



УДК 539.194; 539.196.3

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

Л. М. Бабков¹, Н. А. Давыдова², Е. А. Моисейкина¹

¹Саратовский государственный университет

E-mail: babkov@sgu.ru

²Институт физики НАН Украины, Киев



В диапазоне 600–3600 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 молекул циклогексанола, различающихся ориентацией гидроксильной группы относительно углеродного кольца, и Н-комплексов различного строения, которые предположительно реализуются в полиморфных модификациях циклогексанола: рассчитаны энергии основного состояния, структуры, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивностей в колебательных спектрах. Установлены спектрально-структурные признаки Н-комплексов и обоснована их связь со структурой различных полиморфных модификаций циклогексанола. Уточнена интерпретация колебательных спектров.

Ключевые слова: циклогексанол, конформер, Н-комплекс, водородная связь, молекулярное моделирование, метод функционала плотности, структура, электрооптические параметры, механические параметры, нормальные колебания, ИК спектр, спектр КР, частота, интенсивность.

Hydrogen Bonding and its Influence on the Structure and Vibrational Spectra of Cyclohexanol

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

In the range of 600–3600 cm⁻¹ in a wide range of temperatures, in different phase states (plastic phase I, the crystalline phase II and III) IR spectra of cyclohexanol have been measured. Using method of density functional theory (B3LYP) in the basis of 6-31G (d) the structural-dynamic models of conformers of cyclohexanol molecules differing from each other by orientation of hydroxyl group relatively carbonic ring and H-complexes with different structures, which presumably realized in polymorphic modification of cyclohexanol, have been constructed. Energies, structures, dipole moments, polarizability, the normal frequencies in the harmonic approximation and the intensity distribution in the vibrational spectra have been calculated. The spectral – structural features of different H-complexes have been determined. This allows to refine the interpretation of the vibrational spectra and to establish a correspondence between the H-complex and different polymorphic modifications of cyclohexanol.

Key words: cyclohexanol, conformer, H-complex, hydrogen bonding, molecular modeling, density functional theory, structure, electro-optical parameters, mechanical parameters, normal modes, IR spectrum, Raman spectrum, frequency, intensity.

Введение

В работе [1] методами квантовой химии и колебательной спектроскопии проведен конформационный анализ молекулы циклогексанола на основе моделирования четырёх конформеров молекулы, различающихся ориентацией гидроксильной группы относительно её углеродного остова, дано обоснование структуры конформеров и установлены спектрально-структурные признаки конформеров различного строения. На основе сравнения рассчитанных и измеренных в различных полиморфных модификациях в широком интервале температур спектров дана предварительная их интерпретация, сделано заключение о реализации в кристаллических фазах II, III конформеров 1, 2.

Кроме изменения конформационного состава на структуру и колебательные спектры образца существенное влияние оказывает водородная связь. В области 3000–3600 см⁻¹ проявляются валентные колебания связей О-Н. В рассчитанных спектрах конформеров этим колебаниям соответствуют пики на частотах 3548 см⁻¹ для конформера 1, и 3536 см⁻¹ для конформера 2. В спектрах, измеренных в различных полиморфных модификациях, центр тяжести полосы, отнесенной к указанному колебанию, соответствует 3250 см⁻¹ для пластической фазы, 3180 см⁻¹ для кристаллической фазы II, 3160 см⁻¹ для кристаллической фазы III. Аномально большие интенсивность и ширина полосы, а также её сдвиг относительно рассчитанных частот валентных колебаний связей О-Н (≈ 350 см⁻¹) свидетельствуют о наличии в исследуемом образце водородных связей.

Расчет спектров изолированных конформеров не позволяет сделать выводы о конкретном строении циклогексанола в различных фазовых состояниях. Экспериментальные спектры имеют более сложную структуру по сравнению с теоретическими спектрами конформеров. ИК спектр, измеренный в кристаллической фазе II, содержит интенсивные пики на частотах 767 см⁻¹ и



1517 cm^{-1} , которые не проявляются в спектрах остальных полиморфных модификаций. Объяснить исчезновения указанных экспериментальных полос при полиморфном переходе и дать полную интерпретацию колебательных спектров на основе моделирования свободных конформеров не представляется возможным. Учет водородной связи, приближая модель к реальной, в значительной степени влияет на структуру и колебательные спектры, позволяя добиться большего согласия теории с экспериментом.

В работе [2] методом нейтронографии и рентгеноструктурного анализа установлено существование нескольких полиморфных модификаций циклогексанола и проведено исследование строения образца, на структуру которого в значительной степени оказывает влияние не только конформационный состав, но и способ образования водородных связей. Установлено, что кристаллическая фаза II образована циклическими тетрамерами, кристаллическая фаза III представляет собой бесконечные цепочки из димеров, а в нестабильной фазе III' реализуются тримеры.

Для теоретического обоснования экспериментальных данных по структуре циклогексанола, а также для изучения влияния структуры образца на колебательные спектры и для уточнения их интерпретации проведено моделирование комплексов с водородной связью в гармоническом приближении. В данной работе обсуждаются результаты проведенного моделирования, в рамках которого определены геометрические, механические, электрооптические параметры, рассчитаны частоты нормальных колебаний и распределение интенсивностей в колебательных спектрах простейших Н-комплексов. С учетом сделанного ранее вывода о реализации в кристаллических фазах II, III конформаций I и 2 молекулы именно эти две конформации были использованы для формирования Н-комплексов.

Проведено сравнение рассчитанных колебательных спектров Н-комплексов и конформеров 1, 2 и проанализировано изменение спектрально-структурных признаков конформеров циклогексанола при образовании водородной связи. Установлены спектрально-структурные признаки Н-комплексов, позволяющие идентифицировать их в колебательных спектрах полиморфных модификаций.

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.

Моделирование Н-комплексов молекул циклогексанола проведено на основе современного квантово-механического метода теории функционала плотности (ТФП), реализованного в комплексе программ GAUSSIAN'03 для Windows, с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G(d) [11-13] аналогично тому, как это было сделано в работе [1]. Построены модели Н-комплексов молекул циклогексанола, представляющих собой тример, циклический и цепочечный тетрамеры. Минимизированы их энергии, рассчитаны геометрические параметры, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и их интенсивности в колебательных спектрах.

Обсуждение результатов

Строение конформеров 1, 2 и Н-комплексов циклогексанола, полученное оптимизацией их структуры, представлено на рис. 1.

Рассчитанные значения энергии, дипольных моментов (μ_0), их проекций на оси координат (μ_x , μ_y , μ_z) приведены в табл. 1. Геометрические параметры конформеров молекулы циклогексанола и Н-комплексов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Рассчитанные энергии и дипольные моменты конформеров 1, 2 и Н-комплексов циклогексанола

| Объект | Энергия, Hartree | $\mu_{\text{tot}}, \text{D}$ | μ_x, D | μ_y, D | μ_z, D |
|-------------|------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Тример | -933.307114 | 0.796 | 0.392 | 0.683 | 0.122 |
| Тетрамер 1 | -1244.419139 | 0.219 | 0.093 | 0.091 | 0.176 |
| Тетрамер 2 | -1244.402539 | 6.788 | 5.979 | 2.826 | 1.534 |
| Конформер 1 | -311.090870 | 1.707 | 0.716 | 1.185 | 0.999 |
| Конформер 2 | -311.091238 | 1.907 | 1.385 | 0.001 | 1.312 |

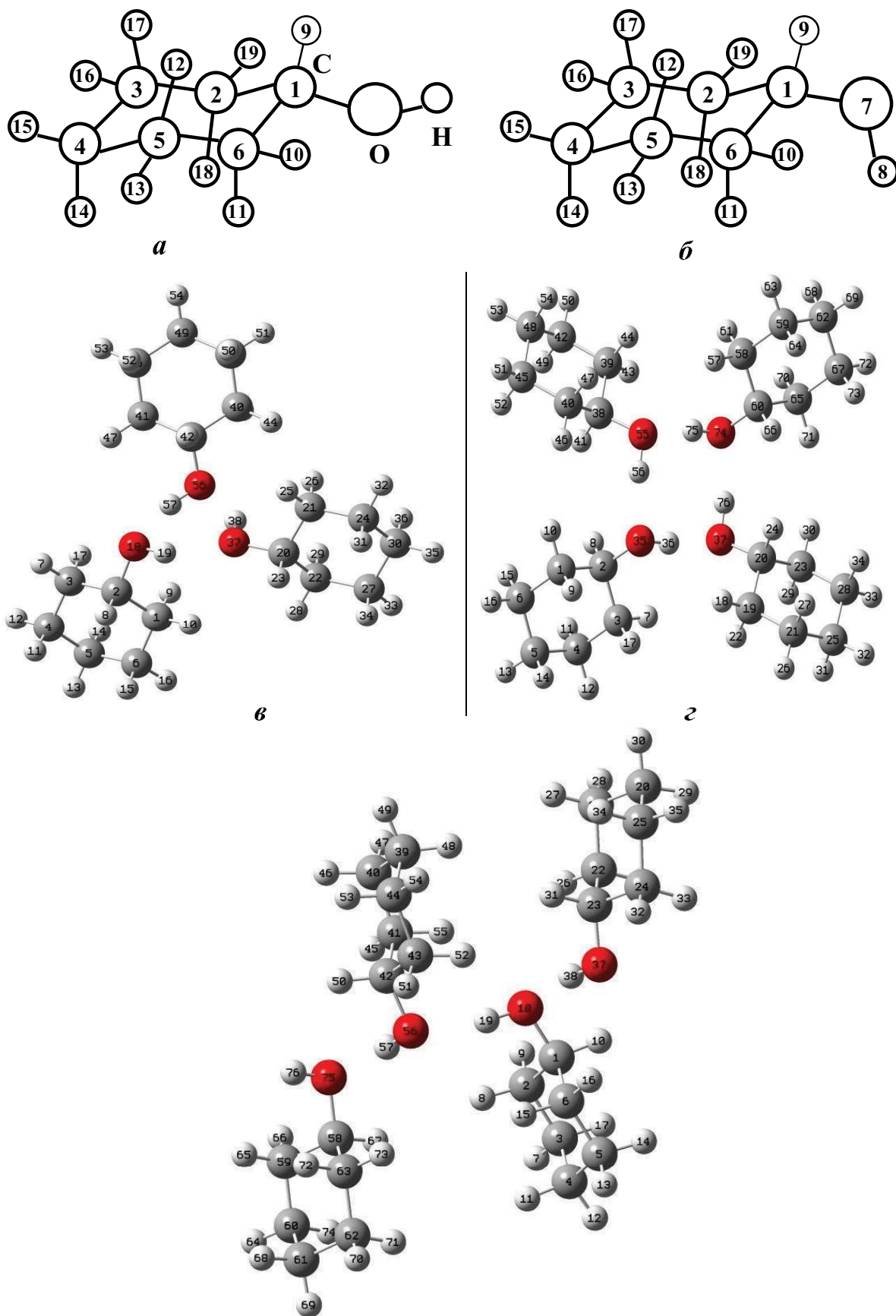


Рис. 1. Структура конформеров 1 (а), 2 (б) и Н-комплексов циклогексанола: тримера (в), тетрамера 1 (г), тетрамера 2 (д)



Таблица 2

Рассчитанные геометрические параметры Н-комплексов и конформеров 1, 2 циклогексанола

| Тетрамер 1 | | Тетрамер 2 | | Тример | | Конформер 1 | | Конформер 2 | |
|---|-------|---|-------|---|-------|--|-------|--|-------|
| Длины связей, Å | | | | | | | | | |
| O ₃₅ -H ₃₆ | 0.992 | O ₁₈ -H ₁₉ | 0.987 | O ₁₈ -H ₁₉ | 0.982 | O ₇ -H ₈ | 0.970 | O ₇ -H ₈ | 0.971 |
| O ₃₇ -H ₇₆ | 0.991 | O ₃₇ -H ₃₈ | 0.982 | O ₃₇ -H ₃₈ | 0.985 | | | | |
| O ₅₅ -H ₅₆ | 0.990 | O ₅₆ -H ₅₇ | 0.983 | O ₅₆ -H ₅₇ | 0.986 | | | | |
| O ₇₄ -H ₇₅ | 0.991 | O ₇₅ -H ₇₆ | 0.972 | – | – | | | | |
| O ₇₄ -C ₆₀ | 1.433 | O ₁₈ -C ₁ | 1.431 | O ₅₆ -C ₃₉ | 1.432 | O ₇ -C ₁ | 1.428 | O ₇ -C ₁ | 1.428 |
| O ₃₇ -C ₂₀ | 1.434 | O ₃₇ -C ₂₃ | 1.417 | O ₁₈ -C ₂ | 1.433 | | | | |
| O ₃₅ -C ₂ | 1.433 | O ₅₆ -C ₄₂ | 1.437 | O ₃₇ -C ₂₀ | 1.427 | | | | |
| O ₅₅ -C ₃₈ | 1.433 | O ₇₅ -C ₅₈ | 1.443 | – | – | | | | |
| C ₂ -C ₃ | 1.539 | C ₁ -C ₆ | 1.535 | C ₂ -C ₃ | 1.528 | C ₁ -C ₂ | 1.528 | C ₁ -C ₂ | 1.535 |
| C ₂₀ -C ₁₉ | 1.530 | C ₂₃ -C ₂₄ | 1.530 | C ₂₀ -C ₂₂ | 1.535 | | | | |
| C ₃₈ -C ₄₀ | 1.534 | C ₄₂ -C ₄₃ | 1.530 | C ₃₉ -C ₄₀ | 1.529 | | | | |
| C ₆₀ -C ₆₅ | 1.529 | C ₅₈ -C ₆₃ | 1.532 | – | – | | | | |
| C ₂ -C ₁ | 1.529 | C ₁ -C ₂ | 1.535 | C ₂ -C ₁ | 1.534 | C ₁ -C ₆ | 1.534 | C ₁ -C ₆ | 1.535 |
| C ₂₀ -C ₂₃ | 1.534 | C ₂₃ -C ₂₂ | 1.535 | C ₂₀ -C ₂₁ | 1.535 | | | | |
| C ₃₈ -C ₃₉ | 1.530 | C ₄₂ -C ₄₁ | 1.537 | C ₃₉ -C ₄₁ | 1.534 | | | | |
| C ₆₀ -C ₅₈ | 1.534 | C ₅₈ -C ₅₉ | 1.531 | – | – | | | | |
| УГЛЫ. ° | | | | | | | | | |
| C ₂ -O ₃₅ -H ₃₆ | 108.4 | C ₁ -O ₁₈ -H ₁₉ | 108.8 | C ₂ -O ₁₈ -H ₁₉ | 108.4 | C ₁ -O ₇ -H ₈ | 107.5 | C ₁ -O ₇ -H ₈ | 107.1 |
| C ₂₀ -O ₃₇ -H ₇₆ | 108.7 | C ₂₃ -O ₃₇ -H ₃₈ | 108.5 | C ₂₀ -O ₃₇ -H ₃₈ | 110.6 | | | | |
| C ₃₈ -O ₅₅ -H ₃₈ | 108.5 | C ₄₂ -O ₅₆ -H ₅₇ | 107.1 | C ₃₉ -O ₅₆ -H ₅₇ | 107.6 | | | | |
| C ₆₀ -O ₇₄ -H ₇₅ | 108.7 | C ₅₈ -O ₇₅ -H ₇₆ | 107.3 | – | – | | | | |
| H ₈ -C ₂ -O ₃₅ | 109.5 | H ₁₀ -C ₁ -O ₁₈ | 104.8 | H ₈ -C ₂ -O ₁₈ | 108.6 | H ₉ -C ₁ -O ₇ | 109.8 | H ₉ -C ₁ -O ₇ | 104.2 |
| H ₂₄ -C ₂₀ -O ₃₇ | 109.2 | H ₃₁ -C ₂₃ -O ₃₇ | 110.1 | H ₂₃ -C ₂₀ -O ₃₇ | 104.9 | | | | |
| H ₄₁ -C ₃₈ -O ₅₅ | 109.2 | H ₅₀ -C ₄₂ -O ₅₆ | 108.5 | H ₄₂ -C ₃₉ -O ₅₆ | 109.3 | | | | |
| H ₆₆ -C ₆₀ -O ₇₄ | 109.4 | H ₆₇ -C ₅₈ -O ₇₅ | 103.7 | – | – | | | | |
| C ₁ -C ₂ -O ₃₅ | 108.1 | C ₂ -C ₁ -O ₁₈ | 111.4 | C ₁ -C ₂ -O ₁₈ | 112.2 | C ₆ -C ₁ -O ₇ | 120.0 | C ₆ -C ₁ -O ₇ | 112.0 |
| C ₂₃ -C ₂₀ -O ₃₇ | 111.0 | C ₂₂ -C ₂₃ -O ₃₇ | 112.5 | C ₂₁ -C ₂₀ -O ₃₇ | 111.6 | | | | |
| C ₃₉ -C ₃₈ -O ₅₅ | 108.8 | C ₄₁ -C ₄₂ -O ₅₆ | 111.2 | C ₄₁ -C ₃₉ -O ₅₆ | 111.4 | | | | |
| C ₅₈ -C ₆₀ -O ₇₄ | 111.8 | C ₅₉ -C ₅₈ -O ₇₅ | 111.0 | – | – | | | | |
| C ₂ -C ₃ -C ₄ | 111.5 | C ₁ -C ₆ -C ₅ | 111.5 | C ₂ -C ₃ -C ₄ | 111.4 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 111.5 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 111.8 |
| C ₂₀ -C ₁₉ -C ₂₁ | 111.4 | C ₂₃ -C ₂₄ -C ₂₅ | 112.0 | C ₂₀ -C ₂₂ -C ₂₇ | 111.7 | | | | |
| C ₃₈ -C ₄₀ -C ₄₅ | 111.7 | C ₄₂ -C ₄₃ -C ₄₄ | 110.8 | C ₃₉ -C ₄₁ -C ₄₆ | 111.5 | | | | |
| C ₆₀ -C ₆₅ -C ₆₇ | 111.5 | C ₅₈ -C ₆₃ -C ₆₂ | 111.1 | – | – | | | | |
| C ₃ -C ₂ -C ₁ | 111.0 | C ₆ -C ₁ -C ₂ | 111.5 | C ₃ -C ₂ -C ₁ | 111.2 | C ₂ -C ₁ -C ₆ | 111.0 | C ₂ -C ₁ -C ₆ | 111.0 |
| C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₃ | 111.0 | C ₂₄ -C ₂₃ -C ₂₂ | 110.3 | C ₂₂ -C ₂₀ -C ₂₁ | 111.1 | | | | |
| C ₄₀ -C ₃₈ -C ₃₉ | 111.1 | C ₄₃ -C ₄₂ -C ₄₁ | 112.2 | C ₄₀ -C ₃₉ -C ₄₁ | 111.0 | | | | |
| C ₆₅ -C ₆₀ -C ₅₈ | 111.0 | C ₆₃ -C ₅₈ -C ₅₉ | 111.6 | – | – | | | | |

| Тетрамер 1 | | Тетрамер 2 | | Тример | | Конформер 1 | | Конформер 2 | |
|--|------|--|-------|--|-------|--|------|--|-------|
| Длины связей, Å | | | | | | | | | |
| Двугранные углы, ° | | | | | | | | | |
| H ₃₆ -O ₃₅ -C ₂ -H ₈ | 69.9 | H ₁₉ -O ₁₈ -C ₁ -H ₁₀ | 179.5 | H ₁₉ -O ₁₈ -C ₂ -H ₈ | 63.8 | H ₈ -O ₇ -C ₁ -H ₉ | 63.5 | H ₈ -O ₇ -C ₁ -H ₉ | 180.0 |
| H ₅₆ -O ₅₅ -C ₃₈ -H ₄₁ | 39.7 | H ₃₈ -O ₃₇ -C ₂₃ -H ₃₁ | 67.1 | H ₃₈ -O ₃₇ -C ₂₀ -H ₂₃ | 178.0 | | | | |
| H ₇₆ -O ₃₇ -C ₂₀ -H ₂₄ | 42.5 | H ₅₇ -O ₅₆ -C ₄₂ -H ₅₀ | 51.8 | H ₅₇ -O ₅₆ -C ₃₉ -H ₄₂ | 61.1 | | | | |
| H ₇₅ -O ₇₄ -C ₆₀ -H ₆₆ | 75.3 | H ₇₆ -O ₇₅ -C ₅₈ -H ₆₇ | 178.3 | – | – | | | | |
| C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₅ | 55.1 | C ₄ -C ₃ -C ₂ -C ₁ | 54.5 | C ₅ -C ₆ -C ₁ -C ₂ | 55.4 | C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁ | 55.1 | C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁ | 54.8 |
| C ₂₀ -C ₂₃ -C ₂₈ -C ₂₅ | 55.1 | C ₂₀ -C ₂₁ -C ₂₂ -C ₂₃ | 56.4 | C ₃₀ -C ₂₄ -C ₂₁ -C ₂₀ | 55.0 | | | | |
| C ₃₈ -C ₃₉ -C ₄₂ -C ₄₈ | 55.2 | C ₃₉ -C ₄₀ -C ₄₁ -C ₄₂ | 54.0 | C ₄₉ -C ₄₆ -C ₄₁ -C ₃₉ | 55.1 | | | | |
| C ₆₀ -C ₅₈ -C ₅₉ -C ₆₂ | 55.2 | C ₆₁ -C ₆₀ -C ₅₉ -C ₅₈ | 54.3 | – | – | | | | |

Конформеры 1, 2 имеют экваториальную ориентацию гидроксильной группы и отличаются величиной двугранного угла H₈-O₇-C₁-H₉, который приблизительно равен 60° для конформера 1 и 180° для конформера 2. Молекула циклогексанола не обладает симметрией, неплоское циклогексановое кольцо имеет конформацию «кресло». Н-комплексы составлены из конформеров 1, 2 и представляют собой тример и тетрамеры различного строения. Тетрамер 1 состоит только из конформеров 1, в которых характерный двугранный угол Н-О-С-Н принимает значения в диапазоне от 39.7° до 75.3°. Водородная связь возникает последовательно между всеми четырьмя гидроксильными группами, при этом образуется кольцо из водородных мостиков. Тетрамер 2 состоит из двух конформеров 1 и двух конформеров 2 и представляет собой пару димеров, связанных водородной связью. При этом характерные двугранные углы

в конформерах принимают значения 51.8°, 67.1° в конформерах 1 и 178.3°, 179.5° в конформерах 2. В состав тримера входят два конформера 1 и один конформер 2, при этом образуется кольцо из водородных мостиков. Двугранные углы Н-О-С-Н равны 61.1°, 63.8° для конформеров 1 и 178.0° для конформера 2. Геометрия конформеров при комплексообразовании изменяется незначительно. Циклогексановые кольца молекул, образующих Н-комплексы, принимают конформацию «кресло», как и в случае свободной молекулы. Изменения касаются лишь фрагментов, находящихся вблизи водородного мостика О-Н...О. Длина связи С-О при комплексообразовании увеличивается в среднем на 0,005 Å, а длина связи О-Н увеличивается не более, чем на 0.01 Å. Характеристики водородных связей Н-комплексов приведены в табл. 3. Энергии водородных связей оценены по формуле Йогансена [14] и лежат в интервале 3.51–6.01 ккал/моль.

Таблица 3

Характеристики водородных связей Н-комплексов

| Объект | R _{ОН} , Å | R _{ОН...Н} , Å | ν _{ОН} , см ⁻¹ | Δν _{ОН} , см ⁻¹ | ΔН, ккал/моль |
|-------------|---------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| Тример | 0.982 | 2.858 | 3440 | 295 | 4.79 |
| | 0.985 | 2.858 | 3497 | 226 | 4.09 |
| | 0.986 | 2.834 | 3558 | 177 | 3.51 |
| Тетрамер 1 | 0.992 | 2.748 | 3294 | 441 | 6.01 |
| | 0.991 | 2.789 | 3373 | 362 | 5.38 |
| | 0.990 | 2.776 | 3390 | 345 | 5.24 |
| | 0.991 | 2.755 | 3420 | 315 | 4.98 |
| Тетрамер 2 | 0.987 | 2.830 | 3441 | 282 | 4.67 |
| | 0.982 | 2.818 | 3530 | 205 | 3.85 |
| | 0.983 | 2.831 | 3536 | 199 | 3.78 |
| | 0.972 | – | 3719 | – | – |
| Конформер 1 | 0.970 | – | 3735 | – | – |
| Конформер 2 | 0.971 | – | 3723 | – | – |



Интерпретация ИК спектров конформеров по коэффициентам форм нормальных колебаний и их интенсивностям дана в табл. 4.

Теоретические спектры сдвинуты относительно экспериментальных в высокочастотную сторону: в области валентных и деформационных колебаний шестичленного кольца и связей С-О ($800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) на 1,5%, а в области $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, в которой проявляются валентные колебания связей С-Н и О-Н, на 5%. Этот сдвиг обусловлен в

основном ограниченностью гармонического приближения и устранен масштабированием частот.

На рис. 2 приведены теоретические ИК спектры конформеров 1, 2 и Н-комплексов циклогексанола. В Н-комплексах наблюдается расщепление большинства частот нормальных колебаний свободного конформера, за исключением колебаний гидроксильной группы, на три (в тримере) или четыре (в тетрамере) компоненты, в пределах $1\text{--}15\text{ см}^{-1}$, из-за чего его трудно обнаружить в спектрах.

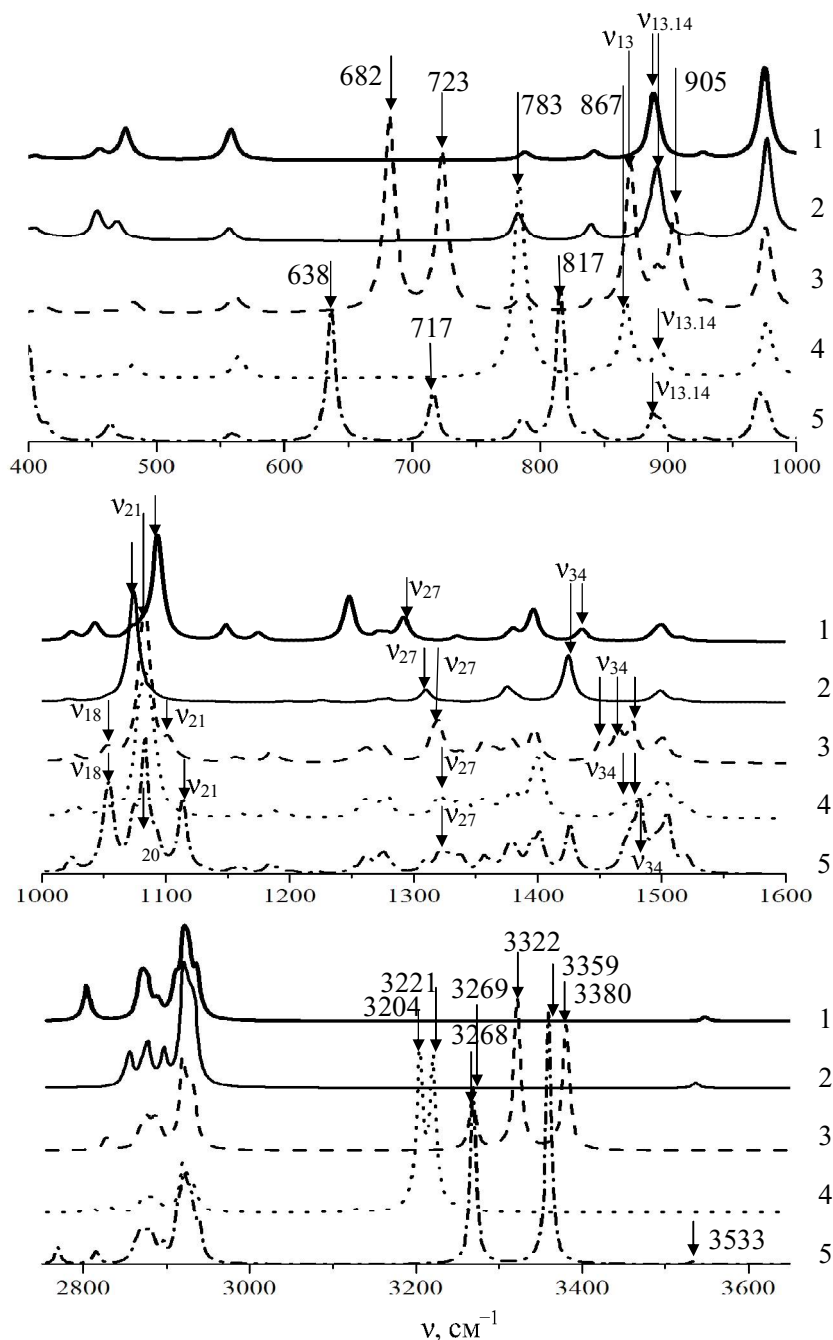


Рис. 2. Рассчитанные ИК спектры конформеров и Н-комплексов циклогексанола: 1 – конформер 1; 2 – конформер 2; 3 – тример; 4 – тетрамер 1; 5 – тетрамер 2



Таблица 4

**Рассчитанные частоты фундаментальных колебаний ИК спектров конформеров
и Н-комплексов циклогексанола**

| № п/п | $\nu_{\text{кон1}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{кон2}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{трим}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{тетр1}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{тетр2}},$ см^{-1} | Формы колебаний конформеров 1,2 |
|----------|--|--|--|---|---|---|
| 6 | 406 | 405 | 410 414 418 | 412 417 418 424 | 409 410 414 415 | $\chi(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16}), \chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12})$ |
| 7 | 456 | 454 | 453 458 461 | 457 462 469 471 | 457 458 462 464 | $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15}), \chi(\text{H}_{15}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14}),$ $\chi(\text{H}_{13}\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{14}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5)$ |
| 8 | 476 | 469 | 476 482 485 | 477 480 483 483 | 473 476 480 487 | $\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2), \chi(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19}), \chi(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{18}), \chi(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{11})$ |
| 9 | 558 | 557 | 559 562 569 | 559 562 565 566 | 557 559 561 565 | $\chi(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15}), \chi(\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{15}), \chi(\text{C}_1\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16})$ |
| | | | 682 | 681 | 638 | $\chi(\text{OHO}), \chi(\text{OHCC}), \chi(\text{HOHC}), \beta(\text{OHO})$ |
| | | | 723 | 783 | 717 | $\chi(\text{HOHC}), \chi(\text{OHOH}), \beta(\text{OHO})$ |
| 10 | 787 | 783 | 786 788 789 | 787 789 789 790 | 784 786 787 788 | $\chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18}), \chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}),$ $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18})$ |
| 11 | 790 | 788 | 790 792 793 | 790 793 793 795 | 789 790 792 794 | $\chi(\text{H}_{12}\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_{14}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14}), \chi(\text{H}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$ |
| | | | | | 817 | $\chi(\text{OHOH}), \chi(\text{OHO})$ |
| 12 | 842 | 840 | 842 843 846 | 844 845 845 846 | 840 842 844 844 | $Q(\text{C}_3\text{C}_4), Q(\text{C}_4\text{C}_5), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14}), \chi(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{12})$ |
| 13 | 887 | 885 | 871 889 890 | 887 890 891 892 | 887 887 888 889 | $\chi(\text{H}_{15}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15}), \chi(\text{H}_{15}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14}),$ $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15})$ |
| | | | 905 | 867 | | $\beta(\text{OHO}), \chi(\text{CCOH}), \chi(\text{HCOH}), \alpha(\text{HOH})$ |
| 14 | 890 | 891 | 891 892 894 | 893 894 895 896 | 890 895 895 896 | $\chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{17}), \chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{19}),$ $\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18})$ |
| 15 | 928 | 924 | 926 931 931 | 927 929 931 931 | 927 928 930 930 | $\chi(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16}), \chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{19}), \chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12})$ |
| 16 | 975 | 977 | 975 977 980 | 964 974 975 978 | 971 972 976 980 | $Q(\text{C}_1\text{O}_7), \chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9), \chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5)$ |
| | | | | 986 | | $\beta(\text{OHO}), \chi(\text{CCOH}), \chi(\text{HCOH}), \chi(\text{HOOH})$ |
| 17 | 1024 | 1021 | 1023 1024 1027 | 1026 1026 1027 1028 | 1023 1024 1024 1025 | $Q(\text{C}_3\text{C}_2), Q(\text{C}_6\text{C}_5), \beta(\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{16}), \beta(\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5)$ |



Продолжение табл. 4

| № П/П | $\nu_{\text{кон1}}, \text{см}^{-1}$ | $\nu_{\text{кон2}}, \text{см}^{-1}$ | $\nu_{\text{трим}}, \text{см}^{-1}$ | $\nu_{\text{тетр1}}, \text{см}^{-1}$ | $\nu_{\text{тетр2}}, \text{см}^{-1}$ | Формы колебаний конформеров 1,2 |
|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| 18 | 1043 | 1054 | 1051 1054 1054 | 1052 1052 1053 1055 | 1049 1051 1052 1055 | $Q(C_1C_2)$, $\beta(C_4C_5H_{13})$, $Q(C_6C_1)$, $\beta(C_4C_3H_{16})$, $\beta(C_1O_7H_8)$, $\chi(C_1C_6C_5H_{13})$ |
| 19 | 1073 | 1077 | 1079 1080 1080 | 1075 1079 1080 1080 | 1058 1074 1074 1080 | $\beta(C_2C_3H_{17})$, $\beta(C_3C_2H_{18})$, $\beta(C_3C_2H_{19})$, $\beta(C_1C_2H_{18})$, $\chi(H_9C_1O_7H_8)$ |
| 20 | 1082 | 1089 | 1087 1088 1089 | 1082 1082 1085 1087 | 1083 1083 1084 1085 | $Q(C_3C_4)$, $Q(C_5C_4)$, $Q(C_3C_2)$, $Q(C_6C_5)$, $\beta(C_1C_2H_{18})$, $\beta(C_5C_4H_{15})$ |
| 21 | 1094 | 1074 | 1081 1093 1103 | 1087 1088 1092 1104 | 1090 1093 1094 1114 | $Q(C_1O_7)$, $\beta(C_1O_7H_8)$, $\chi(H_{18}C_2C_1C_6)$, $\chi(C_2C_1C_6H_{11})$, $\chi(H_{17}C_3C_2H_{19})$ |
| 22 | 1149 | 1135 | 1155 1162 1164 | 1160 1162 1165 1166 | 1131 1153 1159 1164 | $\chi(H_{16}C_3C_4H_{15})$, $\chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$, $\chi(H_{16}C_3C_4H_{14})$ |
| 23 | 1175 | 1198 | 1185 1186 1199 | 1186 1187 1195 1197 | 1183 1191 1201 1203 | $\chi(H_{15}C_4C_5H_{13})$, $\chi(H_{16}C_3C_4H_{15})$, $\chi(H_{15}C_4C_5H_{12})$, $\beta(C_2C_3H_{16})$, $\beta(C_6C_5H_{13})$ |
| 24 | 1248 | 1226 | 1253 1261 1264 | 1259 1260 1264 1265 | 1222 1250 1260 1263 | $\beta(C_1C_7H_8)$, $\chi(H_{11}C_6C_1H_9)$, $\chi(H_{18}C_2C_1H_9)$, $\chi(H_{19}C_2C_1H_9)$ |
| 25 | 1272 | 1272 | 1273 1275 1275 | 1273 1274 1277 1279 | 1272 1275 1276 1277 | $\chi(H_{10}C_6C_5H_{13})$, $\chi(H_{16}C_3C_2H_{19})$, $\beta(C_4C_5H_{13})$, $\beta(C_4C_3H_{16})$ |
| 26 | 1279 | 1280 | 1279 1280 1281 | 1280 1280 1281 1281 | 1278 1279 1282 1283 | $\beta(C_5C_4H_{14})$, $\beta(C_3C_4H_{14})$, $\beta(C_5C_4H_{15})$, $\beta(C_3C_4H_{15})$, $\beta(C_3C_2H_{19})$ |
| 27 | 1292 | 1310 | 1315 1320 1329 | 1320 1321 1331 1331 | 1309 1320 1326 1328 | $\beta(C_1O_7H_8)$, $\beta(C_1C_2H_{18})$, $\beta(C_1C_2H_{19})$, $\chi(H_9C_1C_6H_{10})$ |
| 28 | 1335 | 1328 | 1333 1338 1339 | 1337 1338 1342 1344 | 1333 1334 1338 1339 | $\beta(C_1C_6H_{10})$, $\beta(C_1C_2H_{19})$, $\chi(H_9C_1C_2H_{19})$, $\chi(H_9C_1C_6H_{10})$, $\beta(C_5C_6H_{10})$, $\chi(H_9C_1O_7H_8)$ |
| 29 | 1346 | 1385 | 1356 1358 1364 | 1355 1358 1362 1363 | 1357 1362 1363 1363 | $\chi(H_{18}C_2C_1H_9)$, $\beta(C_1C_2H_{18})$, $\chi(H_{16}C_3C_2H_{18})$, $\beta(C_3C_2H_{18})$, $\beta(C_2C_3H_{16})$ $\beta(C_1C_6H_{10})$, $\beta(C_5C_6H_{10})$, $\beta(C_1C_6H_{11})$, $\beta(C_5C_6H_{11})$, $\chi(C_2C_1C_6H_{11})$ |
| 30 | 1363 | 1363 | 1365 1366 1376 | 1365 1365 1372 1376 | 1365 1372 1372 1375 | $\chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$, $\beta(C_3C_4H_{15})$, $\beta(C_5C_4H_{15})$, $\chi(H_{15}C_4C_5H_{12})$, $\chi(H_{15}C_4C_3H_{12})$ |
| 31 | 1377 | 1374 | 1378 1379 1379 | 1378 1378 1379 1379 | 1376 1377 1378 1379 | $\beta(C_3C_4H_{14})$, $\beta(C_5C_4H_{14})$, $\chi(H_{17}C_3C_4H_{14})$, $\chi(H_{12}C_5C_4H_{14})$ |
| 32 | 1380 | 1375 | 1380 1381 1383 | 1380 1381 1382 1383 | 1379 1381 1382 1383 | $\beta(C_2C_3H_{16})$, $\beta(C_6C_5H_{13})$, $\beta(C_4C_3H_{16})$, $\beta(C_4C_5H_{13})$ |



Продолжение табл. 4

| № П/П | $\nu_{\text{кон1}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{кон2}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{трим}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{тетр1}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{тетр2}},$ см^{-1} | Формы колебаний конформеров 1,2 |
|----------|--|--|--|---|---|---|
| 33 | 1397 | 1381 | 1397 1397 1399 | 1394 1398 1402 1408 | 1385 1395 1397 1402 | $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19}), \chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3), \beta(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9), \chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8), \beta(\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$ |
| 34 | 1436 | 1425 | 1451 1465 1477 | 1462 1471 1483 1487 | 1426 1470 1476 1483 | $\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9), \chi(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9), \beta(\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9), \beta(\text{H}_9\text{C}_1\text{O}_7), \chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$ |
| 35 | 1490 | 1488 | 1487 1490 1491 | 1490 1492 1492 1494 | 1489 1491 1491 1492 | $\alpha(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_{10}), \alpha(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{H}_{19}), \chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18}),$ $\chi(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{13})$ |
| 36 | 1494 | 1493 | 1494 1494 1495 | 1495 1495 1496 1497 | 1493 1494 1495 1496 | $\alpha(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{H}_{15}), \alpha(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{H}_{19}), \chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14}), \chi(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{13})$ |
| 37 | 1496 | 1495 | 1495 1496 1498 | 1496 1497 1499 1501 | 1496 1496 1498 1499 | $\alpha(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{H}_{16}), \alpha(\text{H}_{13}\text{C}_5\text{H}_{12}), \chi(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{15}), \chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{17}),$ $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_{14})$ |
| 38 | 1501 | 1500 | 1500 1501 1504 | 1502 1503 1503 1514 | 1501 1501 1504 1505 | $\alpha(\text{H}_{12}\text{C}_5\text{H}_{13}), \alpha(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{H}_{16}), \chi(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_{17})$ |
| 39 | 1517 | 1515 | 1515 1516 1518 | 1515 1517 1518 1521 | 1514 1516 1518 1521 | $\alpha(\text{H}_{14}\text{C}_4\text{H}_{15}), \alpha(\text{H}_{19}\text{C}_2\text{H}_{18}), \alpha(\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_{10}), \alpha(\text{H}_{13}\text{C}_5\text{H}_{12}), \alpha(\text{H}_{17}\text{C}_3\text{H}_{16})$ |
| 40 | 2804 | 2897 | 2825 2829 2865 | 2807 2810 2831 2832 | 2769 2815 2860 2896 | $q(\text{C}_1\text{H}_9)$ |
| 41 | 2869 | 2850 | 2869 2872 2872 | 2870 2871 2871 2871 | 2854 2860 2879 2888 | $q(\text{C}_6\text{H}_{10}), q(\text{C}_6\text{H}_{11})$ |
| 42 | 2872 | 2870 | 2871 2872 2873 | 2872 2872 2872 2873 | 2865 2867 2868 2879 | $q(\text{C}_3\text{H}_{17}), q(\text{C}_4\text{H}_{14}), q(\text{C}_5\text{H}_{12})$ |
| 43 | 2874 | 2875 | 2875 2878 2878 | 2877 2878 2878 2878 | 2863 2869 2870 2873 | $q(\text{C}_5\text{H}_{12}), q(\text{C}_4\text{H}_{14}), q(\text{C}_3\text{H}_{17})$ |
| 44 | 2878 | 2879 | 2878 2879 2880 | 2881 2881 2883 2883 | 2873 2875 2880 2882 | $q(\text{C}_4\text{H}_{14}), q(\text{C}_4\text{H}_{15}), q(\text{C}_5\text{H}_{12}), q(\text{C}_3\text{H}_{17})$ |
| 45 | 2889 | 2930 | 2885 2885 2890 | 2887 2887 2889 2889 | 2877 2883 2897 2911 | $q(\text{C}_2\text{H}_{18}), q(\text{C}_2\text{H}_{19})$ |
| 46 | 2910 | 2856 | 2917 2919 2919 | 2918 2918 2919 2919 | 2912 2914 2916 2921 | $q(\text{C}_6\text{H}_{11}), q(\text{C}_6\text{H}_{10}), q(\text{C}_5\text{H}_{13})$ |
| 47 | 2919 | 2919 | 2918 2919 2920 | 2919 2919 2919 2920 | 2917 2917 2920 2924 | $q(\text{C}_4\text{H}_{15}), q(\text{C}_4\text{H}_{14}), q(\text{C}_5\text{H}_{13})$ |



Окончание табл. 4

| № п/п | $\nu_{\text{кон1}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{кон2}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{трим}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{тетр1}},$ см^{-1} | $\nu_{\text{тетр2}},$ см^{-1} | Формы колебаний конформеров 1,2 |
|----------|--|--|--|---|---|--|
| 48 | 2922 | 2920 | 2921 2924 2925 | 2922 2922 2923 2924 | 2921 2922 2925 2927 | $q(\text{C}_3\text{H}_{16}), q(\text{C}_5\text{H}_{13})$ |
| 49 | 2927 | 2925 | 2923 2927 2929 | 2926 2927 2928 2930 | 2928 2929 2932 2933 | $q(\text{C}_5\text{H}_{13}), q(\text{C}_3\text{H}_{16}), q(\text{C}_4\text{H}_{14})$ |
| 50 | 2936 | 2935 | 2929 2933 2934 | 2933 2934 2936 2936 | 2935 2939 2939 2941 | $q(\text{C}_2\text{H}_{19}), q(\text{C}_2\text{H}_{18})$ |
| 51 | 3548 | 3536 | 3268 3322 3380 | 3129 3204 3221 3249 | 3269 3354 3359 3533 | $q(\text{O}_7\text{H}_8)$ |

В работе [1] определены спектрально-структурные признаки конформеров различного строения. По колебаниям ν_9 (деформационные колебания кольца), ν_{15} (деформационные колебания групп CH_2), ν_{16} (валентное колебание связи C-O) в области 400–1000 см^{-1} можно установить аксиальное или экваториальное положение гидроксильной группы относительно углеродного кольца молекулы. Оба конформера 1, 2 имеют экваториальную ориентацию OH-группы, и их геометрия не меняется при комплексообразовании, поэтому при переходе от них к их Н-комплексам указанные колебания не претерпевают значительных изменений, частотные сдвиги составляют 1–5 см^{-1} . Маятниковые деформационные колебания групп CH_2 , $\nu_{13} = 887$ и $\nu_{14} = 891$ см^{-1} , перекрываются в спектрах конформеров 1, 2, образуя общий пик. В тримере данные колебания спектрально различимы: колебанию ν_{13} соответствует интенсивный пик на частоте 871 см^{-1} , а колебанию ν_{14} – пик малой интенсивности на частоте 891 см^{-1} . Для спектров тетрамеров 1, 2 колебания ν_{13}, ν_{14} имеют общий контур. В области частот 400–1000 см^{-1} для Н-комплексов наблюдается появление новых характерных пиков достаточно большой интенсивности, соответствующих деформационным колебаниям с участием гидроксильной группы, обусловленных образованием водородных связей: для тримера на частотах 682, 723, 905 см^{-1} ; для тетрамера 1 на частотах 783, 867 см^{-1} ; для тетрамера 2 на частотах 638, 717, 817 см^{-1} .

В области 1000–1600 см^{-1} определены спектрально-структурные признаки конформеров, позволяющие установить геометрическое

положение атома водорода в двугранном угле $\text{H}_8\text{-O}_7\text{-C}_1\text{-H}_9$. Это частоты ν_{17}, ν_{18} валентных колебаний связей C-C, ν_{19} – деформационных колебаний $\beta(\text{CCH})$, $\nu_{34} - \beta(\text{CCH})$ с примесью $\beta(\text{OCH})$ и неплоских колебаний $\chi(\text{H}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$, $\chi(\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_9)$. Колебание ν_{17} в спектрах конформеров и Н-комплексов изменяется незначительно, частотные сдвиги составляют не более 5 см^{-1} . Колебание ν_{18} в спектре конформера 2 (1054 см^{-1}) сдвинуто относительно конформера 1 (1043 см^{-1}) на 11 см^{-1} в высокочастотную область, в Н-комплексах данному колебанию соответствуют частоты в интервале 1051–1055 см^{-1} . В спектре тетрамера 2 имеет место значительное увеличение интенсивности данного колебания на частоте 1055 см^{-1} , что может служить спектральным признаком цепочечного тетрамера. В конформерах 1, 2 колебания $\nu_{19} - \nu_{21}$ перекрываются, образуя одну общую полосу с максимумами на частотах 1094 см^{-1} (для конформера 1) и 1074 см^{-1} (для конформера 2). В тримере и тетрамере 1 эта полоса, с максимумами на частотах 1081 см^{-1} для тримера и 1085 см^{-1} для тетрамера 1 сохраняется. В рассчитанном спектре тетрамера 2 имеются два пика: с максимумами 1085 и 1114 см^{-1} . Колебания $\nu_{22} - \nu_{24}$ имеют очень малую интенсивность в спектре конформера 2, проявляются в спектрах конформера 1 и Н-комплексов с практически одинаковыми интенсивностями и частотным сдвигом в пределах 10 см^{-1} для различных комплексов. Для колебания ν_{27} ($\beta(\text{C}_1\text{O}_7\text{H}_8)$, $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{18})$), $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{19})$, $\chi(\text{H}_9\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_{10})$) в Н-комплексах (на частоте 1320 см^{-1}) наблюдается сдвиг в высокочастотную область относительно конформеров



1, 2: на 28 см^{-1} относительно конформера 1 и 10 см^{-1} относительно конформера 2. Этот сдвиг обусловлен влиянием образования водородной связи. В тетрамере 2 данному колебанию соответствует пара пиков на частотах $1309, 1320 \text{ см}^{-1}$. При образовании тетрамера 2 одна гидроксильная группа не образует водородную связь, и дополнительный пик на частоте 1309 см^{-1} соответствует плоскому деформационному колебанию $\beta(\text{C-OH})$ с её участием. Деформационное колебание ν_{29} ($\chi(\text{H}_{18}\text{C}_2\text{C}_1\text{H}_9)$, $\beta(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_{18})$, $\chi(\text{H}_{16}\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_{18})$) в спектрах Н-комплексов имеет большую интенсивность по сравнению со спектрами конформеров 1, 2 и проявляется в интервале $1356\text{--}1357 \text{ см}^{-1}$, т.е. сдвинуто в высокочастотную сторону на $9\text{--}11 \text{ см}^{-1}$ относительно положения в спектре конформера 1 и в низкочастотную сторону на $28\text{--}30 \text{ см}^{-1}$ относительно положения в спектре конформера 2. Колебание ν_{34} является спектрально-структурным признаком конформеров 1, 2, различающихся величиной двугранного угла Н-О-С-Н. Частоты, соответствующие данному колебанию, в спектрах конформеров 1, 2 отличаются на 11 см^{-1} . В спектре тримера данному колебанию соответствуют три пика с максимумами $1451, 1465, 1477 \text{ см}^{-1}$, в спектрах тетрамеров 1, 2 наблюдается по два пика: для тетрамера 1 с максимумами $1471, 1483 \text{ см}^{-1}$, для тетрамера 2 с максимумами $1426, 1483 \text{ см}^{-1}$. Колебание ν_{34} является спектрально-структурным признаком как конформеров, так и Н-комплексов циклогексанола.

В области $2750\text{--}3650 \text{ см}^{-1}$ спектров Н-комплексов также имеет место расщепление частот свободных конформеров. Спектры Н-комплексов в области $2750\text{--}2950 \text{ см}^{-1}$ представляют собой суперпозицию колебаний $q(\text{C-H})$ конформеров 1, 2. Валентным колебаниям гидроксильной группы в спектре конформеров 1, 2 соответствовали малоинтенсивные пики с максимумами $3548, 3536 \text{ см}^{-1}$. В спектрах Н-комплексов данным колебаниям соответствуют пики высокой интенсивности, сдвинутые в низкочастотную сторону относительно их положений в спектрах конформеров 1, 2 на $150\text{--}340 \text{ см}^{-1}$. В спектре тримера валентным колебаниям ОН-групп соответствуют частоты $3268, 3322, 3380 \text{ см}^{-1}$; в спектре тетрамера 1 – частоты $3204, 3221 \text{ см}^{-1}$; в спектре тетрамера 2 – частоты $3269, 3359 \text{ см}^{-1}$, а также 3533 см^{-1} – малоинтенсивное колебание гидроксильной группы, не участвующей в образовании водородной связи.

Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния (КР) Н-комплексов (рис. 3) в области

$400\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ отличаются от спектров конформеров 1, 2: появляются новые пики с максимумами $682, 723, 871 \text{ см}^{-1}$ в спектре тримера, $964, 986 \text{ см}^{-1}$ в спектре тетрамера 1, $638, 717, 817 \text{ см}^{-1}$ в спектре тетрамера 2.

В области $1000\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ нет характерных полос для идентификации Н-комплексов различного строения. Спектры Н-комплексов в данной области похожи, но отличаются от спектров конформеров 1, 2. Колебания ν_{18}, ν_{19} для Н-комплексов ближе по частоте и интенсивности к аналогичным колебаниям конформера 2, а колебания ν_{22}, ν_{23} больше соответствуют аналогичным колебаниям конформера 1. Колебания $\nu_{24}, \nu_{25}, \nu_{26}$ спектрально различимы в спектрах конформеров 1, 2 и образуют общий спектральный контур в спектрах Н-комплексов. Колебание ν_{27} сдвинуто в спектрах КР Н-комплексов, как и в ИК спектрах. Колебания ν_{32}, ν_{33} в спектрах конформеров 1, 2 и Н-комплексов различаются по частоте. В спектре тетрамера 1 колебанию ν_{33} конформера соответствуют 2 пика с максимумами 1394 и 1402 см^{-1} . Частота колебания ν_{34} конформеров 1, 2 в спектрах Н-комплексов расщепляется, сдвигаясь на 15 и 26 см^{-1} (тример), на 26 и 37 см^{-1} (тетрамер 1) в высокочастотную сторону и на 10 см^{-1} в низкочастотную и на 1 см^{-1} в высокочастотную сторону (тетрамер 2).

Образование водородной связи, как отмечалось выше, трансформирует область валентных колебаний $q(\text{C-H})$ ($2750\text{--}2950 \text{ см}^{-1}$) свободных конформеров. Их спектры и спектры Н-комплексов сильно различаются. Частоты валентных колебаний $q(\text{C-H})$ при комплексообразовании смещаются и расщепляются на три компоненты в спектре тримера или четыре компоненты в спектрах тетрамеров (см. табл. 4). Расщепление для некоторых из частот может быть незначительным, а для некоторых, например, для ν_{40} конформеров 1, 2, достаточно большим, превышающим 100 см^{-1} .

На рис. 4 представлены рассчитанные ИК спектры Н-комплексов в сравнении с экспериментальными спектрами различных полиморфных модификаций циклогексанола. Их анализ в области $400\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ позволяет сделать вывод о соответствии спектра тетрамера 1 кристаллической фазе II, а тетрамера 2 – кристаллической фазе III. Высокоинтенсивному пику на частоте 767 см^{-1} в спектре кристаллической фазы II соответствует характерное для тетрамера 1 колебание на частоте 783 см^{-1} .

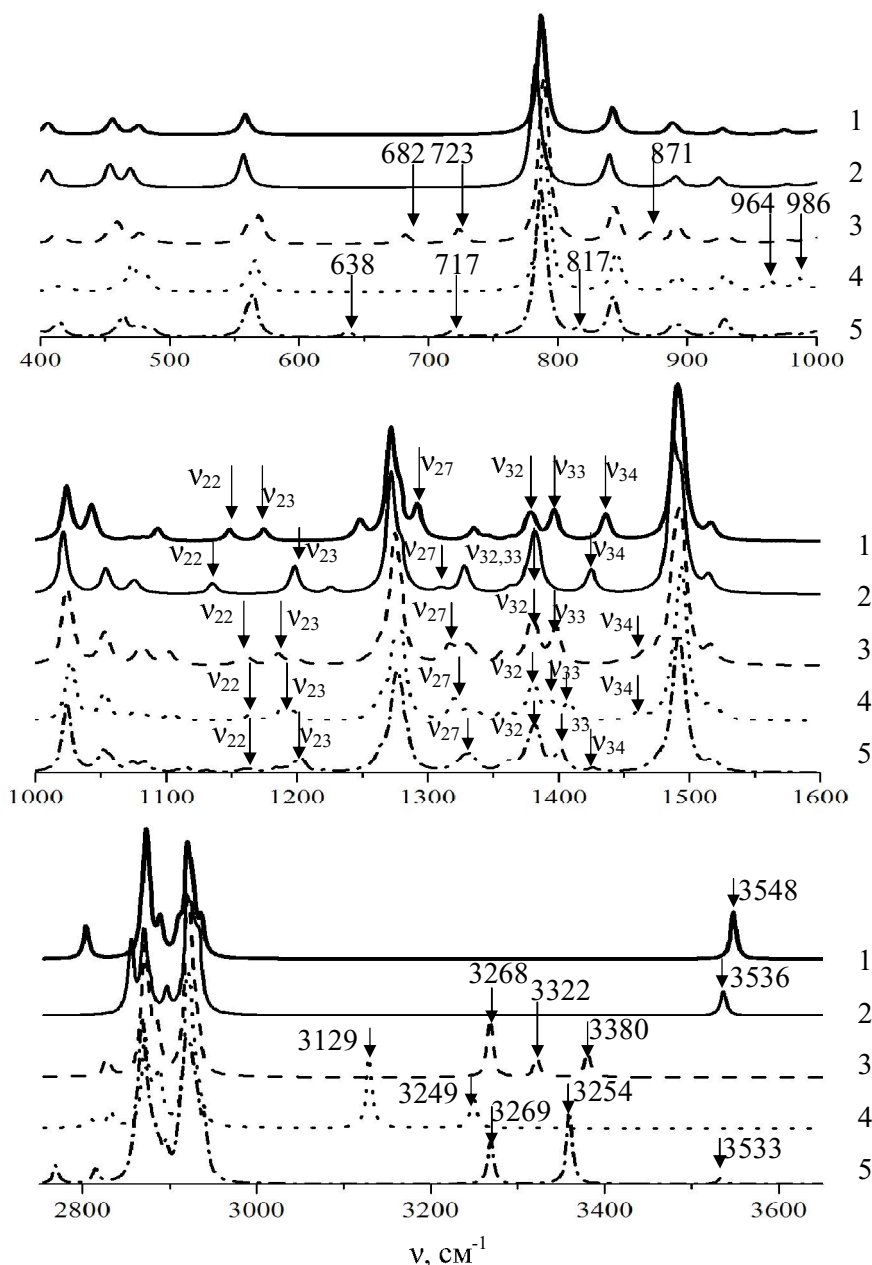


Рис. 3. Рассчитанные спектры КР конформеров и Н-комплексов циклогексанола: 1 – конформер 1; 2 – конформер 2; 3 – тример; 4 – тетрамер 1; 5 – тетрамер 2

Распределение интенсивности в области 860–895 cm^{-1} в спектр тетрамера 1 лучше согласуется с областью 835–895 cm^{-1} экспериментального спектра кристаллической фазы II. Следует отметить также, что распределение интенсивности в указанной области в спектре тримера так же хорошо согласуется с экспериментальным в спектре фазы II. Этот факт может быть объяснен, если предположить, что полученные кристаллические фазы не являются вполне чистыми и в исследуемых образцах циклогексанола могут содержаться разные водородные комплексы. Характерным

для тетрамера 2 колебаниям с частотами 638, 717 cm^{-1} можно отнести полосу 670–750 cm^{-1} в экспериментальном спектре кристаллической фазы III, а колебаниям с частотами в области 770–850 cm^{-1} того же комплекса пики в области 780–865 cm^{-1} фазы III.

На основании анализа спектров Н-комплексов в области 1000–1600 cm^{-1} не удается объяснить наличия характерного для кристаллической фазы II широкого интенсивного пика с максимумом 1517 cm^{-1} . К нормальным колебаниям с частотами в области 1440–1530 cm^{-1} рассчитанных спектров

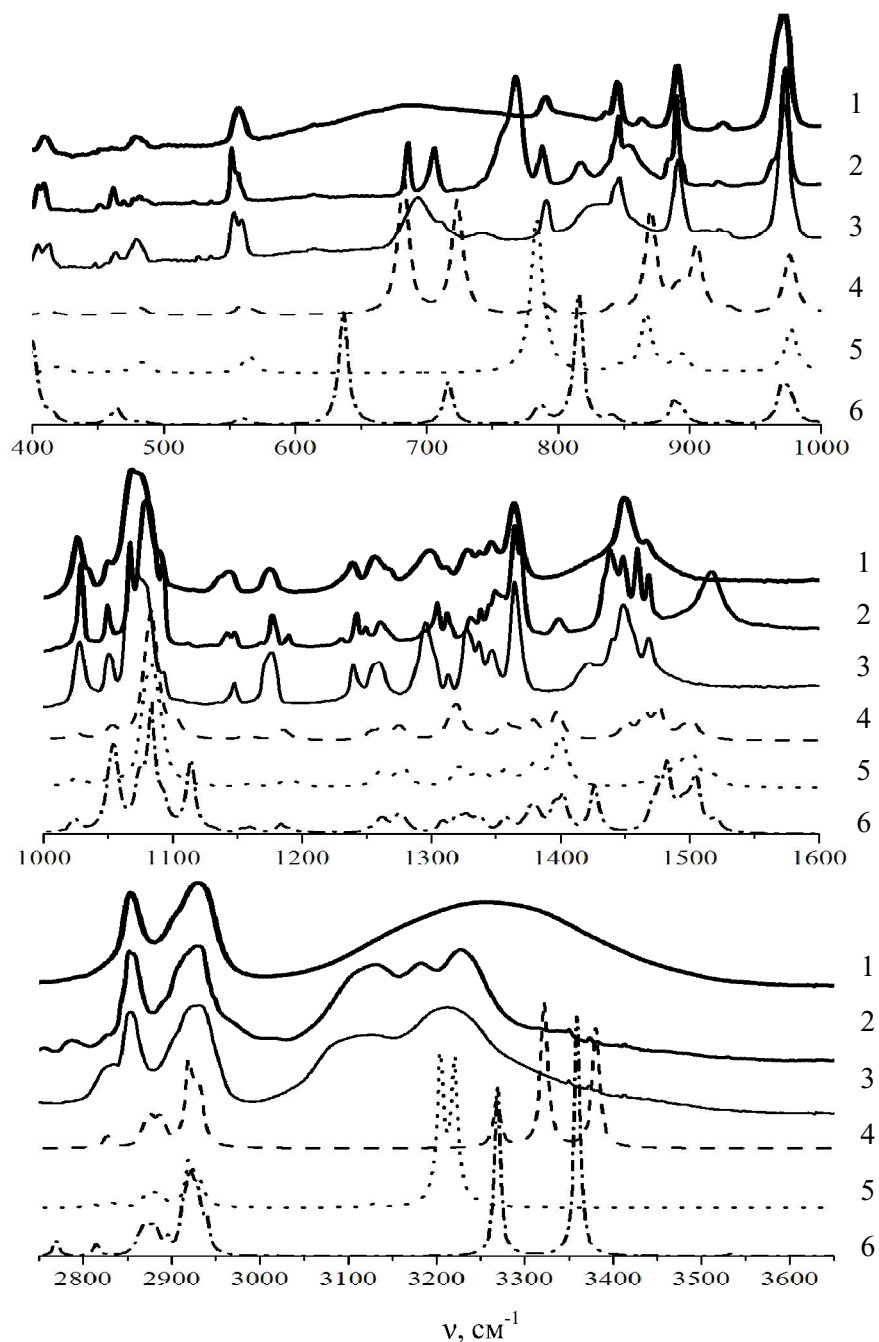


Рис. 4. ИК спектры циклогексанола: экспериментальные: 1 – пластическая фаза; 2 – фаза II; 3 – фаза III; теоретические: 4 – тример; 5 – тетрамер 1; 6 – тетрамер 2

Н-комплексов этот пик не может быть отнесен. Наличие данного пика в кристаллической фазе II может быть вызвано резонансными эффектами. Не исключено, что в этой области измеренного спектра циклогексанола в кристаллической фазе II проявляются колебания с составными частотами или обертоны. Для проверки истинности выдвинутых положений следует провести моделирование конформеров циклогексанола и его

Н-комплексов в ангармоническом приближении. Но это другая задача, результаты которой заслуживают отдельного рассмотрения.

В области валентных колебаний С-Н и О-Н связей наблюдается лучшее согласие с экспериментом как по частотам, так и по интенсивностям. Этого следовало ожидать, поскольку учет образования водородных связей приблизил модель к реальной системе.



Выводы

На основе результатов построения структурно-динамических моделей конформеров 1, 2 и Н-комплексов циклогексанола методом ТФП с использованием функционала V3LYP и базиса 6-31G (d) установлено их строение и вычислены геометрические параметры. Комплексообразование не изменяет конформацию молекулы, при этом изменяется лишь геометрия фрагментов вблизи водородных мостиков.

Рассчитанные спектры Н-комплексов лучше согласуются с экспериментальными. Сдвиг рассчитанного ИК спектра относительно экспериментального в высокочастотную сторону обусловлен точностью расчета, определяемой выбранным квантово-механическим методом, базисом и гармоническим приближением.

Анализ изменений спектрально-структурных признаков (частот) конформеров различного строения при комплексообразовании позволяет заключить, что колебания ν_9 , ν_{16} , ν_{14} , ν_{15} , по которым можно установить аксиальное или экваториальное положение гидроксильной группы относительно углеродного кольца молекулы, при комплексообразовании изменяются незначительно по частоте. Колебания $\nu_{17} - \nu_{19}$, ν_{34} остаются спектрально-структурными признаками и для Н-комплексов, по которым можно установить 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 и их Н-комплексов сделано предположение о реализации в кристаллических фазах II, III тетрамеров 1, 2 соответственно. Пластическая фаза может представлять собой смесь Н-комплексов различного строения, составленных из различных конформеров.

Моделирование конформеров циклогексанола и их Н-комплексов в гармоническом приближении не позволило теоретически обосновать существование в спектре кристаллической фазы II достаточно широкой полосы с максимумом на частоте 1517 см^{-1} . Для решения этого вопроса

и уточнения интерпретации спектров циклогексанола необходимо моделирование конформеров циклогексанола и их Н-комплексов в ангармоническом приближении.

Список литературы

1. Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Моисейкина Е. А. ИК спектры циклогексанола и структурно-динамическая модель молекулы // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2012. Сер. Физика. Т. 12, вып.1. С. 54–62.
2. Kelley K. K. Cyclohexanol and the third law of thermodynamics // J. Amer. Chem. Soc. 1929. Vol. 51. P. 1400–1406.
3. Neelakantan R. Raman spectra of cyclohexanol // Proc. Mathematical Sciences. 1963. Vol. 57. P. 94–102.
4. Green J. R., Griffith W. T. Phase transformations in solid cyclohexanol // J. Phys. Chem. Solids. 1965. Vol. 26. P. 631–637.
5. Adachi K., Suga H., Seki S. Phase changes in crystalline and glassy-crystalline cyclohexanol // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. Vol. 41. P. 1073–1087.
6. Wunderlich B. The detection of conformational disorder by thermal analysis // Pure & Appl. Chem. 1989. Vol. 61, № 8. P. 1347–1351.
7. 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.
8. 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.
9. Ibberson R. M., Parsons S., Allan D. R., Bell T. Polymorphism in cyclohexanol // Acta Cryst. 2008. B. 64. P. 573–582.
10. 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.
11. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
12. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
13. Frisch J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.
14. Иогансен А. В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи // Водородная связь / ред. Н. Д. Соколов. М. : Наука, 1981. С. 112–155.