



- дифракции плоской волны на проводящей пластине // Изв. Саратов. ун-та. Новая сер. 2009. Сер. Физика. Т. 9, вып. 2. С. 65–89.
61. Давидович М. В. О законах сохранения энергии и импульса электромагнитного поля в среде и при дифракции на проводящей пластине // УФН. 2010. Т. 180, № 6. С. 623–638.
62. Давидович М. В. О плотности электромагнитной энергии и ее скорости в среде с дисперсией, обусловленной проводимостью // ЖТФ. 2010. Т. 80, вып. 5. С. 40–44.
63. Петров Б. М. Прикладная электродинамика вращающихся тел. М. : Горячая линия – Телеком, 2009. 288 с.
64. Graglia R. D., Uslenghi P. L. E., Zich R. E. Dispersion relations for bianisotropic materials and its symmetry properties // IEEE Trans. 1991. Vol. AP-39, № 1. P. 83–90.
65. Виноградов А. П. К вопросу о форме материальных уравнений электродинамики // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 363–370.
66. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М. : Изд-во Иностран. лит., 1956. 492 с.
67. Веселаго В. Г. Перенос энергии, импульса и массы при распространении электромагнитной волны в среде с отрицательным преломлением // УФН. 2009. Т. 179, № 5. С. 689–694.
68. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. М. : Наука, 1973. 504 с.
69. Мёллер К. Теория относительности. М. : Атомиздат, 1975. 400 с.
70. Давидович М. В. Законы сохранения и плотности энергии-импульса электромагнитного поля. Saarbruken, Germany. : Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH, 2012. 140 с.

УДК 539.194; 539.196.3

## ИК СПЕКТРЫ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ

Л. М. Бабков, Н. А. Давыдова\*, Е. А. Моисейкина

Саратовский государственный университет

E-mail: babkov@sgu.ru

\*Институт физики НАН Украины, Киев

E-mail: davydova@iop.kiev.ua



В диапазоне  $600\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  в широком интервале температур, в различных фазовых состояниях (пластическая фаза I, кристаллические фазы II и III) измерены ИК спектры циклогексанола. Методом теории функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31G(d) построены структурно-динамические модели конформеров молекулы циклогексанола, различающихся ориентацией гидроксильной группы относительно углеродного кольца, и молекулы циклогексана: рассчитаны энергии, структуры, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивностей в ИК их спектрах. Установлены спектрально-структурные признаки конформеров. На основе сравнения теоретических и измеренных спектров дана их предварительная интерпретация с учетом многокомпонентности конформационного состава образца.

**Ключевые слова:** циклогексанол, молекула, конформер, молекулярное моделирование, метод функционала плотности, структура, электрооптические параметры, механические параметры, нормальные колебания, ИК спектр, частота, интенсивность.

### IR Spectra of Cyclohexanol, Structural-Dynamic Models of Molecule

L. M. Babkov, N. A. Davydova, E. A. Moisejkina

In wide temperature range IR spectra of cyclohexanol in different phase state (plastic phase, crystal phases II, III) have been measured in range  $600\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ . Using density functional method B3LYP/6-31G

structural – dynamic models of conformers of cyclohexanol molecule, which differs from each other by orientation of hydroxyl group relatively carbonic ring and cyclohexan, have been constructed. The energy, structure, dipole moments, polarizabilities and the frequencies of the normal modes in harmonic approximation and IR intensities have been calculated. Characteristic OH-group vibrations frequencies allowed to identify defined conformers realized in a sample have been determined. Interpretation of the measured spectra has been performed on the basis of the correspondence between theoretical and measured spectra. Conclusion about probable conformational structure has been performed.

**Key words:** cyclohexanol, molecule, conformer, molecular modeling, density functional method, structure, electro-optical parameters, mechanical parameters, normal modes, IR spectrum, frequencies, intensity.

### Введение

Одной из фундаментальных задач квантовой физики молекулярных систем и физической химии является изучение пространственной структуры соединений, и установление ее взаимосвязи с их химическими и физическими свойствами. Это актуальная задача в приложении к соединениям, представляющим интерес для их практического использования и для фундаментальной науки.



Циклогексанол ( $C_6H_{11}OH$ ) принадлежит к числу таких соединений. Он давно является объектом всесторонних научных исследований [1–9]. Его используют в пищевой промышленности при производстве пищевых добавок, в химической – в качестве растворителя масел, восков, полимеров, красителей, матирующего средства для химических волокон, в фармацевтической – в качестве интермедиата в производстве лекарственных препаратов; в производстве пестицидов, пластификаторов, циклогексиламина; он – стабилизатор эмульсий, смазочных масел, кремов, противовспениватель, гомогенизирующее средство, например, в дезинфицирующих препаратах и т. д.

Циклогексанол обладает полиморфизмом [3, 4, 8]: он образует несколько стабильных при определенных внешних условиях кристаллических структур с различным конформационным составом молекул. Молекула циклогексанола обладает конформационной мобильностью [5–8] и реализуется в виде четырех конформеров, различающихся ориентацией гидроксильной группы [8]. Полиморфизм циклогексанола в значительной степени обусловлен влиянием водородной связи [7, 8]. Перечисленные свойства циклогексанола стимулируют интерес к нему со стороны фундаментальной науки, одной из основных проблем которой является установление связи спектр – структура – свойства с учетом влияния на неё внутри- и межмолекулярных взаимодействий и их особенностей и конформационных переходов. С решением этой проблем в известной степени связаны работы [2, 8, 9]. Её решение в последнее время не обходится без построения структурно-динамических моделей молекулярных систем на основе методов квантовой теории. Это важная и неотъемлемая теоретическая часть исследования, результаты которого позволяют полнее интерпретировать эксперимент и оценить возможности используемых теоретических методов. В этой связи комплексное изучение структуры циклогексанола в различных фазовых состояниях, фазовых переходов между ними, их проявления в колебательных спектрах представляется востребованной и благодарной задачей.

Методом нейтронографии и рентгеноструктурного анализа (РСА) [8] установлено существование нескольких полиморфных модификаций циклогексанола, структуры которых в значительной степени определяются водородной связью и конформацией его молекулы. Конформации молекулы различаются ориентацией гидроксильной группы. В работе [9] проведено моделирование структуры

и спектров двух конформеров циклогексанола и циклогексана для установления колебаний, спектроскопические параметры которых являются спектрально-структурными признаками замещения атома водорода на гидроксильную группу.

Цель проводимых авторами настоящей статьи исследований состоит в теоретическом обосновании экспериментальных данных по структуре циклогексанола [8], ее особенностей и проявления их в колебательных спектрах, полная интерпретация спектров с учетом этих особенностей и свойств на основе методов квантовой теории. Поставленная цель предполагает проведение детального исследования колебательных спектров циклогексанола, основные этапы которого связаны с их измерениями при различных температурах и в разных фазовых состояниях, с моделированием структуры и спектров конформеров и их Н-комплексов и интерпретацию измеренных спектров на основе результатов моделирования.

В предлагаемой статье обсуждаются результаты моделирования структуры и ИК спектров конформеров изолированной молекулы циклогексанола. Это – необходимый этап исследований связанный с конформационным анализом молекулы, с теоретическим обоснованием структуры ее конформеров, с их спектроскопической идентификацией. На основе сравнения результатов измерений и моделирования следует установить спектрально структурные признаки конформеров и провести их анализ. Результаты проведенного анализа позволят сделать предварительные выводы о конформационном составе образца в различных фазовых состояниях и дать предварительную интерпретацию ИК спектров циклогексанола.

### Эксперимент и моделирование

ИК спектры циклогексанола при разных температурах, в пластической (I), и кристаллических (II, III) фазах, измерены на Фурье-спектрометре IFS-88 фирмы Bruker.

Измеренные ИК спектры полиморфных модификаций отличаются друг от друга. Причина этого заключена в различии упаковок, на формирование которых существенно влияет водородная связь, и конформационных составов образца. Это положение определило направленность моделирования структуры и колебательных спектров циклогексанола.

Моделирование проведено на основе современного квантово-механического метода теории функционала плотности (ТФП), реализованного в комплексе программ GAUSSIAN'03 для Windows, с использованием функционала B3LYP в базе



6-31G(d) [10–12]. Построены модели конформеров молекулы циклогексанола, различающихся ориентацией гидроксильной группы, и молекулы циклогексана. Минимизированы их энергии, рассчитаны геометрические параметры, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и их интенсивности в ИК спектрах.

### Обсуждение результатов

Строение конформеров циклогексанола, полученное оптимизацией их геометрий, представлено на рис.1. Рассчитанные значения энергии, дипольных моментов ( $\mu_0$ ), их проекций на оси координат ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ ) и геометрические параметры конформеров молекулы циклогексанола приведены в табл. 1.

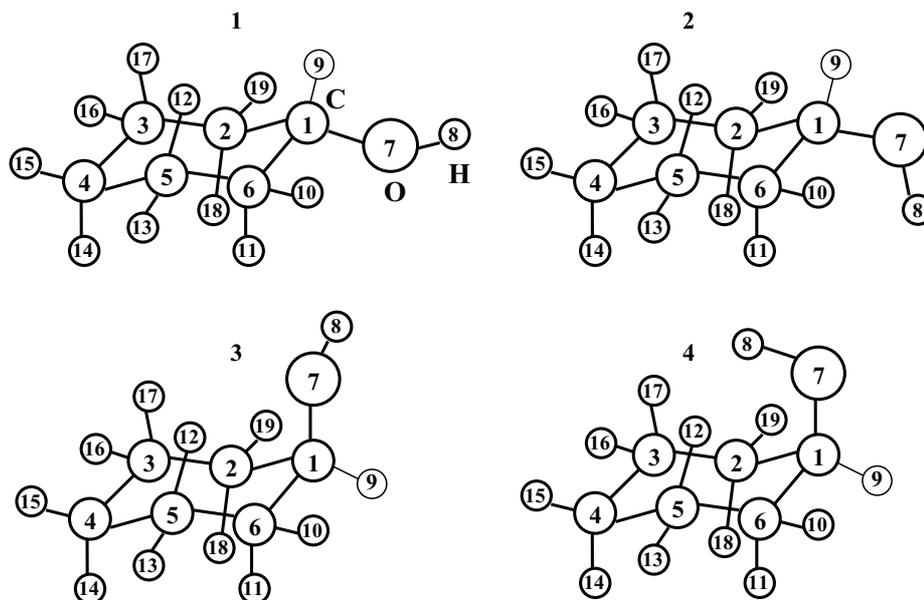


Рис.1. Строение конформеров молекулы циклогексанола

Таблица 1

Рассчитанные параметры конформеров молекулы циклогексанола

Энергия, Hartree		№ конформера			
		1	2	3	4
		-311.090870	-311.091238	-311.090331	-311.088713
Дипольный момент, D	$\mu_0$	1.71	1.91	1.59	1.85
	$\mu_x$	0.72	1.38	0.18	1.77
	$\mu_y$	1.19	0.001	1.16	0.001
	$\mu_z$	1.00	1.31	1.07	0.55
Длины связей, Å	O <sub>7</sub> -H <sub>8</sub>	0.97	0.97	0.97	0.97
	C <sub>1</sub> -O <sub>7</sub>	1.43	1.43	1.43	1.43
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.53	1.53	1.54	1.54
	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.53	1.53	1.53	1.54
Углы, °	C <sub>1</sub> -O <sub>7</sub> -H <sub>8</sub>	108	107	108	108
	H <sub>9</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>7</sub>	110	104	109	104
	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>7</sub>	112	112	111	112
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	112	112	112	112
	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	111	111	111	111
Двугранные углы, °	H <sub>8</sub> -O <sub>7</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>9</sub>	64	180	66	180
	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	55	55	54	55



Молекула не обладает симметрией, неплюское циклогексановое кольцо имеет конформацию «кресло». Его геометрия в конформерах практически одинакова. Конформеры различаются положением гидроксильной группы OH относительно углеродного остова молекулы (экваториальное, для конформеров 1, 2, или

аксиальное, для конформеров 3, 4) и величиной двугранного угла  $H_8-O_7-C_1-H_9$ , который приблизительно равен  $60^\circ$  для конформеров 1, 3 и  $180^\circ$  – для конформеров 2, 4.

Интерпретация ИК спектров конформеров по коэффициентам форм нормальных колебаний и их интенсивностям дана в табл. 2.

Таблица 2

Рассчитанные частоты фундаментальных колебаний ИК спектров циклогексана и конформеров циклогексанола

№	Циклогексан $\nu, \text{см}^{-1}$	Циклогексанол, $\nu, \text{см}^{-1}$				Циклогексанол Формы
		1	2	3	4	
1	224	161	163	161	159	$\chi(C_5C_6C_1O_7), \chi(O_7C_1C_2C_3), \chi(H_{18}C_2C_1O_7), \chi(C_3C_2C_1H_9), \chi(H_9C_1C_6C_5), \chi(O_7C_1C_6H_{11})$
2	229	230	229	208	216	$\chi(C_1C_2C_3H_{17}), \chi(H_{12}C_5C_6C_1), \chi(C_4C_3C_2C_1), \chi(H_{11}C_6C_5H_{12}), \chi(H_{17}C_3C_2H_{18}), \chi(C_1C_6C_5C_4)$
3		299	297	299	263	$\chi(C_2C_1O_7H_8), \chi(C_6C_1O_7H_8), \chi(H_9C_1O_7H_8)$
4	374	334	333	310	310	$\chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{14}C_4C_5H_{12}), \chi(H_{17}C_3C_4C_5), \chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$
5		344	363	387	395	$\chi(C_2C_1O_7H_8), \chi(C_6C_1O_7H_8), \chi(H_9C_1O_7H_8), \chi(H_{19}C_2C_1O_7), \chi(O_7C_1C_6H_{10})$
6	429	406	405			$\chi(H_{19}C_2C_3H_{16}), \chi(H_{10}C_6C_5H_{13}), \chi(H_{10}C_6C_5H_{12})$
				396	396	$\chi(H_{19}C_2C_3H_{17}), \chi(H_{17}C_3C_2H_{18}), \chi(H_{16}C_3C_2H_{18})$
7	431	456	454	494	492	$\chi(H_{16}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{15}C_4C_5H_{13}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{13}C_5C_4H_{14}), \chi(H_{16}C_3C_4C_5)$
8	521	476	469	484	487	$\chi(H_{10}C_6C_1C_2), \chi(C_6C_1C_2H_{19}), \chi(C_6C_1C_2H_{18}), \chi(C_2C_1C_6H_{11})$
9	788	558	557			$\chi(C_2C_3C_4H_{15}), \chi(C_6C_5C_4H_{15}), \chi(C_1C_6C_5H_{13}), \chi(C_1C_2C_3H_{16})$
				671	657	$\chi(H_{16}C_3C_4C_5), \chi(H_{17}C_3C_4C_5), \chi(C_2C_1O_7H_8), \chi(H_{19}C_2C_1O_7)$
10	788				770	$Q(C_2C_1), Q(C_1C_6), Q(C_3C_2), Q(C_6C_5), \chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$
				778		$\chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$
		787	783			$\chi(H_{17}C_3C_2H_{18}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{12}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{13}), \chi(H_{16}C_3C_2H_{18})$
11	797	790	788	786	770	$\chi(H_{12}C_5C_4H_{14}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_1C_2C_3H_{16}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{14})$
12	857 859	842	840			$Q(C_3C_4), Q(C_4C_5), \chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{14}C_4C_5H_{12})$
				835	832	$Q(C_3C_4), Q(C_4C_5), \chi(H_{17}C_3C_2H_{18}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{12})$
				859	857	$Q(C_3C_2), Q(C_6C_5), \chi(H_9C_1O_7H_8), Q(C_3C_4), Q(C_5C_4)$
13	912	887	885	868	860	$\chi(H_{15}C_4C_5H_{12}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{15}C_4C_5H_{13}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{15})$
14	914	890	891	938	932	$\chi(H_{11}C_6C_5H_{12}), \chi(H_{18}C_2C_3H_{17}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{13}), \chi(H_{17}C_3C_2H_{19}), \chi(H_{10}C_6C_5H_{12}), \chi(H_{16}C_3C_2H_{18})$
15		928	924			$\chi(H_{19}C_2C_3H_{16}), \chi(H_{10}C_6C_5H_{13}), \chi(H_{17}C_3C_2H_{19}), \chi(H_{10}C_6C_5H_{12})$
16		975	977			$Q(C_1O_7), \chi(H_{18}C_2C_1H_9), \chi(H_{11}C_6C_1H_9), \chi(H_{17}C_3C_4C_5)$
				977	976	$Q(C_1O_7), \chi(H_{13}C_5C_4H_{15}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{14})$
17	1027	1024	1021			$Q(C_3C_2), Q(C_6C_5), \beta(C_2C_3H_{16}), \beta(C_6C_5H_{13}), \chi(H_{16}C_3C_4C_5)$
				1020	1018	$\chi(H_{18}C_2C_1C_6), \chi(H_{17}C_3C_4C_5), \chi(H_{18}C_2C_1H_9), \chi(H_{16}C_3C_2C_1)$



№	Циклогексан v, см <sup>-1</sup>	Циклогексанол, v, см <sup>-1</sup>				Циклогексанол Формы
		1	2	3	4	
18	1027				1027	$\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$ , $\text{Q}(\text{C}_3\text{C}_4)$ , $\text{Q}(\text{C}_5\text{C}_4)$ , $\text{Q}(\text{C}_2\text{C}_1)$ , $\text{Q}(\text{C}_1\text{C}_6)$ , $\beta(\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$
					1029	$\chi(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{11})$ , $\chi(\text{H}_{12}\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_3)$ , $\beta(\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{11})$ , $\chi(\text{C}_1\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13})$
		1043				$\text{Q}(\text{C}_1\text{C}_2)$ , $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13})$ , $\text{Q}(\text{C}_6\text{C}_1)$ , $\beta(\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_{16})$ , $\beta(\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$ , $\chi(\text{C}_1\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13})$
			1054			$\beta(\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_{16})$ , $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13})$ , $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$ , $\beta(\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $\text{Q}(\text{C}_3\text{C}_4)$
19	1034			1035	1030	$\text{Q}(\text{C}_3\text{C}_2)$ , $\text{Q}(\text{C}_6\text{C}_5)$ , $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{19})$ , $\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_{13})$ , $\text{Q}(\text{C}_1\text{C}_7)$ , $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$
		1073	1077			$\beta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{17})$ , $\beta(\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18})$ , $\beta(\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{18})$ , $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$
20	1067	1082	1089	1073	1071	$\text{Q}(\text{C}_3\text{C}_4)$ , $\text{Q}(\text{C}_5\text{C}_4)$ , $\text{Q}(\text{C}_3\text{C}_2)$ , $\text{Q}(\text{C}_6\text{C}_5)$ , $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{18})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{15})$
21	1090*	1094	1074			$\text{Q}(\text{C}_1\text{O}_7)$ , $\beta(\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$ , $\chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_6)$ , $\chi(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{11})$ , $\chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{19})$
				1121	1126	$\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $\beta(\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$ , $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $\chi(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9)$ , $\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13})$
22	1123	1149	1135	1158	1133	$\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$
23	1177	1175	1198	1131	1152	$\chi(\text{H}_{15}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13})$ , $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\chi(\text{H}_{15}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{12})$ , $\beta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16})$ , $\beta(\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13})$
24	1280	1248	1226	1242	1228	$\beta(\text{C}_1\text{C}_7\text{H}_8)$ , $\chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$ , $\chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9)$ , $\chi(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9)$
25	1281	1272	1272	1294	1283	$\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13})$ , $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13})$ , $\beta(\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_{16})$
26	1258	1279	1280	1282	1282	$\beta(\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $\beta(\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\beta(\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\beta(\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{19})$
27	1286	1292	1310	1266	1295	$\beta(\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$ , $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{18})$ , $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{10})$
28	1344	1335	1328	1352	1337	$\beta(\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{10})$ , $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{10})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_{10})$ , $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$
29	1374	1346			1350	$\chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9)$ , $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{18})$ , $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18})$ , $\beta(\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18})$ , $\beta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16})$
			1385	1390		$\beta(\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{10})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_{10})$ , $\beta(\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{11})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_{11})$ , $\chi(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{11})$
30	1379	1363	1363	1350	1385	$\chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\beta(\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\chi(\text{H}_{15}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{12})$ , $\chi(\text{H}_{15}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{12})$
31	1379	1377	1374	1380	1373	$\beta(\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $\beta(\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $\chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $\chi(\text{H}_{12}\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{14})$
32	1383	1380	1375	1377	1381	$\beta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16})$ , $\beta(\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13})$ , $\beta(\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_{16})$ , $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13})$
33	1384	1397	1381	1399	1385	$\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$ , $\beta(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9)$ , $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$ , $\beta(\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$
34	1489	1436	1425	1427	1423	$\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$ , $\chi(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$ , $\beta(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9)$ , $\beta(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7)$ , $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$
35	1489	1490	1488	1482	1481	$\alpha(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_{10})$ , $\alpha(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12})$ , $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18})$ , $\chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13})$
36	1496	1494	1493	1491	1487	$\alpha(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\alpha(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $\chi(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13})$
37	1496	1496	1495	1494	1501	$\alpha(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{H}_{16})$ , $\alpha(\text{H}_{13}\text{C}_5\text{H}_{12})$ , $\chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{17})$ , $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$
38	1499	1501	1500	1499	1503	$\alpha(\text{H}_{12}\text{C}_5\text{H}_{13})$ , $\alpha(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{H}_{16})$ , $\chi(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{17})$
39	1516	1517	1515	1513	1517	$\alpha(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $\alpha(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{H}_{18})$ , $\alpha(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_{10})$ , $\alpha(\text{H}_{13}\text{C}_5\text{H}_{12})$ , $\alpha(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{H}_{16})$
40	2865	2804	2897	2829	2884	$q(\text{C}_1\text{H}_9)$
41	2866	2869	2850	2886	2879	$q(\text{C}_6\text{H}_{10})$ , $q(\text{C}_6\text{H}_{11})$
42	2868	2872	2870	2864	2860	$q(\text{C}_3\text{H}_{17})$ , $q(\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $q(\text{C}_5\text{H}_{12})$
43	2871	2874	2875	2892	2862	$q(\text{C}_5\text{H}_{12})$ , $q(\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $q(\text{C}_3\text{H}_{17})$
44	2871	2878	2879	2896	2875	$q(\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $q(\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $q(\text{C}_5\text{H}_{12})$ , $q(\text{C}_3\text{H}_{17})$
45	2875	2889	2930	2868	2934	$q(\text{C}_2\text{H}_{18})$ , $q(\text{C}_2\text{H}_{19})$
46	2913	2910	2856	2929	2920	$q(\text{C}_6\text{H}_{11})$ , $q(\text{C}_6\text{H}_{10})$ , $q(\text{C}_5\text{H}_{13})$
47	2913	2919	2919	2917	2919	$q(\text{C}_4\text{H}_{15})$ , $q(\text{C}_4\text{H}_{14})$ , $q(\text{C}_5\text{H}_{13})$
48	2916	2922	2920	2932	2920	$q(\text{C}_3\text{H}_{16})$ , $q(\text{C}_5\text{H}_{13})$
49	2916	2927	2925	2941	2925	$q(\text{C}_5\text{H}_{13})$ , $q(\text{C}_3\text{H}_{16})$ , $q(\text{C}_4\text{H}_{14})$
50	2916	2936	2935	2902	2936	$q(\text{C}_2\text{H}_{19})$ , $q(\text{C}_2\text{H}_{18})$
51		3548	3536	3553	3561	$q(\text{O}_7\text{H}_8)$

\*Данной частоте в спектре циклогексана соответствуют колебания Q(CC),  $\chi$  (HCCH). № – номер колебания.



В области  $800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , в которой проявляются валентные и деформационные колебания циклогексанового кольца и связей С–О, теоретические спектры сдвинуты относительно экспериментальных в высокочастотную сторону на 1,5%. В области валентных колебаний связей С–Н и О–Н ( $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ ) сдвиг составляет 5% и обусловлен в основном ограниченностью гармонического приближения и в меньшей степени выбранными квантово-механическим методом и базисом. Этот сдвиг устранен масштабированием частот. Однако для валентного колебания связи О–Н проведенного масштабирования недостаточно: центр тяжести полосы этого колебания в измеренных спектрах остается сдвинутым по отношению к рассчитанной полосе приблизительно на  $300\text{ см}^{-1}$  в длинноволновую сторону. Причиной этого расхождения является ограниченность модели изолированной молекулы.

На рис. 2 приведены теоретические спектры циклогексана и конформеров циклогексанола. Замена атома водорода в молекуле циклогексана на гидроксильную группу приводит к сдвигу ( $\Delta\nu$ ) частот  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{13}$  (область  $600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ), соответствующих валентным колебаниям  $Q(C_3C_4)$ ,  $Q(C_4C_5)$

и неплоским деформационным колебаниям кольца, в сторону низких частот. Для конформера 1  $\Delta\nu_{12} = 15\text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{13} = 25\text{ см}^{-1}$ ; для конформера 2  $\Delta\nu_{12} = 17\text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{13} = 27\text{ см}^{-1}$ ; для конформера 3  $\Delta\nu_{12} = 0\text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{13} = 44\text{ см}^{-1}$ ; для конформера 4  $\Delta\nu_{12} = 2\text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{13} = 52\text{ см}^{-1}$ . При переходе от циклогексана к циклогексанолу наблюдается увеличение интенсивностей колебаний  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$ , соответствующих валентным и неплоским деформационным колебаниям кольца. В спектрах конформеров циклогексанола появляется дополнительный интенсивный пик на частоте  $\nu_{16}$ , соответствующий колебаниям  $Q(C_1O_7)$ ,  $\chi(H_{18}C_2C_1H_9)$ ,  $\chi(H_{13}C_5C_4H_{15})$ . Частота  $\nu_9$  колебаний  $\chi(C_2C_3C_4H_{15})$ ,  $\chi(H_{16}C_3C_4C_5)$ ,  $\chi(H_{17}C_3C_4C_5)$ ,  $\chi(C_6C_5C_4H_{15})$  в конформерах 3, 4 и конформерах 1, 2 отличается на величину порядка  $100\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность колебания  $\nu_{16}$  ( $Q(C_1O_7)$ ) в ИК спектрах конформеров 3, 4 выше, чем в ИК спектрах конформеров 1, 2. Колебания  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{15}$  для конформеров различаются формами деформационных колебаний углеродных атомов кольца. Колебания  $\nu_9$ ,  $\nu_{16}$ ,  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{15}$  являются характерными спектральными признаками для определения положения гидроксильной группы относительно углеродного кольца молекулы.

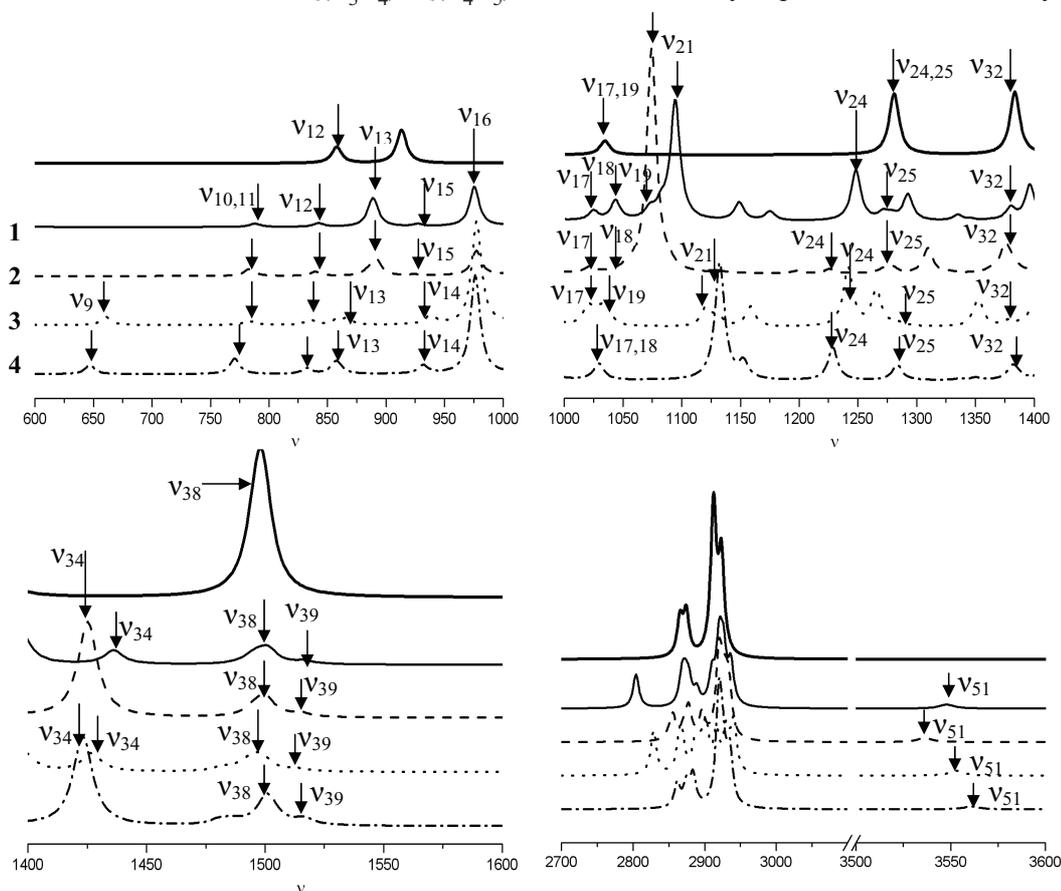


Рис. 2. Теоретические спектры молекулы циклогексана и конформеров циклогексанола (1–4)



В области  $1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  частоты колебаний  $\nu_{17}$ ,  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{19}$  в ИК спектре циклогексана близки, а для конформеров существенно различны. При этом вид спектрального контура в этой области частот различен для конформеров 1, 3 и 2, 4. Установленный факт позволяет определить колебания  $\nu_{17}$ ,  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{19}$  как спектрально-структурные признаки конформеров, различающихся двугранными углами  $\text{H}_8\text{-O}_7\text{-C}_1\text{-H}_9$ . Влияние ОН-группы сводится к появлению интенсивного пика, соответствующего плоскому деформационному колебанию  $\beta(\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$ , с частотой  $\nu_{21}$ , которого нет в спектре циклогексана. Частоты  $\nu_{24}$ ,  $\nu_{25}$ , близкие в спектре циклогексана, расталкиваются в спектрах конформеров циклогексанола.

В области  $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  частота  $\nu_{38}$  плоских деформационных колебаний  $\beta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16})$ ,  $\beta(\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13})$ ,  $\beta(\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_{16})$ ,  $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13})$  практически не смещается в спектрах различных конформеров. Спектрально-структурным признаком идентификации конформеров по величине двугранного угла  $\text{H}_8\text{-O}_7\text{-C}_1\text{-H}_9$  может считаться неплоское колебание  $\nu_{34}$ , делокализованное по координатам  $\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$ ,  $\chi(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$ ,  $\beta(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9)$ ,  $\beta(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7)$ ,  $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$ . В спектрах конформеров 2, 4 колебание  $\nu_{34}$  смещено в сторону низких частот по сравнению с конформерами 1, 3 не больше чем на  $10\text{ см}^{-1}$  и более интенсивно.

Наличие гидроксильной группы влияет на колебания  $\nu(\text{CH})$  в области  $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ . Наиболее чувствительными оказываются колебания ближайших к ней фрагментов циклогексанового кольца. Рассмотрим в качестве примера валентное колебание  $\nu(\text{C}_1\text{H}_9)$  с частотой  $\nu_{40}$ . Разброс частот этого колебания для различных конформеров составляет  $90\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания  $\nu(\text{C}_4\text{H}_{14})$ ,  $\nu(\text{C}_4\text{H}_{15})$ ,  $\nu(\text{C}_3\text{H}_{17})$ ,  $\nu(\text{C}_3\text{H}_{16})$ ,  $\nu(\text{C}_5\text{H}_{13})$ ,  $\nu(\text{C}_5\text{H}_{12})$  удаленных фрагментов чувствуют влияние ОН-группы в меньшей степени: разброс по частотам  $\nu_{44}$ ,  $\nu_{47}$  находится в пределах от 2 до  $20\text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_{42} \leq 12\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{49} \leq 16\text{ см}^{-1}$ .

На рис. 3 представлены теоретические спектры конформеров и экспериментальные спектры циклогексанола в различных фазовых состояниях: пластичная фаза I, кристаллические фазы II, III.

Из анализа спектров в области  $600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  можно сделать предположение о реализации в кристаллических фазах II и III конформеров 1, 2, так как лучшее согласие частот  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{14}$  с экспериментальными частотами  $846$  и  $894\text{ см}^{-1}$  получено для них. В спектре фазы II имеет характерный пик на частоте  $767\text{ см}^{-1}$ , которого не наблюдается в

спектре фазы III, и два спектрально различимых пика с максимумами  $685$  и  $705\text{ см}^{-1}$ , которые объединены в общий контур с центром тяжести полосы на частоте  $694\text{ см}^{-1}$  в спектре фазы III.

В области  $1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  полоса с частотой  $\nu_{22}$  конформера 4 не ложится на измеренные полосы кристаллических фаз. Колебание  $\nu_{21}$  конформера 1 соответствует полосе с максимумом  $1092\text{ см}^{-1}$  в экспериментальном спектре кристаллической фазы II. Колебания  $\nu_{21}$  конформера 2 и  $\nu_{22}$ ,  $\nu_{23}$  конформера 1 близки к экспериментальным полосам с пиками  $1080$ ,  $1148$  и  $1175\text{ см}^{-1}$  в спектрах фаз II, III и могут им соответствовать.

Анализ спектров в области  $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  позволил выделить в экспериментальном спектре характерный для фазы II пик на частоте  $1517\text{ см}^{-1}$  ножничного колебания  $\alpha(\text{HCH})$ . Экспериментальный спектр в этой области имеет более сложную структуру по сравнению с теоретическими спектрами конформеров.

В результате анализа ИК спектров конформеров циклогексанола в области  $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  установлено, что наилучшее согласие с экспериментальными спектрами кристаллических фаз II, III по частотам и интенсивностям валентных колебаний  $\nu(\text{CH})$   $\nu_{40}\text{--}\nu_{43}$  достигнуто для конформера 1. Экспериментальный спектр пластической фазы имеет более сглаженный контур, что позволяет предположить существование в данной фазе конформеров различного строения.

Анализ высокочастотной области ИК спектров, где проявляются валентные колебания связей О–Н показал, что результаты моделирования циклогексанола в приближении изолированной молекулы не могут адекватно описать эту область. Рассчитанные частоты  $\nu_{51}$  валентных колебаний связей О–Н конформеров находятся в интервале  $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , а центр тяжести полосы измеренного спектра соответствует  $3200\text{ см}^{-1}$ , т.е. сдвиг частотных положений полос составляет свыше  $300\text{ см}^{-1}$ . Этот сдвиг является одним из главных признаков образования в образце водородных связей. Аномально большие интенсивность, ширина и сложная форма соответствующей полосы в измеренном спектре – еще один признак образования в образце комплексов с водородной связью. Для теоретического описания спектра в данной области необходим выход за рамки модели изолированной молекулы. Этот выход определяет следующий этап исследований структуры и спектров циклогексанола, анализ результатов которого выходит за рамки данной статьи.

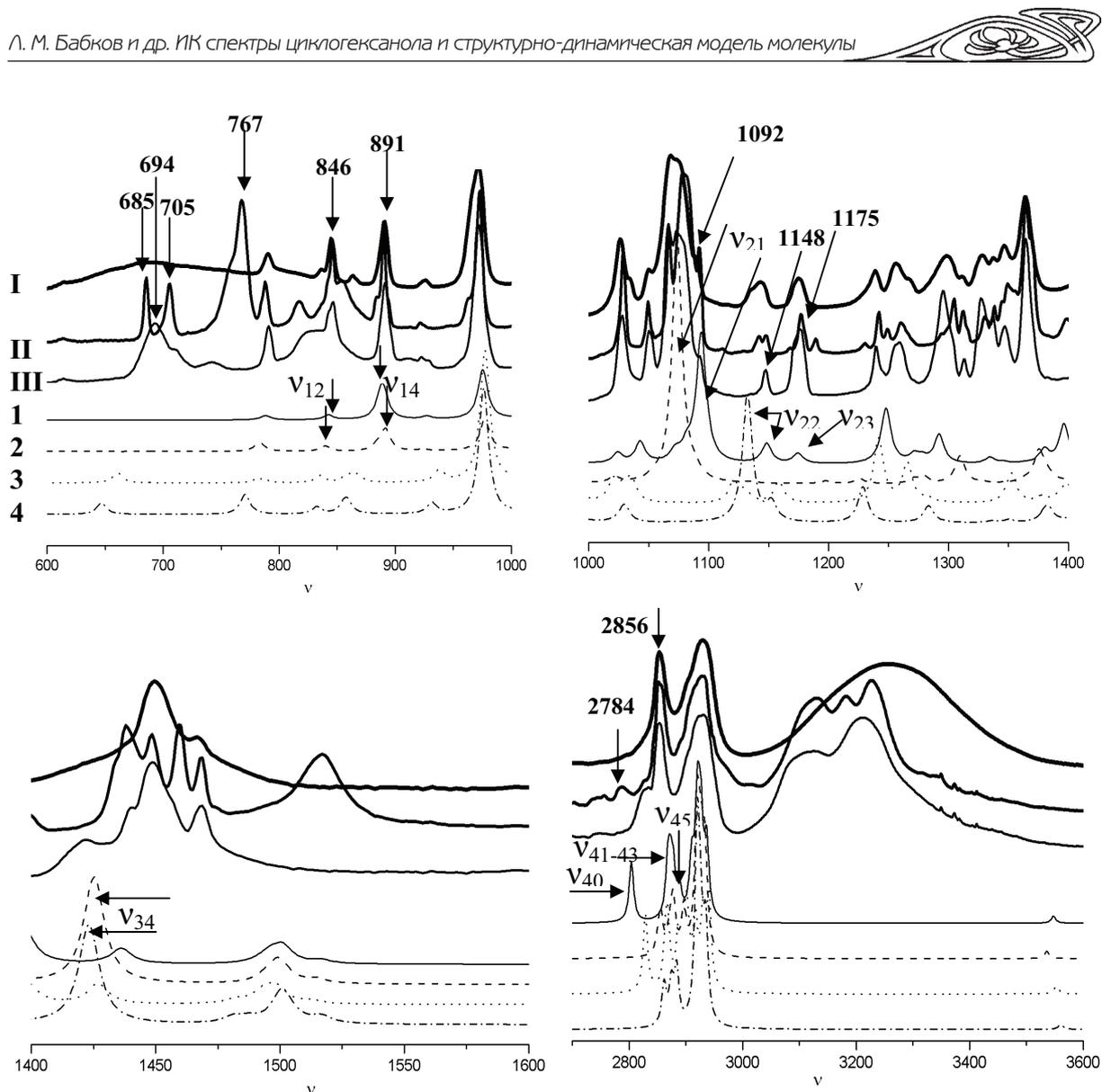


Рис. 3. ИК спектры циклогексанола: I – пластическая фаза; II, III – кристаллические фазы (эксперимент); 1–4 конформеры (теория)

### Заключение

На основе результатов построения структурно-динамических моделей конформеров молекулы циклогексанола методом ТФП с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31G (d) установлено их строение и вычислены геометрические параметры. Молекула не обладает симметрией, ее неплоское кольцо имеет конформацию «кресло».

Определены спектрально-структурные признаки (частоты) позволяющие различать конформеры различного строения. По колебаниям  $\nu_9$ ,  $\nu_{16}$ ,  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{15}$  можно установить аксиальное или экваториальное положение гидроксильной группы относительно углеродного кольца молекулы. По колебаниям  $\nu_{17} - \nu_{19}$ ,  $\nu_{34}$  – геометрическое положение атома водорода гидроксильной группы в двугранном угле  $H_8-O_7-C_1-H_9$ .

На основе анализа экспериментальных спектров циклогексанола в различных полиморфных модификациях, и теоретических спектров его конформеров, сделано заключение о реализации в кристаллических фазах II, III конформеров 1, 2. В фазе II преобладает конформер 1. Пластическая фаза представляет собой смесь конформеров различного строения.

Сдвиг рассчитанного ИК спектра относительно экспериментального в высокочастотную сторону обусловлен точностью расчета, определяемой выбранными квантово-механическим методом, базисом и гармоническим приближением.

Большие расхождения по частотам и интенсивностям валентных колебаний гидроксильных групп конформеров рассчитанных и измеренных ИК спектров обусловлены ограниченностью мо-



дели изолированной молекулы. Для адекватного теоретического описания спектра в данной области и уточнения его интерпретации необходимо выйти за её рамки: учесть влияние водородной связи на структуру и колебательные спектры исследуемого образца.

#### Список литературы

1. *Kelley K. K.* Cyclohexanol and the third law of thermodynamics // *J. Amer. Chem. Soc.* 1929. Vol. 51. P. 1400–1406.
2. *Neelakantan R.* Raman spectra of cyclohexanol // *Proc. Mathematical Sciences.* 1963. Vol. 57. P. 94–102.
3. *Green J. R., Griffith W. T.* Phase transformations in solid cyclohexanol // *J. Phys. Chem. Solids.* 1965. Vol. 26. P. 631–637.
4. *Adachi K., Suga H., Seki S.* Phase changes in crystalline and glassy-crystalline cyclohexanol // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1968. Vol. 41. P. 1073–1087.
5. *Wunderlich B.* The detection of conformational disorder by thermal analysis // *Pure & Appl. Chem.* 1989. Vol. 61, № 8. P. 1347–1351.
6. *Inscore F., Gift A., Maksymiuk P., Farquharson S.* Characterization of chemical warfare G-agent hydrolysis products by surface – enhanced Raman spectroscopy // *SPIE.* 2004. Vol. 5585. P. 46–52.
7. *Bonnet A., Chisholm J., Sam Motherwell W.D., Jones W.* Hydrogen bonding preference of equatorial versus axial hydroxyl groups in pyran and cyclohexane rings in organic crystals // *Cryst. Eng. Comm.* 2005. Vol. 7, № 9. P. 71–75.
8. *Ibberson R. M., Parsons S., Allan D. R., Bell T.* Polymorphism in cyclohexanol // *Acta Cryst.* 2008. Vol. 64. P. 573–582.
9. *Элькин П. М., Шальнова Т. А., Гордеев И. И.* Структурно-динамические модели конформеров циклогексанола // *Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии.* 2010. Т. 11, № 3. С. 41–45.
10. *Кон В.* Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *Успехи физ. наук.* 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
11. *Попл Дж. А.* Квантово-химические модели // *Успехи физ. наук.* 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
12. *Frisch J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al.* Gaussian 03, Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.