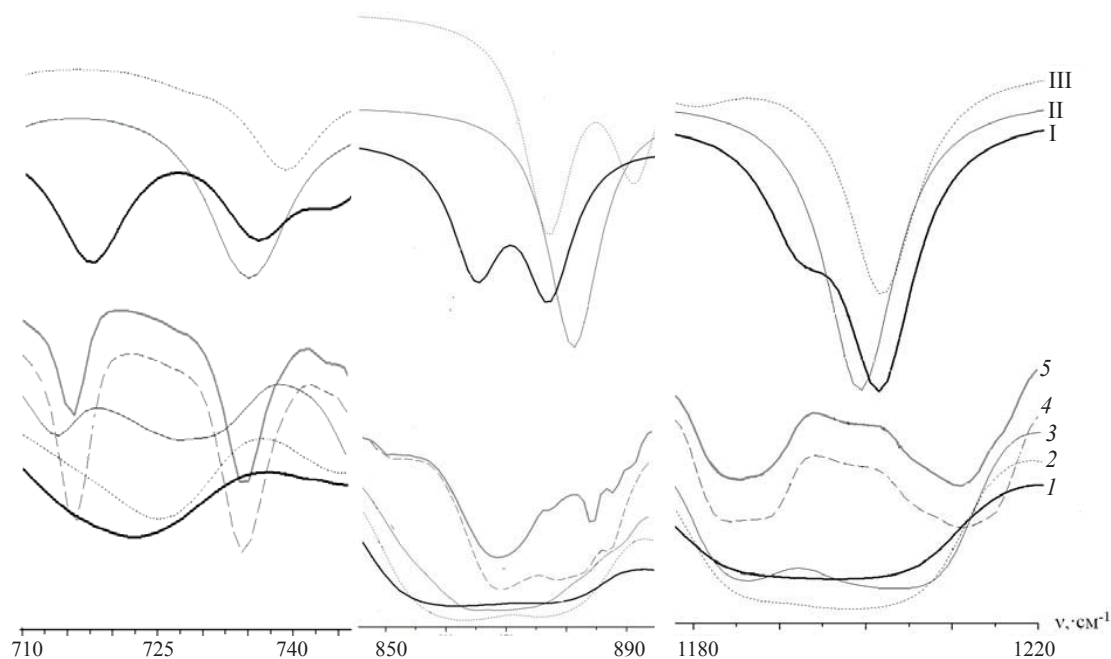


Рис. 2. Измеренные (1 – жидкость, 2 – стекло, 3 – «глассиал», 4 – стабильная фаза, 5 – метастабильная фаза) и рассчитанные ИКС спектры конформеров I–III ТФФ



Таблица 3

Частоты (ν , см^{-1}) и интенсивности ИКС (I, км/моль) нормальных колебаний конформеров I–III

№	I		II		III		Форма колебаний
	ν	I	ν	I	ν	I	
34	718	80.4	734	63.9	728	9.1	Q(PO), γ (CCC), χ (CCCH)
35	736	59.3	736	66.8	739	71.0	Q(PO), γ (CCC), χ (CCCH), Q(CO), β (HCC), χ (CCCC)
36	745	34.5	746	8.0	758	72.7	χ (CCCH), Q(PO), χ (OCCH), χ (CCCC), γ (OPO), γ (CCC), χ (OPOC), γ (POC)
37	768	45.7	781	21.2	771	29.7	χ (CCCH), χ (OCCH), χ (CCCC), χ (HCCH)
38	775	74.0	782	45.4	774	48.7	χ (CCCH), χ (OCCH), χ (CCCC), χ (POCC), χ (HCCH),
39	786	85.3	789	137.6	792	71.0	χ (CCCH), χ (OCCH), χ (CCCC), χ (HCCH), χ (POCC), γ (POC), Q(PO)
43	865	330.2	880	382.1	877	601.6	Q(PO), Q(CO), γ (CCC), χ (HCCH), χ (CCCH), Q(CC), χ (OCCH)
44	877	391.2	882	393.7	892	429.5	Q(PO), χ (HCCH), Q(CO), χ (CCCH), γ (CCC), Q(CC)
70	1191	307.4	1198	475.6	1162	200.5	Q(CO), β (CCH), Q(CC), γ (CCC)
71	1201	821.8	1200	476.7	1201	718.9	Q(CO), β (CCH), γ (CCC)
72	1243	80.6	1237	1.1	1233	21.6	Q(CO), β (CCH), Q(PO), Q(CC)

колебания бензольных колец. Конформационные изменения затрагивают нормальные колебания $\nu_{70}=1191$, $\nu_{71}=1201$ и $\nu_{72}=1243 \text{ см}^{-1}$. При переходе от конформера I к конформеру II частота колебания $\nu_{70}=1191 \text{ см}^{-1}$ увеличивается на 7 см^{-1} , а при переходе к конформеру III уменьшается на 29 см^{-1} . Интенсивность при этом изменяется не более, чем в 1.5 раза. Частота колебания $\nu_{71}=1201 \text{ см}^{-1}$ не изменяется, а интенсивность понижается в 1.7 и 1.1 раза. Колебание $\nu_{72}=1243 \text{ см}^{-1}$ убывает по частоте на 6, 10 см^{-1} при переходе к конформерам II, III, а по интенсивности снижается в 73.2 и 3.7 раза.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, указывает на спектральные различия конформеров I, II, III. В кристаллических модификациях преобладает конформер I. При переходе к состоянию «глассиал», стеклофаза и жидкость и с изменением температуры в образце реализуются все три конформера, которые могут переходить друг в друга. Этот процесс оказывает заметное влияние на формирование полос ИКС образца ТФФ.

Заключение

Анализ рассчитанных ИКС конформеров и фундаментальных колебаний измеренных спектров ТФФ позволяет сделать ряд выводов.

Группа атомов PO_3 локально влияет на силовые поля фенильных колец ТФФ, на что указывает характеристичность по частоте их фундаментальных колебаний в диапазоне $600\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$.

Установлены спектрально-структурные признаки ТФФ: полосы в областях $700\text{--}750$, $860\text{--}880$, $1180\text{--}1220 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям группы атомов $\text{P}(\text{OC})_3$. Их анализ показал, что конформеры I, II, III спектрально различимы. В гексагональной и моноклинной кристаллических модификациях реализуется конформер типа I, у которого отсутствует симметрия и длины связей P–O различаются.

Конформационные переходы влияют на формирование полос ИКС образца ТФФ. Измеренные ИКС спектры образца, находящегося в состоянии «глассиал», стеклофаза и жидкость, принадлежат смеси конформеров I, II, III и являются суперпозицией их спектров.

Список литературы

1. Hedoux A., Guinet Y., Derollez P., Hernandez O., Pacou L., Descamps M. Micro-structural investigations in the glacial state of triphenyl phosphite // J. Non-Cryst. Solids. 2006. Vol. 352, № 42–59. P. 4994–5000.
2. Johari G. R., Ferrari C. Calorimetric and Dielectric Investigations of the Phase Transformations and Glass Transition of Triphenyl Phosphite // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101, № 49. P. 10191–10197.
3. Dvinskich S., Benini G., Senker J., Vogel M., Wiedersich J., Kudlic K., Rosser E. J. Molecular Motion in the Two Amorphous Phases of Triphenyl Phosphite // Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, № 10. P. 1727–1737.
4. Wiedersich J., Kudlic K., Gottwald J., Benini G., Roggatz I., Rosser E. On Polyamorphism of Triphenyl Phosphite // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101, № 30. P. 5800–5803.



5. Senker J., Sehnert J., Correll S. Microscopic Description of the Polyamorphic Phases of Triphenyl Phosphite by Means of Multidimensional Solid-State NMR Spectroscopy // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127, № 1. P. 337–349.
6. Alba-Simionesco Ch., Tarjus G. Experimental evidence of mesoscopic order in the apparently amorphous glacial phase of the fragile glass former triphenylphosphite // Europhysics Letters. 2000. Vol. 52, № 3. P. 297–303.
7. Hedoux A., Guinet Y., Descamps M., Hernandez O., Derollez P., Dianoux A. J., Foulon M., Lefebvre J. A description of the frustration responsible for a polyamorphism situation in triphenyl phosphite // J. Non-Cryst. Solids. 2002. Vol. 307. P. 637–643.
8. Hedoux A., Denicourt T., Guinet Y., Carpentier L., Descamps M. Conversion of the glacial state into the crystal in triphenyl phosphite // Solid State Communications. 2002. Vol. 122, № 7–8. P. 373–378.
9. Hernandez O., Hédoux A., Lefebvre J., Guinet Y., Descamps M., Papoular R., Masson O. *Ab initio* structure determination of triphenyl phosphite by powder synchrotron X-ray diffraction // J. Appl. Cryst. 2002. Vol. 35. P. 212–219.
10. Kivelson D., Tarjus G. Apparent polyamorphism and frustration // J. Non-Cryst. Solids. 2002. Vol. 307–310. P. 630–636.
11. Senker J., Rossler E. Triphenyl phosphite : a candidate for liquid polyamorphism // Chem. Geol. 2001. Vol. 174, № 1–3. P. 143–156.
12. Tarjus G., Alba-Simionesco A., Grousson M., Viot P., Kivelson D. Locally preferred structure and frustration in glass-forming liquids : a clue to polyamorphism? // J. Phys. Cond. Matter. 2003. Vol. 15, № 11. P. S1077–S1084.
13. Senker J., Rossler E. Determination of the Local Disorder in the Polyamorphic Phases of Triphenyl Phosphite // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106, № 31. P. 7592–7595.
14. Mizukami M., Kobashi K., Hanaya M., Oguni M. J. Presence of Two Freezing-In Processes Concerning α -Glass Transition in the New Liquid Phase of Triphenyl Phosphite and Its Consistency with «Cluster Structure» and «Intra-cluster Rearrangement for α Process» Models // Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, № 20. P. 4078–4088.
15. Mei Q., Ghalsasi P., Benmore C. J., Yarger J. L. The Local Structure of Triphenyl Phosphite Studied Using Spallation Neutron and High-Energy X-ray Diffraction // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 20076–20082.
16. Hernandez O. J., Boucekkin A., Hedoux A. Density Functional Theory Study of Triphenyl Phosphite : Molecular Flexibility and Weak Intermolecular Hydrogen Bonding // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. P. 6952–6958.
17. Frisch J., Trucks G. W., Schlegel H. B. Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
18. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
19. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
20. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 325, № 4. P. 477–483.
21. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory : wavenumber-linear scaling method // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106, № 14. P. 3580–3586.
22. Березин К. В., Нечаев В. В., Кривохижина Т. В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94, № 3. С. 398–401.
23. Бабков Л. М., Королевич М. В., Моисейкина Е. А. Расчет структуры и ИК спектра молекулы метил- β -D-глюкопиранозида методом функционала плотности // Журн. прикл. спектроскопии. 2010. Т. 77, № 2. С. 179–187.
24. Бабков Л. М., Королевич М. В., Моисейкина Е. А. Водородная связь, ИК спектры и строение метил- β -D-глюкопиранозида // Журн. структурной химии. 2012. Т. 53, № 1. С. 28–35.
25. Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Моисейкина Е. А. ИК спектры циклогексанола и структурно-динамическая модель молекулы // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2012. Т. 12, вып. 1. С. 54–62.
26. Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Ивлиева И. В. ИК спектры салола и их интерпретация на основе молекулярного моделирования // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2015. Т. 15, вып. 4. С. 44–54.

Образец для цитирования:

Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Ивлиева И. В. ИК-спектры трифенилфосфита и их интерпретация на основе молекулярного моделирования // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 11–19. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-11-19.

IR Spectra of Triphenyl Phosphite and Their Interpretation by Molecular Modeling

L. M. Babkov¹, N. A. Davydova², I. V. Ivlieva³

¹Lev M. Babkov, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, babkov@sgu.ru

²Nadezhda A. Davydova, Institute of Physics, NAS of Ukraine, 46, Nauki Ave., Kiev, 03028, Ukraine, davydova@iop.kiev.ua

³Irina V. Ivlieva, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, babkov@sgu.ru

Background and Objectives: IR spectra of triphenyl phosphite (TPhPh) were measured in liquid (at 320 K), glassy and glacial phases and in hexagonal (metastable) and monoclinic (stable) crystal phases at 12 K. The observed differences in the spectra is a consequence of the implementation of the conformers of different types in the sample. To substantiate this hypothesis, structurally dynamic models of the three most probable conformers (I–III) were built. The conformers are different in angles of rotation of the phenyl rings around the C–O bonds. **Materials and Methods:** Molecular modeling performed by the density functional theory B3LYP / 6-31G (d) using GAUSSIAN 03 software package. **Results:** The energies, geometric parameters, force constants, dipole moments, frequencies and forms of normal vibrations and their intensi-



ties in the IR spectra for conformers I–III were calculated. The calculated geometric parameters lie within the limits allowed for structural chemistry. The measured and calculated IR spectra were analyzed and interpreted. The differences of the IR spectra are shown in the areas of deformation vibrations of the O–P–O (700–750 cm⁻¹), the stretching vibrations of P–O (840–890 cm⁻¹) and C–O (1180–1220 cm⁻¹). **Conclusion:** It was found that the experimental spectra of the glass phase, liquid phase and the state «glacial» are a superposition of the IR spectra conformers I–III. The conformer close to conformer I is created at hexagonal and monoclinic phases. A weak hydrogen bond is possible to be formed in the sample. **Keywords:** triphenyl phosphite, polymorphism, conformer, molecular modeling, DFT method, energy, geometrical structure, force constant, dipole moment, IR spectrum, frequency, intensity.

References

- Hedoux A., Guinet Y., Derollez P., Hernandez O., Pacou L., Descamps M. Micro-structural investigations in the glacial state of triphenyl phosphate. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, vol. 352, no. 42–59, pp. 4994–5000.
- Johari G. R., Ferrari C. Calorimetric and Dielectric Investigations of the Phase Transformations and Glass Transition of Triphenyl Phosphite. *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, no. 49, pp. 10191–10197.
- Dvinskich S., Benini G., Senker J., Vogel M., Wiedersich J., Kudlic K., Rosser E. J. Molecular Motion in the Two Amorphous Phases of Triphenyl Phosphite. *Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, no. 10, pp. 1727–1737.
- Wiedersich J., Kudlic K., Gottwald J., Benini G., Roggatz I., Rosser E. On Polyamorphism of Triphenyl Phosphite. *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, no. 30, pp. 5800–5803.
- Senker J., Sehnert J., Correll S. Microscopic Description of the Polyamorphic Phases of Triphenyl Phosphite by Means of Multidimensional Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, no. 1, pp. 337–349.
- Alba-Simionesco Ch., Tarjus G. Experimental evidence of mesoscopic order in the apparently amorphous glacial phase of the fragile glass former triphenylphosphite. *Europhysics Letters*, 2000, vol. 52, no. 3, pp. 297–303.
- Hedoux A., Guinet Y., Descamps M., Hernandez O., Derollez P., Dianoux A. J., Foulon M., Lefebvre J. A description of the frustration responsible for a polyamorphism situation in triphenyl phosphate. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, vol. 307, pp. 637–643.
- Hedoux A., Denicourt T., Guinet Y., Carpentier L., Descamps M. Conversion of the glacial state into the crystal in triphenyl phosphate. *Solid State Communications*, 2002, vol. 122, no. 7–8, pp. 373–378.
- Hernandez O., Hédoux A., Lefebvre J., Guinet Y., Descamps M., Papoular R., Masson O. Ab initio structure determination of triphenyl phosphite by powder synchrotron X-ray diffraction. *J. Appl. Cryst.*, 2002, vol. 35, pp. 212–219.
- Kivelson D., Tarjus G. Apparent polyamorphism and frustration. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, vol. 307–310, pp. 630–636.
- Senker J., Rosser E. Triphenyl phosphite: a candidate for liquid polyamorphism. *Chem. Geol.*, 2001, vol. 174, no. 1–3, pp. 143–156.
- Tarjus G., Alba-Simionesco A., Grousson M., Viot P., Kivelson D. Locally preferred structure and frustration in glass-forming liquids: a clue to polyamorphism. *J. Phys. Cond. Matter.*, 2003, vol. 15, no. 11, pp. S1077–S1084.
- Senker J., Rosser E. Determination of the Local Disorder in the Polyamorphic Phases of Triphenyl Phosphite. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, no. 31, pp. 7592–7595.
- Mizukami M., Kobashi K., Hanaya M., Oguni M. J. Presence of Two Freezing-In Processes Concerning α -Glass Transition in the New Liquid Phase of Triphenyl Phosphite and Its Consistency with «Cluster Structure» and «Intracluster Rearrangement for α Process» Models. *Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, no. 20, pp. 4078–4088.
- Mei Q., Ghalsasi P., Benmore C. J., Yarger J. L. The Local Structure of Triphenyl Phosphite Studied Using Spallation Neutron and High-Energy X-ray Diffraction. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, pp. 20076–20082.
- Hernandez O. J., Boucekkine A., Hedoux A. Density Functional Theory Study of Triphenyl Phosphite: Molecular Flexibility and Weak Intermolecular Hydrogen Bonding. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, pp. 6952–6958.
- Frisch J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *Gaussian 03, Revision B.03*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
- Kohn W. The electronic structure of matter: wave functions and density functionals. *Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 336–348 (in Russian).
- Pople J. Quantum chemical models. *Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 349–356 (in Russian).
- Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 325, no. 4, pp. 477–483.
- Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. A 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.
- Berezin K. V., Nechaev V. V., Krivokhizina T. V. Application of a Method of Linear Scaling of Frequencies in Calculations of the Normal Vibrations of Polyatomic Molecules. *Optics and Spectroscopy*, 2003, vol. 94, no. 3, pp. 357–360 (in Russian).
- Babkov L. M., Korolevich M. V., Moiseikina E. A. Calculation of the structure and IR spectrum of methyl- β -D-glucopyranoside by density functional theory. *J. Appl. Spectr.*, 2010, vol. 77, no. 2, pp. 166–173 (in Russian).
- Babkov L. M., Korolevich M. V., Moiseikina E. A. Hydrogen bonding, IR spectrum, and the structure of methyl- β -D-glucopyranoside. *J. Structural Chemistry*, 2012, vol. 53, no. 1, pp. 55–62 (in Russian).
- Babkov L. M., Davydova N. A., Moiseikina E. A. IR spectra of cyclohexanol, structural-dynamic models of molecule. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2012, vol. 12, iss. 1, pp. 54–62 (in Russian).
- Babkov L. M., Davydova N. A., Ivlieva I. V. IR spectra of salol and their interpretation by molecular modeling. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2015, vol. 15, iss. 4, pp. 44–54 (in Russian).

Cite this article as:

Babkov L. M., Davydova N. A., Ivlieva I. V. IR Spectra of Triphenyl Phosphite and Their Interpretation by Molecular Modeling. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 11–19 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-11-19.