

УДК 539.194:678.623

Е.Ю. БОБКОВА, В.С. ВАСИЛЬЕВА, М.А. КСЕНОФОНТОВ, Л.Е. ОСТРОВСКАЯ, М.Б. ШУНДАЛОВ

СПЕКТРАЛЬНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

The Fourier-transform infrared spectra of crystal state resorcinol, hydroquinone, catechol and deiterosubstituted analogous have been measured in the frequency range $4000\div 50$ cm^{-1} . In approach of a valence-force field and model of quasi-isolated molecule normal coordinate and potential energy distribution (PED) analysis was made. On the basis of obtained results, the detailed interpretation of crystal state spectra have been presented. The OH-groups position influence on the spectral characteristics and PED have been analyzed. The PED characteristic bands of sufficient intensity, which can be used for polymer structure studying, have been revealed.

Спектрально-структурные исследования дигидроксибензолов в конденсированном состоянии представляют как теоретический, так и практический интерес, учитывая необходимость анализа многокомпонентных смесей и полимеров на их основе. При этом следует принимать во внимание наличие у дигидроксибензолов трех изомеров (резорцин, гидрохинон и пирокатехин) и возможность образования внутри- и межмолекулярных водородных связей. Теоретические же расчеты колебательных спектров данных соединений (в том числе и квантовохимические) относятся к газообразному состоянию [1–9], к тому же имеются расхождения в отнесении ряда колебательных полос, особенно в длинноволновой области спектров.

В настоящей работе нами в рамках модели квазиизолированной молекулы проведены теоретические расчеты частот и форм нормальных колебаний (НК) и проанализированы распределения потенциальной энергии (РПЭ) по естественным колебательным координатам, а также оценены силовые поля для кристаллического состояния. Предварительно выполнены модельные расчеты для молекулы фенола в газовой фазе и кристаллическом состоянии и проанализировано влияние агрегатного состояния на формы ее колебаний и РПЭ [10].

Методика эксперимента

ИК-спектры кристаллических фенола и дигидроксибензолов регистрировались на Фурье-спектрофотометре Bruker-Vertex-70 в области $4000\div 50$ cm^{-1} с разрешающей способностью 2 cm^{-1} . Образцы готовились в виде дисков с наполнителем из KBr и суспензии в вазелиновом масле, в длинноволновой области использовались окошки из полиэтилена высокого давления. Положения пиков перекрывающихся полос определяли методом Фурье-самодеконволюции с использованием программного обеспечения Omnic-E.S.P.5.1. Параллельно для уточнения предварительного отнесения частот нормальных колебаний регистрировались ИКС дейтероаналогов. Для получения дейтероаналогов образцы исходных соединений трехкратно перекристаллизовывались с D_2O и выдерживались в предварительно осушенном боксе. Анализ их ИК-спектров в области колебаний $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{OD})$ позволяет предположить, что реакция изотопозамещения прошла приблизительно на 50 %.

Теоретические расчеты нормальных колебаний выполнялись классическим методом теории колебаний [11] на основе полученного ранее обобщенного валентно-силового поля для молекул фенола и резорцина [12]. Силовые поля уточнялись путем решения обратных спектральных задач (ОСЗ) для кристаллического состояния. Геометрические параметры взяты из [3, 13, 14].

Результаты и их обсуждение

Инфракрасные спектры кристаллических дигидроксибензолов в средней области представлены на рис. 1, а в длинноволновой области – на рис. 2, здесь же приведены спектры их дейтероаналогов.

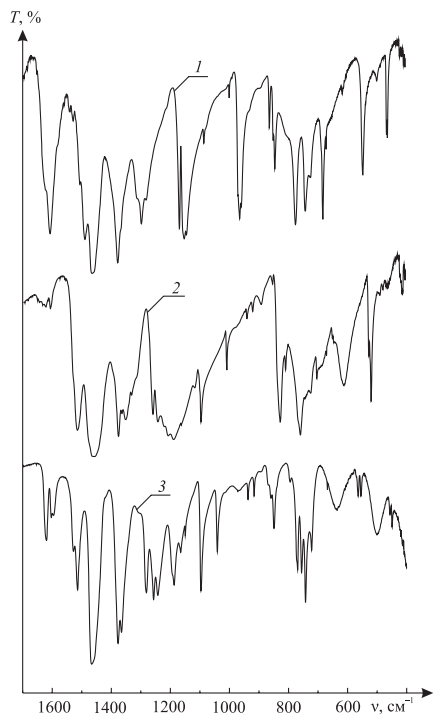


Рис. 1. ИК-спектры кристаллических резорцина (1), гидрохинона (2) и пирокатехина (3)

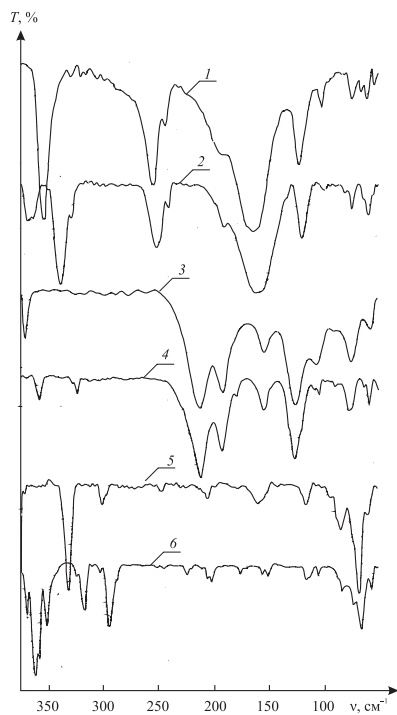


Рис. 2. Длинноволновые ИК-спектры кристаллических резорцина-Н (1), резорцина-Д (2), гидрохинона-Н (3), гидрохинона-Д (4), пирокатехина-Н (5), пирокатехина-Д (6)

Обозначения естественных колебательных координат в молекуле резорцина даны на рис. 3 (для молекул гидрохинона и пирокатехина они аналогичны). Экспериментальные значения частот для резорцина, гидрохинона и пирокатехина в кристаллическом и газообразном [15, 16] состояниях и результаты теоретических расчетов частот нормальных колебаний и РПЭ содержатся в табл. 1–3. В табл. 2 приведен также спектр комбинационного рассеяния света гидрохинона в кристаллическом состоянии [15].

Для всех моделей с учетом данных по изотопозамещению предварительно анализировались формы колебаний и РПЭ, полученные при использовании исходного силового поля (нулевое приближение), затем уточнялись частоты и силовые поля путем решения ОСЗ. Так, в случае резорцина при решении ОСЗ для кристаллического состояния формы колебаний изменялись незначительно по сравнению с нулевым приближением. Большинство колебаний, как и у фенола, смешанные по форме, при этом следует отметить некоторые отличия в РПЭ по отношению к фенолу [10]. Координата растяжения связи $q(\text{CC})$ основной вклад вносит в колебания с частотами 1622, 1605, 1324, 1227, 1164, 1077, 1000, 967 см^{-1} , а координата деформации валентного угла $\delta(\text{CCH})$ – в колебания с частотами 1488, 1458, 1297 см^{-1} , причем вклады обеих координат в соответствующие колебания молекулы резорцина несколько менее выражены, чем у фенола. По полученным нами данным, вклад координаты $q(\text{CC})$ в колебание с частотой 1000 см^{-1} у фенола составляет 83 % [10], а у резорцина для соответствующего колебания – 65 %. Обратная картина наблюдается для колебаний, основной составляющей РПЭ которых является изменение координаты валентного угла $\alpha(\text{COH})$. Вклад данной координаты в РПЭ колебания Q11 (в таблицах обозначение колебаний совпадает с обозначением для фенола в [10]) с частотой 1380 см^{-1} у резорцина составляет 59 %, а у соответствующего колебания фенола находится в пределах 15÷27 % для различных рассчитанных моделей отнесения [10]. То же характерно и для координаты $q(\text{CO})$. У резорцина ее вклад в РПЭ для колебания Q13 с частотой 1140 см^{-1} составляет 64 %, а у фенола при расчете для трех различных моделей отнесения – 38, 33 и 26 % [10].

В эксперименте в области 1220÷1380 см^{-1} для кристаллического резорцина наблюдается усложнение спектра по сравнению с газообразным состоянием, что можно объяснить формированием у молекулы резорцина в первом случае сильных межмолекулярных водородных связей. Проведенный для кристаллического состояния теоретический анализ НК подтверждает данное предположение. Так, для зарегистрированных в эксперименте колебаний с частота-

ми 1377 и 1285 см^{-1} , отнесенных нами к Q11 и Q14, в нулевом приближении и после решения ОСЗ получен преобладающий вклад в РПЭ координаты $\alpha(\text{COH})$. Следует отметить, что проявление данных полос в ИКС характерно только для конденсированного состояния резорцина, что свидетельствует об изменении электронной плотности в COH -группе при образовании водородных связей. В спектре газовой фазы частоты этих колебаний маскируются широкой интенсивной полосой с максимумом при 1300 см^{-1} и плечом при 1320 см^{-1} (для кристаллического состояния они проявляются при 1297 и 1312 см^{-1}), которые отнесены нами к колебаниям Q15 и Q12 соответственно.

Полученные в расчете неплоские колебания с частотами 952 , 930 , 842 , 776 см^{-1} являются высокохарактеристичными по форме (вклад координаты $\gamma(\text{CH})$ выхода связи C-H из плоскости бензольного кольца составляет для них $85\div 97\%$). В эксперименте с ними сопоставлены значения 945 , 930 , 844 , 773 см^{-1} . Колебание с частотой 684 см^{-1} по форме отвечает в основном изменению координаты торсионного угла $\tau(\text{OH})$ с небольшим вкладом $\tau(\text{CC})$. Данное колебание отнесено к экспериментальному значению 680 см^{-1} . Координата $\gamma(\text{CO})$ выхода связи из плоскости кольца определяет основную составляющую РПЭ колебаний Q30 и Q33. Остальные колебания, в том числе и дополнительное (по отношению к фенолу) Q30a, имеют смешанную форму. Для уточнения их отнесения в длинноволновой области привлекались данные по спектрам изотопозамещенного аналога. В длинноволновом ИК-спектре резорцина-D проявляются достаточно интенсивные полосы при 374 и 334 см^{-1} . Здесь наибольший сдвиг при изотопозамещении должны испытывать колебания, в форму которых основной вклад вносит координата $\tau(\text{OH})$, что позволило две данные частоты отнести к Q30 и Q30a (изотопические сдвиги 19 и 14% соответственно).

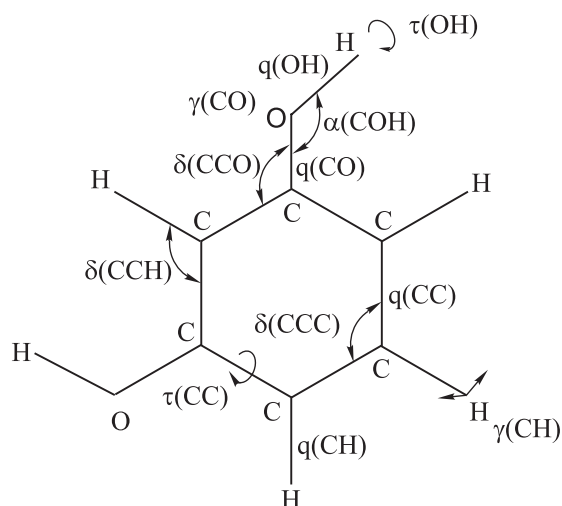


Рис. 3. Обозначение естественных колебательных координат в молекуле резорцина

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические частоты колебаний и РЭП по естественным колебательным координатам молекулы резорцина

Колебание	$\nu, \text{ см}^{-1}$		$\nu_{\text{расч}}, \text{ см}^{-1}$	РПЭ, %
	газ (ИК)	крист. (КР)		
1	2	3	4	5
Q1	3654	3207	3213 A'	100 q(OH)
Q2	3651	—	3213 A'	100 q(OH)
Q3	3064	3064	3057 A'	100 q(CH)
Q4	3053	3053	3049 A'	100 q(CH)
Q5	3039	—	3047 A'	100 q(CH)
Q6	3036	3036	3043 A'	100 q(CH)
Q7	1620	1620	1622 A'	$64q(\text{CC}) + 17\delta(\text{CCH}) + 7\alpha(\text{COH}) + 7\delta(\text{CCC}) + 5\delta(\text{CCO})$
Q8	1610	1608	1605 A'	$67q(\text{CC}) + 11\alpha(\text{COH}) + 7\delta(\text{CCH}) + 7\delta(\text{CCC}) + 7\delta(\text{CCO})$
Q9	1484	1489	1488 A'	$56\delta(\text{CCH}) + 36q(\text{CC})$
Q10	1440 пл.	1458	1458 A'	$43\delta(\text{CCH}) + 21\alpha(\text{COH}) + 27q(\text{CC})$
Q11	—	1381	1380 A'	$59\alpha(\text{COH}) + 19\delta(\text{CCH}) + 12q(\text{CC}) + 7q(\text{CO})$
Q12	1320 пл.	1312	1324 A'	$59q(\text{CC}) + 18q(\text{CO}) + 13\delta(\text{CCC})$
Q15	1300	1297	1297 A'	$74\delta(\text{CCH}) + 12\alpha(\text{COH}) + 12q(\text{CC})$
Q14	—	1285	1288 A'	$56\alpha(\text{COH}) + 17q(\text{CC}) + 16\delta(\text{CCH})$
Q16	—	1225	1227 A'	$62q(\text{CC}) + 31\delta(\text{CCH}) + 7\alpha(\text{COH})$
Q18	1168	1168	1164 A'	$67q(\text{CC}) + 29\delta(\text{CCH})$
Q13	1140	1152	1140 A'	$64q(\text{CO}) + 17q(\text{CC}) + 8\delta(\text{CCC})$
Q17	1080	1085	1077 A'	$59q(\text{CC}) + 22\delta(\text{CCH}) + 9\delta(\text{CCO})$
Q19	—	998	1000 A'	$65q(\text{CC}) + 17q(\text{CO}) + 14\delta(\text{CCC})$
Q19a	948	963	967 A'	$64q(\text{CC}) + 20\delta(\text{CCH}) + 8\delta(\text{CCC}) + 7\delta(\text{CCO})$
Q20	—	945	952 A''	90 $\gamma(\text{CH})$
Q21	—	930	930 A''	85 $\gamma(\text{CH})$
Q23	841	844	842 A''	86 $\gamma(\text{CH})$

1	2	3	4	5
Q24	–	800	785 A'	45δ(CCH) + 26δ(CCC) + 10q(CC) + 9α(COH)
Q25	762	773	776 A''	97γ(CH)
Q26	–	740	742 A''	36γ(CO) + 36τ(OH) + 21γ(CH)
Q22	688	680	684 A''	95τ(OH)
Q29	624 сл.	614	615 A''	35τ(CC) + 28γ(CH) + 23γ(CO) + 15τ(OH)
Q27	550	544	557 A'	45δ(CCC) + 27q(CO) + 10q(CC) + 10δ(CCO)
Q28	528	528	533 A'	53δ(CCC) + 22q(CO) + 15δ(CCO) + 7δ(CCH)
Q31	480	496	488 A'	79δ(CCO) + 10δ(CCH) + 9q(CC)
Q30	–	463	464 A''	61γ(CO) + 19τ(OH) + 19τ(CC)
Q30a	–	388	389 A''	39γ(CO) + 31τ(CC) + 23τ(OH)
Q31a	–	362	359 A'	81δ(CCO) + 14q(CC)
Q32	–	255	232 A''	41γ(CO) + 25τ(CC) + 18τ(OH) + 15γ(CH)
Q33	–	244	200 A''	62γ(CO) + 23τ(OH) + 10γ(CH)

Для кристаллических гидрохинона и пирокатехина в нулевом приближении получено менее точное по сравнению с резорцином совпадение расчетных и экспериментальных величин. Это связано с перераспределением электронной плотности внутри молекулы диоксибензолов в зависимости от взаимного положения OH-заместителей, что и определяет иные динамические и кинематические взаимодействия.

Таблица 2

**Экспериментальные и теоретические частоты колебаний и РПЭ
по естественным колебательным координатам молекулы гидрохинона**

Колебание	ν, см ⁻¹			ν _{расч.} см ⁻¹		РПЭ, %
	газ (ИК)	крист. (ИК)	ν _{крист.} (КР)	исх.	ОСЗ	
Q1	3640	3220	–	3281 B _u	3221 B _u	100q(OH)
Q2	–	–	–	3281 A _g	3221 A _g	100q(OH)
Q3	–	–	3069	3059 B _u	3059 B _u	100q(CH)
Q4	–	–	–	3053 A _g	3053 A _g	100q(CH)
Q5	3030	3030	–	3053 B _u	3053 B _u	100q(CH)
Q6	–	–	–	3050 A _g	3050 A _g	100q(CH)
Q7	1670	1625	1627	1627 A _g	1646 A _g	69q(CC) + 11δ(CCO) + 10α(COH)
Q8	1615	1610	1610	1610 A _g	1583 A _g	68q(CC) + 11δ(CCH) + 6q(CO)
Q9	1521	1518	–	1505 B _u	1500 B _u	33q(CC) + 28α(COH) + 16δ(CCO) + 15δ(CCH)
Q10	1455	1473	–	1464 B _u	1489 B _u	48δ(CCH) + 29q(CC) + 13q(CO)
Q11	–	1377, 1354	–	1362 B _u	1373 B _u	68q(CC) + 30α(COH)
Q15	–	1332	–	1342 A _g	1341 A _g	68δ(CCH) + 21α(COH) + 8q(CC)
Q12	1324	1310	–	1316 B _u	1320 B _u	66q(CC) + 25 δ(CCH) + 6α(COH)
Q14	–	1259	1259	1247 A _g	1264 A _g	57α(COH) + 23δ(CCH) + 17q(CO)
Q16	1249	1243	–	1234 B _u	1243 B _u	49q(CC) + 37α(COH) + 13δ(CCH)
Q13	–	1209	–	1189 A _g	1204 A _g	49q(CO) + 27q(CC) + 12α(COH)
Q18	1178	1190	–	1118 B _u	1162 B _u	40q(CC) + 25δ(CCH) + 22α(COH)
Q17	–	1165	1169	1167 A _g	1145 A _g	94δ(CCH) + 6q(CO)
Q19	1087	1097	–	1005 B _u	1067 B _u	54q(CC) + 19 δ(CCH) + 14q(CO) + 13δ(CCC)
Q20	–	1009	–	1008 A _u	1007 A _u	93γ(CH)
Q19a	–	920, 940	–	887 A _g	913 A _g	77q(CC) + 13δ(CCC) + 4δ(CCO)
Q21	–	890	–	880 A _u	873 A _u	52 γ(CH) + 31γ(CO) + 9τ(CC) + 8τ(OH)
Q22	–	853	867	905 B _g	904 B _g	53τ(OH) + 27γ(CO) + 15τ(CC)
Q23	–	–	835	828 B _g	835 B _g	52γ(CH) + 31τ(OH) + 10γ(CO)
Q26	821	829, 809	–	856 A _u	845 A _u	69τ(OH) + 22γ(CH) + 6γ(CO)
Q24	754	758	–	721 B _u	744 B _u	54q(CO) + 20δ(CCC) + 17q(CC)
Q25	–	742	–	747 B _g	739 B _g	77γ(CH) + 11τ(CC) + 10γ(CO)
Q29	–	702, 691	702	693 B _g	717 B _g	49γ(CH) + 21τ(CC) + 16γ(CO) + 14τ(OH)
Q27	–	675, 648	651	688 A _g	679 A _g	68δ(CCC) + 14δ(CCH) + 12q(CC)
Q31	–	551	551	518 A _g	522 A _g	81δ(CCO) + 10δ(CCH) + 8δ(CCC)
Q30	518	526, 517	–	549 A _u	548 A _u	41γ(CO) + 35τ(CC) + 18γ(CH) + 6τ(OH)
Q28	–	487	478	452 A _g	462 A _g	43δ(CCC) + 25q(CO) + 11q(CC)
Q32	–	414	–	412 A _u	410 A _u	69τ(CC) + 16τ(OH) + 8 γ(CO)
Q31a	–	407	–	388 B _u	392 B _u	79δ(CCO) + 19q(CC)
Q30a	–	378	378	306 B _g	375 B _g	41γ(CO) + 29γ(CH) + 14τ(OH) + 16τ(CC)
Q33	–	212, 192	–	138 A _u	145 A _u	40γ(CO) + 23τ(OH) + 23τ(CC) + 14γ(CH)

**Экспериментальные и теоретические частоты колебаний и РПЭ
по естественным колебательным координатам молекулы пирокатехина**

Колебание	ν , см ⁻¹		ν расч., см ⁻¹		РПЭ, %
	газ (ИК)	крист. (ИК)	исх.	ОСЗ	
Q1	3680	3451	3223 A'	3446 A'	100q(OH)
Q2	3607	3326	3223 A'	3321 A'	100q(OH)
Q3	3062	3069	3058 A'	3058 A'	100q(CH)
Q4	–	3060	3056 A'	3056 A'	100q(CH)
Q5	–	3052	3053 A'	3053 A'	100q(CH)
Q6	–	–	3053 A'	3053 A'	100q(CH)
Q7	1620	1619	1623 A'	1613 A'	72q(CC) + 8δ(CCH) + 7α(COH) + 7δ(CCO)
Q8	1603	1603	1609 A'	1596 A'	71q(CC) + 16δ(CCH)
Q9	1520	1527, 1514	1511 A'	1510 A'	58δ(CCH) + 27q(CC) + 7α(COH)
Q10	–	1466	1464 A'	1473 A'	29δ(CCH) + 33q(CC) + 22α(COH) + 13δ(CCO)
Q11	1365	1377	1359 A'	1362 A'	55q(CC) + 15δ(CCH) + 25α(COH)
Q15	1324	1365 1362	1357 A'	1359 A'	55δ(CCH) + 26α(COH) + 15q(CC)
Q12	–	1281	1324 A'	1275 A'	37q(CC) + 30q(CO) + 19δ(CCC)
Q14	1251	1256 1242	1240 A'	1243 A'	40δ(CCH) + 33α(COH) + 13q(CC)
Q16	1200	1194	1221 A'	1208 A'	28q(CC) + 27α(COH) + 28δ(CCH)
Q18	–	1188	1184 A'	1185 A'	63δ(CCH) + 19q(CC) + 14α(COH)
Q13	1162	1165 1150	1154 A'	1159 A'	41q(CO) + 39(CC) + 12δ(CCH)
Q17	1098	1096	1095 A'	1104 A'	36q(CC) + 30 δ(CCH) + 11δ(CCO) + 11δ(CCC) + +11α(COH)
Q19	1022	1041	1027 A'	1025 A'	88q(CC) + 6δ(CCH)
Q20	–	937	942 A''	929 A''	82γ(CH)
Q21	921	916	920 A''	923 A''	91γ(CH)
Q23	861	859, 852	833 A''	844 A''	31γ(CH) + 28γ(CO) + 21τ(OH) + 21τ(CC)
Q24	–	849	844 A'	855 A'	41δ(CCC) + 23q(CO) + 21δ(CCO) + 11δ(CCH)
Q19a	–	769	781 A''	782 A''	41q(CC) + 26q(CO) + 23δ(CCC)
Q22	760	755	778 A''	769 A''	49τ(OH) + 48γ(CH)
Q26	740	742	760 A''	749 A''	65γ(CH) + 29τ(OH)
Q25	–	722	703 A''	715 A''	97γ(CH)
Q29	–	635	646 A''	636 A''	26γ(CH) + 29τ(CC) + 28τ(OH) + 16γ(CO)
Q27	–	564	569 A'	560 A'	37δ(CCO) + 25δ(CCC) + 12α(COH) + 11q(CC)
Q31	–	554	536 A'	545 A'	41δ(CCO) + 28δ(CCC) + 12q(CO) + 11q(CC)
Q30	–	502	499 A''	504 A''	29γ(CO) + 34τ(CC) + 32τ(OH)
Q28	–	450, 452	457 A'	447 A'	28δ(CCO) + 54δ(CCC) + 15q(CO)
Q31a	–	334	349 A''	339 A''	85δ(CCO)
Q30a	–	302	277 A''	313 A''	27τ(OH) + 35γ(CO) + 29τ(CC)
Q32	–	210	207 A''	213 A''	79γ(CO) + 16τ(OH)
Q33	–	200	177 A''	170 A''	44γ(CO) + 19τ(CC) + 31τ(OH)

У гидрохинона, молекула которого в свободном состоянии относится к группе симметрии C_{2h} и имеет центр инверсии, 36 внутренних колебаний распадаются на 4 типа симметрии, часть из которых (типы A_u и B_u) активна только в ИКС, другая же (типы A_g и B_g) – только в СКР. В кристаллическом состоянии правила запрета частично снимаются вследствие некоторого искажения геометрии молекулы из-за образования водородных связей, что приводит к значительному усложнению спектра. Тем не менее анализ ИК- и КР-спектров гидрохинона в кристаллическом и газообразном состоянии, а также данных по дейтерозамещению позволяет провести отнесение частот колебаний и в спектре твердой фазы. Так, интенсивные в КР и не проявляющиеся в ИКС газовой фазы частоты 1259, 1169, 867, 651, 478 см⁻¹ (для ИКС кристаллического состояния – 1259, 1165, 853, 675, 487) отнесены нами к колебаниям симметрии A_g , а 378 – к B_g . Проявляющиеся только в ИКС газовой фазы и не проявляющиеся в СКР частоты 1324, 1249, 1178, 1087, 754 см⁻¹ (соответственно 1310, 1243, 1190, 1097, 758 для кристаллического состояния) отнесены к колебаниям типа B_u , а 821, 518 см⁻¹ (829, 809, 526, 517 для кристаллического состояния) – к A_u . В длинноволновом спектре гидрохинона-D присутствуют частоты 362 и 327 см⁻¹, которые можно сопоставить с колебаниями гидрохинона-H при 414 и 378 см⁻¹. Коэффициенты изотопического сдвига в данном случае составляют 11 и 13 % соответственно и удовле-

творительно коррелируют с полученными значениями парциальных вкладов координаты $\tau(\text{OH})$ в РПЭ данных колебаний, что свидетельствует о корректности отнесения частот в длинноволновой области спектра.

Для гидрохинона предварительный анализ частот и форм НК в нулевом приближении выявил довольно существенные отличия форм колебаний Q11, Q12, Q13, Q16, Q17, Q18, Q21, Q22, Q23, Q24, Q25, Q26, Q30 по сравнению с расчетом для модели молекулы резорцина. Как уже указывалось, подобное различие форм колебаний может объясняться иными кинематическими и динамическими взаимодействиями в бензольном кольце у данных молекул вследствие изменения взаимного положения гидроксильных групп, а для кристаллического состояния – также дополнительным влиянием образующихся водородных связей. В результате решения ОСЗ ряд из них (колебания Q13, Q16, Q18, Q21, Q30) по формам приблизились к аналогичным колебаниям молекулы резорцина, формы других заметно отличаются. Так, в РПЭ колебания Q11 у гидрохинона более выражен вклад координаты $q(\text{CC})$ и менее – $\alpha(\text{COH})$, для резорцина наблюдалось обратное. В ИСК кристаллического гидрохинона к этому колебанию отнесены две полосы значительной интенсивности при 1377 и 1354 cm^{-1} , расщепление, наблюдаемое в данном случае, можно объяснить образованием у гидрохинона различного типа водородных связей. Колебание Q12 у гидрохинона в основном валентное, как и у резорцина, и отвечает растяжению связей кольца $q(\text{CC})$, но у последнего, кроме координаты $q(\text{CC})$, в данное колебание вносит вклад и $q(\text{CO})$. Колебание Q17 высокохарактеристично и практически полностью вызвано деформацией углов $\delta(\text{CCH})$ (у резорцина преобладает вклад валентной составляющей $q(\text{CC})$). Данное колебание у гидрохинона обладает симметрией A_g и отнесено к средней по интенсивности полосе, которая проявляется как в ИКС (1165 cm^{-1}), так и в СКР (1169 cm^{-1}) кристаллического состояния и отсутствует в ИК-спектре газовой фазы. Подобный эффект в конденсированной фазе может объясняться частичным снятием альтернативного запрета вследствие искажения геометрии молекулы. Длинноволновое колебание Q24, происходящее в плоскости бензольного кольца, наоборот, в основном валентное у гидрохинона (вклады $q(\text{CO})$ и $q(\text{CC})$ составляют 54 и 17 % соответственно) и сильно смешанное деформационное у резорцина.

Неплоские колебания гидрохинона в целом менее характеристичны (вклад координаты $\gamma(\text{CH})$ в колебания Q21, Q23, Q25 находится в пределах 52÷77 %), чем резорцина (вклад $\gamma(\text{CH})$ составляет 85÷97 %). Для координаты $\tau(\text{OH})$ изменение взаимного положения заместителей у гидрохинона по сравнению с резорцином приводит к уменьшению ее составляющей в РПЭ Q22 и увеличению в РПЭ Q26.

Из дигидроксибензолов молекула пирокатехина представляет наиболее сложный случай (см. табл. 3). В кристаллическом состоянии у нее реализуются как внутри-, так и межмолекулярные водородные связи, что существенно усложняет интерпретацию колебательного спектра. При отнесении частот колебаний, кроме анализа экспериментального ИКС кристаллического пирокатехина, использовались данные по спектрам газовой фазы [15, 16], а также результаты квантовохимических расчетов методом DFT [9].

Как и в двух предыдущих случаях, при использовании исходного силового поля колебания Q7, Q8 отвечают в основном растяжению связей бензольного кольца. Колебания Q12, Q17, Q16, Q19, Q19a имеют также различные вклады координаты $q(\text{CC})$. При этом, если у резорцина Q19 и Q19a близки по частоте и вклады координаты $q(\text{CC})$ в РПЭ практически равны (~50 %), то у пирокатехина эти колебания значительно отличаются по частоте и форме (вклады координаты $q(\text{CC})$ составляют 88 и 41 % соответственно). В области 1520÷1200 cm^{-1} в спектре газовой фазы [15, 16] присутствуют две полосы – при 1365 и 1324 cm^{-1} и очень интенсивная полоса при 1251 cm^{-1} , отнесенные нами к колебаниям Q11, Q15 и Q14 соответственно. В спектре кристаллического пирокатехина здесь проявляются полосы при 1377 и 1365 cm^{-1} , которые несколько смещены в коротковолновую область по сравнению с газовой фазой и имеют большую относительную интенсивность, а также широкая хорошо расщепленная полоса с максимумами при 1281, 1256, 1242 cm^{-1} . Полоса при 1281 cm^{-1} отвечает колебанию Q12 (в спектре газовой фазы она, по-видимому, маскируется очень интенсивной полосой при 1261 cm^{-1}), а расщепленная полоса с максимумами при 1256, 1242 cm^{-1} – колебанию Q14, вклад координаты $\alpha(\text{COH})$ в форму которого составляет 33 %. Расщепление данной полосы в спектре твердой фазы может объясняться формированием у пирокатехина сети внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Следует отметить, что ИКС пирокатехина-D в области 400÷350 cm^{-1} существенно усложнен по сравнению со спектром пирокатехина-H (см. рис. 2 (5, 6)). В СКР пирокатехина-H при температуре 133 К наблюдались четыре полосы 471, 458, 453 и 443 cm^{-1} , две из которых – 471 и 453 cm^{-1} при дей-

терировании смещались к 361 и 305 см^{-1} соответственно [17] и были отнесены к торсионным колебаниям $\tau(\text{OH})$. С этим выводом согласуются и данные работы [18]. В ИКС кристаллического пирокатехина регистрируется широкая полоса с максимумом при 502 см^{-1} и расщепленная полоса при 450–452 см^{-1} . В спектре дейтероаналога проявляется ряд полос с максимумами при 376, 367, 364, 356 см^{-1} , которые, вероятнее всего, отвечают колебанию с участием торсионной координаты $\tau(\text{OH})$. Наблюдаемое в данной области ИКС увеличение числа полос, возможно, вызвано одновременным присутствием в образце $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHOD}$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OD})_2$. Кроме того, в кристаллическом состоянии не исключено образование водородных связей различного типа. На основании сказанного полоса при 502 см^{-1} отнесена к колебанию Q30, РПЭ которого и значение изотопического сдвига (27 %) свидетельствуют в пользу данного отнесения.

Проведенный анализ экспериментальных и теоретических колебательных спектров дигидроксibenзолов, находящихся в конденсированном состоянии, показал, что во всех случаях колебания носят в основном групповой характер. Естественные координаты, связанные с группой OH, вносят существенный вклад в РПЭ многих колебаний, причем формы их в длинноволновой области наиболее чувствительны к взаимному положению OH-групп в кольце. Участие гидроксильных групп в образовании межмолекулярных водородных связей обуславливает сдвиг частот этих колебаний в конденсированном состоянии. Так, колебание Q26 всех исследованных изомеров обладает большой интенсивностью, но его форма зависит от координаты изменения торсионного угла $\tau(\text{OH})$, что может приводить к смещению его частоты при формировании полимерной структуры. Наибольшей характеристичностью для всех исследованных изомеров обладают неплоские колебания Q20 и Q25, форма которых практически полностью определяется координатой $\gamma(\text{CH})$ выхода связей CH из плоскости кольца. Однако, поскольку интенсивность колебания Q20 во всех случаях мала, а колебание Q25 (773 см^{-1} (резорцин), 722 см^{-1} (пирокатехин), 742 см^{-1} (гидрохинон)) проявляется достаточно активно, последнее можно использовать в качестве аналитического при исследовании полимеров на основе диоксибензолов. Кроме того, как аналитическую можно рассматривать среднюю по интенсивности полосу при 1169 см^{-1} у гидрохинона, которая по форме отвечает высокохарактеристичному полностью симметричному деформационному колебанию $\delta(\text{CCH})$ и в кристаллическом состоянии проявляется как в ИКС, так и в СКР.

1. Caminati W., DiBernardo S., Schafer L. et al. // J. Mol. Struct. 1990. Vol. 240. P. 263.
2. Imhof P., Brause R., Kleinermanns K. // J. Mol. Spectr. 2002. Vol. 211. P. 133.
3. Kudchadker S. A., Zwolinski B. J. // J. Mol. Struct. 1978. Vol. 48. P. 271.
4. Puebla C., Ha T.-K. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1990. Vol. 204. P. 337.
5. Kim K., Jordan K. D. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 241. P. 39.
6. Chung G., Kwon O., Kwon Y. // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. P. 9415.
7. Parra R. D., Calderon C. E. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2004. Vol. 682. P. 235.
8. Mandado M., Graña A. M., Mosquera R. A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. Vol. 6. P. 4391.
9. Burgi T., Leutwyler S. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. № 10. P. 8418.
10. Бобкова Е. Ю., Васильева В. С., Ксенофонтов М. А., Умрейко Д. С. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2008. № 1. С. 12.
11. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритм вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., 1981.
12. Мироненко В. Н., Роголевич Н. Л., Ксенофонтов М. А. // ЖПС. 1986. Т. 44. № 1. С. 68.
13. Caminati W., Melandri S., Favero L. B. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. P. 8569.
14. Onda M., Hasunuma K., Hashimoto T., Yamaguchi I. // J. Mol. Struct. 1987. Vol. 159. P. 243.
15. <http://riodb01.ibase.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access).
16. Wilson H. W. // Spectrochim Acta A. 1974. Vol. 30. P. 2141.
17. Tylli H., Konschinn H. // J. Mol. Struct. 1979. Vol. 57. P. 13.
18. Шундалов М. Б., Пицевич Г. А., Ксенофонтов М. А., Умрейко Д. С. // ЖПС. 2007. Т. 74. № 5. С. 598.

Поступила в редакцию 10.06.09.

Елена Юрьевна Бобкова – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химии полимерных материалов и природных органических соединений НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

Виктория Сергеевна Васильева – научный сотрудник лаборатории физико-химии полимерных материалов и природных органических соединений НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

Михаил Александрович Ксенофонтов – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физико-химии полимерных материалов и природных органических соединений НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

Людмила Евгеньевна Островская – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химии полимерных материалов и природных органических соединений НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

Максим Борисович Шундалов – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической оптики.