

УДК 544.(173.3+18):547.633.6

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ
ДИФЕНИЛФТАЛИДА И ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА**

© 2011 Н.М. Шишлов*, С.Л. Хурсан

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН**Статья поступила 15 апреля 2010 г.**С доработки — 9 сентября 2010 г.*

Обнаружено расщепление полосы поглощения (ПП) $\nu(\text{C}=\text{O})$ порядка 12 см^{-1} в ИК спектрах дифенилфталида (ДФФ) в кристаллической фазе и в растворе CCl_4 . В кристаллической фазе это расщепление, вероятно, вызвано неэквивалентностью молекул ДФФ в кристаллографической ячейке, в растворе — димеризацией молекул ДФФ посредством диполь-дипольных и/или водородных связей. Теоретический низкочастотный сдвиг ПП $\nu(\text{C}=\text{O})$ для комплекса двух молекул ДФФ (по сравнению с одиночной молекулой) в приближении РВЕ/3 ξ составляет 14 см^{-1} , что близко к экспериментально наблюдаемому расщеплению. В двух квантово-химических приближениях (ВЗЛУР/6-311G(d,p) (I) и РВЕ/3 ξ (II)) рассчитаны оптимальная структура и колебательный спектр ДФФ. Приближение I лучше передает интенсивности, а приближение II — частоты ИК спектра ДФФ. Почти все 48 ПП ИК спектра ДФФ отнесены к теоретическим нормальным колебаниям (модам). На основании распределения потенциальной энергии по естественным координатам и визуализации колебаний экспериментальные ПП (и соответствующие им моды) отнесены к валентным и деформационным колебаниям определенных связей в молекуле ДФФ. В частности, к валентным колебаниям $\nu(\text{—OC—O—})$ и $\nu(\text{—C—O—})$ лактонного цикла ДФФ приписаны ПП при 1107 и 970 см^{-1} соответственно, что отличается от общепринятого ранее отнесения. Результаты интерпретации спектра ДФФ использованы для отнесения ряда ПП в ИК спектре полидифениленфталида (ПДФ), для которого ДФФ является модельным соединением. Согласно расчетам в приближении II колебательного спектра модельной валентно-связанной димерной молекулы интенсивная сложная ПП в ИК спектре ПДФ при $800\text{—}870 \text{ см}^{-1}$ обусловлена в основном неплоскостными деформационными колебаниями связей С—Н в 1,4-замещенных бензольных кольцах бифенильных фрагментов полимера и деформационными колебаниями лактонного цикла.

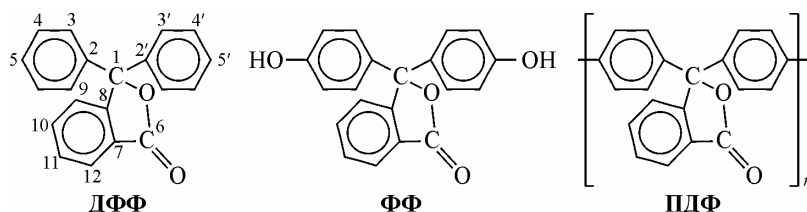
Ключевые слова: колебательные спектры, теория функционала плотности, фталиды, полиариленфталиды, фенолфталеин.

ВВЕДЕНИЕ

Дифенилфталид (ДФФ) является модельным соединением как для полиариленфталидов (ПАФ) — пленкообразующих полимеров с фталидным циклом в главной цепи, типичным представителем которых является полидифениленфталид (ПДФ), так и для фталейновых красителей типа фенолфталеина (ФФ). ПАФ являются представителями класса кардовых полимеров и обладают рядом интересных химических и физических свойств [1, 2]. Актуальной задачей для ПАФ остается интерпретация их ИК спектров. Обычной практикой при отнесении ИК полос поглощения (ПП) полимеров на первом этапе являются привлечение литературных спектральных данных по родственным низкомолекулярным веществам и непосредственное сопоставление ИК спектров полимеров со спектрами модельных соединений [3, 4]. За состоянием фта-

* E-mail: shishlov@anrb.ru

лидного цикла при превращениях фталеиновых красителей можно следить методом ИК спектроскопии [5], что приводит к необходимости более глубокого понимания их ИК спектров. В настоящей работе предпринята попытка экспериментального и теоретического изучения ИК спектра ДФФ и сопоставления его с ИК спектром ПДФ. Нам известна только одна работа [6] по изучению ДФФ методом ИК спектроскопии, в которой приведено 9 ПП и сделано отнесение трех из них.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифенилфталид, синтезированный по методике [7] и дважды перекристаллизованный из бензола, имеет температуру плавления 114,5—115 °С. Индивидуальность ДФФ подтверждается методами хромато-масс-спектрометрии (спектрометр Thermo Finnigan MAT 95XP) и ЯМР (спектрометр Bruker AM 300). Содержание единственной обнаруженной примеси с массой 246 менее 1%. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C раствора ДФФ в CDCl_3 наблюдаются только сигналы, которые соответствуют единственной структуре ДФФ. Сигналы ЯМР ^{13}C и часть сигналов ЯМР ^1H были отнесены следующим образом: 1 — 91,62; 2,2' — 140,87; 3,3' — 128,46; 4,4' — 127,08; 5,5' — 128,52; 6 — 169,67; 7 — 125,52; 8 — 151,98; 9 — 125,96 (7,92); 10 — 134,16 (7,66); 11 — 129,36 (7,52); 12 — 124,20 (7,57) (указаны номер атома углерода из структурной формулы ДФФ, значения химического сдвига в м.д. для сигнала ЯМР ^{13}C и ^1H (в скобках)). Сигналы 10 протонов двух фенильных колец проявляются тесной группой в области 7,27—7,40 м.д. Синтез ПДФ описан в [1, 2]. ИК спектры ДФФ (в таблетках KBr, в эмульсиях в вазелиновом масле (ВМ) и гексахлорбутадие (ГХБД), а также в растворе CCl_4) и ПДФ (пленки) регистрировали на Фурье-спектрофотометре IR Prestige фирмы Shimadzu. Разложение составных полос на лоренцевы составляющие проводили с помощью программы OriginPro 7.0. Оптимизацию геометрических параметров молекулы ДФФ и решение колебательной задачи выполняли в программе ПРИРОДА 06 [8] в приближении РВЕ/3 ξ (II) [9, 10] или в программе PC GAMESS/Firefly QC [11], частично основанной на исходном коде GAMESS (US) [12], методом B3LYP/6-311G(d,p) (I) [13—15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение ИК спектров ДФФ, зарегистрированных в разных средах, показывает, что в них присутствуют главным образом одни и те же ПП, которые близки как по положению в спектре, так и по форме. Далее в основном будут использоваться данные по ИК спектрам ДФФ в вазелиновом масле (и частично — в ГХБД) (рис. 1, спектры 1 и 2), так как для них наблюдается максимальное число неискаженных ПП при достаточно хорошем разрешении. Для образцов в KBr, например, разрешение спектров чуть хуже, чем для образцов в ВМ, а для образцов в растворе CCl_4 в спектрах мешают собственные полосы растворителя при 1649, 1240, 1000 и 780 cm^{-1} .

В ИК спектрах ДФФ по интенсивности выделяется ПП в области $\sim 1770 \text{ cm}^{-1}$, которая, несомненно, относится к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$). Следует отметить, что во всех полученных нами экспериментальных ИК спектрах ДФФ эта полоса имеет сложную форму, которую можно представить, как это показано на рис. 2, суммой двух или трех лоренцевых составляющих линий. Там же приведено положение максимумов отдельных компонент карбонильной ПП. Какова же причина появления двух сравнимых по интенсивности близко лежащих компонент ПП $\nu(\text{C}=\text{O})$? Расщепление карбонильной полосы часто наблюдается в ИК спектрах соединений различных классов [16]. В частности, заметное расщепление ПП $\nu(\text{C}=\text{O})$ обнару-

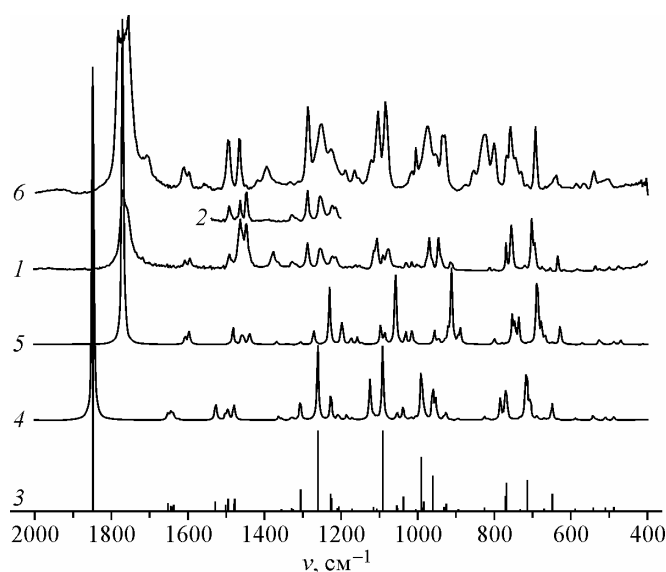


Рис. 1. Экспериментальные и теоретические ИК спектры ДФФ:

1 — эмульсия в ВМ; 2 — эмульсия в ГХБД; 3 — расчет в приближении V3LYP/6-311G(*d,p*); 4 — то же, что в 3, лоренцева форма линии с шириной на полувысоте ($\Delta_{1/2}$) 5 см^{-1} ; 5 — расчет в приближении PBE/3 ζ , лоренцева форма линии с $\Delta_{1/2} = 5 \text{ см}^{-1}$; 6 — ИК спектр пленки ПДФ ($d = 20 \text{ мкм}$)

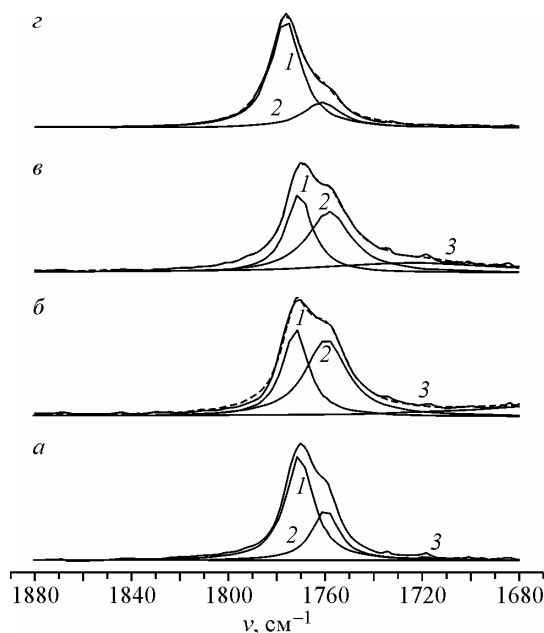


Рис. 2. Разложение на лоренцевы составляющие ИК полос поглощения валентных колебаний связи С=О ДФФ при разных способах приготовления образцов:

a — эмульсия в ГХБД (1771; 1760; 1719); *б* — таблетка КВг (1772; 1760; 1669); *в* — эмульсия в ВМ (1771; 1759; 1727); *з* — раствор в CCl_4 , $[C] \sim 0,14 \text{ моль/л}$ (1777, 1765). В круглых скобках приведены положения лоренцевых компонент в см^{-1}

жено в ИК спектрах образцов родственного для ДФФ фенолфталеина в твердом состоянии [5, 17] — зафиксированы перекрывающиеся полосы при 1738 и 1725 см^{-1} . Авторы [5] указывают несколько возможных причин такого расщепления: образование циклических димеров, наличие различных конформеров, влияние кристаллического состояния, резонанс Ферми. Интересно, что для ряда фталидов подобное расщепление действительно объясняется резонансом Ферми [18], но в ИК спектре ДФФ в области $870\text{—}890 \text{ см}^{-1}$ нет заметных ПП. Так что в нашем случае резонанс Ферми как причину расщепления ПП $\nu(\text{C}=\text{O})$ можно, очевидно, исключить. Не соответствует действительности и предположение о существовании различных конформеров ДФФ, в том числе атропоизомеров, т.е. изомеров, обусловленных отсутствием вращения вокруг простой связи. Конформационный анализ, выполненный в приближении PBE/3 ζ , свидетельствует о том, что дисротаторное вращение фенильных заместителей характеризуется единственным минимумом на ППЭ ДФФ, в котором плоскости бензольных колец развернуты относительно друг друга на 80° и расположены под углами 112 и 106° к плоскости фталидного бицикла. Величина конформационного барьера при этом составляет всего $3,1 \text{ кДж/моль}$, что свидетельствует о практически незатрудненном вращении фенильных колец. Отметим также, что наличие конформеров для раствора ДФФ в CDCl_3 при комнатной температуре не фиксируется методом ЯМР.

Наиболее естественной причиной расщепления ПП $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ИК спектре твердого состояния ФФ является наличие двух неэквивалентных молекул в кристаллографической ячейке [17], которое показано методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [19, 20]. Неэквивалентность молекул ФФ обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}\text{—}\text{O}$. Для ДФФ данных по строению кристаллов нет, но по аналогии с ФФ можно также предположить, что удвоение карбонильной ПП обязано существованию двух неэквивалентных молекул

в кристаллографической ячейке ДФФ. Межмолекулярные силы в кристалле ДФФ слабее водородных связей между молекулами ФФ, поэтому низкочастотный сдвиг и расщепление карбонильной полосы в случае ДФФ меньше, чем для ФФ.

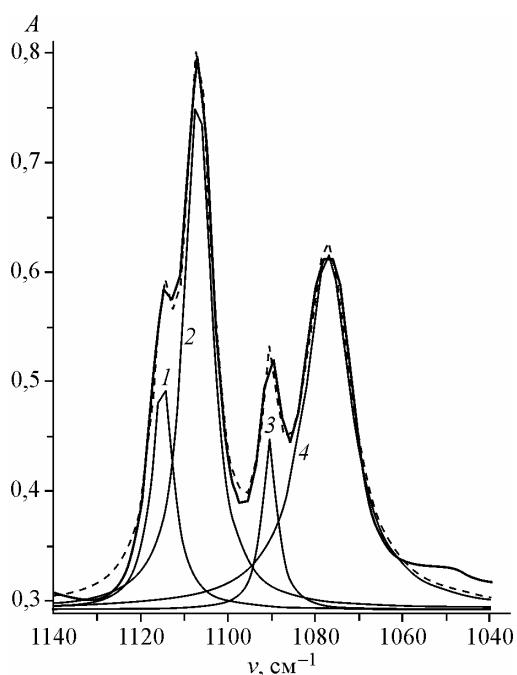
Для объяснения причины расщепления ПП $\nu(\text{C}=\text{O})$ ДФФ в растворе CCl_4 следует иметь в виду, что молекула ДФФ, согласно квантово-химическим расчетам, обладает значительным дипольным моментом $\sim 4,5$ Д [21], что способствует образованию димеров. Проявление в ИК спектрах ассоциации даже менее полярных молекул типа ДМСО и ацетона неоднократно описано в литературе. Теоретическое моделирование методом РВЕ/3 ξ димерного комплекса ДФФ свидетельствует, что межмолекулярное связывание обусловлено, по крайней мере, двумя причинами: диполь-дипольным взаимодействием и образованием $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ водородных связей. В димере ДФФ расстояние между карбонильными группами составляет ~ 6 Å при их приблизительно антиколлинеарном расположении, что соответствует величине энергии взаимодействия диполей порядка -10 кДж/моль. Кроме того, наблюдается координация одной из связей $\text{C}-\text{H}$ фенильного заместителя первой молекулы ДФФ по карбонильному атому кислорода другой молекулы фталида. Теоретическое моделирование методом РВЕ/3 ξ предсказывает практически одинаковую длину $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ водородной связи $2,5$ Å в димере ДФФ и в модельном комплексе дифенилфталида с молекулой бензола. Суммарный эффект при димеризации ДФФ, вычисленный из полных энергий, составляет $-16,8$ кДж/моль. Таким образом, для раствора ДФФ в CCl_4 наблюдаемое расщепление объясняется, скорее всего, самоассоциацией молекул растворенного вещества посредством диполь-дипольных и/или $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ водородных связей: компонента при 1777 cm^{-1} обусловлена мономерами, а компонента при 1765 cm^{-1} — димерами ДФФ. Расчет колебательного спектра в приближении II для мономера дает $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1770$ cm^{-1} , а для димера $\nu_s(\text{C}=\text{O}) = 1750$ cm^{-1} (слабая линия) и $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) = 1756$ cm^{-1} (сильная линия), т.е. теоретическое расщепление полос мономера и димера 14 cm^{-1} , что близко к экспериментальному расщеплению 12 cm^{-1} . Вклад длинноволновой компоненты карбонильной ПП уменьшается при разбавлении раствора, что также согласуется с гипотезой о самоассоциации молекул ДФФ в CCl_4 .

Следующий вопрос, касающийся экспериментальных ИК спектров ДФФ, это вопрос о выделении других отдельных линий на участках спектра, где наблюдается явное перекрывание полос. По крайней мере, часть отдельных ПП мы выделили разложением комплексных участков спектра на лоренцевы компоненты, как это показано для одного из участков спектра на рис. 3. По возможности полный ИК спектр ДФФ с учетом разложения сложных ПП приведен в табл. 1, где использованы данные спектров в ВМ и ГХБД. Ясно, что часть ПП можно отнести к определенным колебаниям согласно руководствам по ИК спектроскопии [4, 27, 28] и доступным литературным данным по ДФФ [6] и трифенилкарбинолу [30, 31].

Известно, что применение методов квантовой химии позволяет проводить довольно приемлемые расчеты частот и интенсивностей линий в ИК спектрах молекул и таким образом удается достигнуть

Рис. 3. Разложение участка экспериментального ИК спектра ДФФ (эмульсия в ВМ) в области 1100 cm^{-1} на лоренцевы составляющие. Положение максимумов, ширина на полувысоте (cm^{-1}) и пиковая интенсивность отдельных компонент:

1 — 1115, 6, 0,19(17); 2 — 1107, 7, 0,45(40); 3 — 1090, 4, 0,15(13); 4 — 1077, 13, 0,31(27). В круглых скобках приведены интенсивности компонент в относительных единицах, примененных в табл. 1



Т а б л и ц а 1

Полосы поглощения в экспериментальных ИК спектрах ДФФ и ПДФ и их вероятное отнесение к теоретическим нормальным колебаниям (модам) молекулы ДФФ.
Расчет в приближении V3LYP/6-311G(d,p)

ДФФ							ПДФ	
ν_{\max} , см ⁻¹	I , отн.ед.	Мода	ν_n , см ⁻¹	I , D ² /amu·Å ²	Распределение потенциальной энергии по естественным координатам	Отнесение нормальных колебаний	ν_{\max} , см ⁻¹	I , отн.ед.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
3095	2	$\nu_{98}-\nu_{108}$	3202-3167	0,09-0,59		$\nu(\text{C-H})$	<u>3094</u>	<u>1,3</u>
3070	7						<u>3075</u>	<u>3</u>
3035	5	ν_{102}	3182	0,59	$s(23-18)0,14+s(24-19)0,46+$ $+s(26-21)0,29$		<u>3051</u>	<u>5</u>
							<u>3032</u>	<u>7</u>
<u>1771</u>	<u>110</u>	ν_{94}	1847	12,17	$s(2-1)0,88$	$\nu(\text{C=O})$	1773	188
1609	12	ν_{93}	1652	0,24	$s(5-4)0,11+b(6-5)0,31+$ $+s(7-6)0,34+s(9-8)0,11+b(9-8-7)0,22$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{фбк}}+\delta(\text{C-C-C})_{\text{фбк}}$	1611	15
1597	15	ν_{92}	1645	0,17	$s(19-18)0,08+b(19-18-17)0,11+$ $+s(21-20)0,28$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{бк}}+\delta(\text{C-C-C})_{\text{бк}}$	1597	11
		ν_{91}	1643	0,14	$s(28-27)0,1+s(29-28)0,09+$ $+b(29-28-27)0,13+s(31-30)0,27$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{бк}}+\delta(\text{C-C-C})_{\text{бк}}$		
		ν_{90}	1638	0,19	$s(5-4)0,29+s(6-5)0,17+$ $+s(8-7)0,10+s(9-8)0,18$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{фбк}}$		
1491	18	ν_{87}	1529	0,28	$b(20-19-18)0,16+b(22-17-$ $-16)0,13+b(23-18-17)0,16+$ $+b(26-21-20)0,18$	$\delta(\text{C-H})_{\text{пл.бк}}+\delta(\text{C-C-C})_{\text{бк}}$	1495	35
1466	25						1466	37
1447	36	ν_{86}	1526	0,33	$b(30-29-28)0,16+b(32-27-$ $-15)0,15+b(33-28-27)0,16+$ $+b(35-30-29)0,16+b(36-31-30)0,15$	$\delta(\text{C-H})_{\text{пл.бк}}+\delta(\text{C-C-C})_{\text{бк}}$		
		ν_{85}	1502	0,18	$s(5-4)0,21+s(6-5)0,09+s(8-7)0,08+$ $+s(9-8)0,08+b(10-6-5)0,23+$ $+b(11-7-6)0,12+b(13-9-8)0,17$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{фбк}}+\delta(\text{C-H})_{\text{пл.фбк}}$		
		ν_{84}	1496	0,37	$b(7-6-5)0,18+b(8-7-6)0,18+$ $+b(11-7-6)0,19+b(12-8-7)0,28$	$\delta(\text{C-C-C})_{\text{фбк}}+$ $+\delta(\text{C-H})_{\text{пл.фбк}}$		
		ν_{83}	1481	0,21	$b(24-19-18)0,19+b(25-20-19)0,09$	$\delta(\text{C-H})_{\text{пл.бк}}+\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{бк}}$		
		ν_{82}	1478	0,36	$b(33-28-27)0,09+b(34-29-28)0,19$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{бк}}+\delta(\text{C-H})_{\text{пл.бк}}$		
<u>1328</u>	<u>7</u>	ν_{81}	1363	0,11	$s(5-4)0,15+s(6-5)0,21+s(8-7)0,21+$ $+s(9-8)0,15$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{фбк}}$	1332	2
<u>1318</u>	<u>4</u>	ν_{78}	1330	0,07	$s(17-16)0,29+s(18-17)0,10+$ $+s(20-19)0,14+s(21-20)0,14$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{бк}}$	1314	пл.
		ν_{77}	1325	0,05	$s(27-15)0,28+s(28-27)0,13+$ $+s(30-29)0,16+s(31-30)0,11$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{бк}}$		
<u>1288</u>	<u>35</u>	ν_{76}	1306	0,67	$b(5-4-1)0,15+b(10-6-5)0,21+$ $+b(13-9-8)0,27$	$\delta(\text{C-C-C})_{\text{пл}}+\delta(\text{C-H})_{\text{пл.фбк}}$	<u>1287</u>	<u>48</u>
1256	27	ν_{75}	1261	2,44	$s(4-1)0,21+b(4-1-2)0,19+$ $+b(14-3-1)0,24+s(16-14)0,08$	$\nu(-\text{C-C-})_{\text{пл}}+$ $+\delta(\text{C-O-C})_{\text{пл}}+$ $+\delta(\text{C-C=O})_{\text{пл}}$	<u>1251</u>	<u>35</u>
<u>1224</u>	<u>13</u>	ν_{74}	1227	0,53	$b(3-1-2)0,11+s(4-1)0,1+$ $+b(9-8-7)0,09+s(16-14)0,20$	$\nu(-\text{C}_{14}-\text{C}-)$	<u>1226</u>	<u>17</u>
<u>1214</u>	<u>12</u>	ν_{73}	1226	0,39	$s(15-14)0,36+s(28-27)0,07+$ $+b(28-27-15)0,10$	$\nu(-\text{C}_{14}-\text{C}-)$	<u>1215</u>	<u>6</u>
1164	4	ν_{70}	1186	0,17	$s(7-6)0,15+b(10-6-5)0,11+$ $+b(11-7-6)0,34+b(12-8-7)0,13$	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})_{\text{фбк}}+\delta(\text{C-H})_{\text{пл}}$	1164	9
1151	3	ν_{67}	1172	0,06	$b(7-6-5)0,12+b(9-8-7)0,12+$ $+b(12-8-7)0,14+b(13-9-8)0,18+$ $+s(16-14)0,06$	$\delta(\text{C-C-C})_{\text{фбк}}+$ $+\delta(\text{C-H})_{\text{пл.фбк}}+$ $+\nu(-\text{C}_{14}-\text{C}-)$		

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<u>1115</u>	<u>17</u>						<u>1122</u>	<u>11</u>
<u>1107</u>	<u>40</u>	ν_{66}	1124	1,31	$s(3-1)0,7+b(3-1-2)0,15+$ $+b(7-6-5)0,28$	$\nu(-OC-O-)+$ $+\delta(C-C-C)_{\text{фбк}}+$ $+\delta(O-C=C)_{\text{лц}}$	<u>1104</u>	<u>48</u>
1090	13	ν_{65}	1115	0,10	$s(18-17)0,13$	$\nu(C\cdots C)_{\text{бк}}$		
<u>1077</u>	<u>27</u>	ν_{63}	1092	2,48	$s(3-1)0,22+b(8-7-6)0,13+$ $+b(14-3-1)0,09$	$\nu(-OC-O-)+$ $+\delta(C-C-C)_{\text{фбк}}+$ $+\delta(C-O-C)_{\text{лц}}$	1083	61
1031	9	ν_{62}	1055	0,15	$s(19-18)0,12+b(19-18-17)0,15+$ $+s(20-19)0,17+b(21-20-19)0,12$	$\nu(C\cdots C)_{\text{бк}}+\delta(C-C-C)_{\text{бк}}$		
		ν_{61}	1053	0,09	$s(29-28)0,14+b(29-28-27)0,15+$ $+s(30-29)0,15+b(31-30-29)0,12$	$\nu(C\cdots C)_{\text{бк}}+\delta(C-C-C)_{\text{бк}}$		
<u>1016</u>	<u>10</u>	ν_{60}	1038	0,44	$s(7-6)0,18+s(8-7)0,37+$ $+s(9-8)0,16+b(13-9-8)0,09$	$\nu(C\cdots C)_{\text{фбк}}+\delta(C-H)_{\text{лц}}$	1017	9
1002	7	ν_{59}	1019	0,03	$s(19-18)0,10+b(19-18-17)0,53+$ $+s(20-19)0,13+b(21-20-19)0,58$	$\delta(C-C-C)_{\text{бк}}+\nu(C\cdots C)_{\text{бк}}$	1004	22
		ν_{58}	1017	0,03	$s(29-28)0,11+b(29-28-27)0,53+$ $+s(30-29)0,11+b(31-30-29)0,59$	$\delta(C-C-C)_{\text{бк}}+\nu(C\cdots C)_{\text{бк}}$		
<u>976</u>	<u>7</u>	ν_{55}	1005	0,05	$t(23-18-17-16)0,16+t(24-19-$ $-18-17)0,23+t(25-20-19-18)0,20$	$\delta(C-H)_{\text{непл}}$		
<u>970</u>	<u>41</u>	ν_{54}	991	1,66	$s(14-3)0,36$	$\nu(-C-O-)$	975	48
<u>963</u>	<u>4</u>	ν_{52}	985	0,30	$s(14-3)0,07+t(22-17-16-14)0,11+$ $+t(23-18-17-16)0,17+t(25-20-19-$ $-18)0,13+t(26-21-20-19)0,15$	$\delta(C-H)_{\text{непл}}+\nu(-C-O-)$	<u>952</u>	<u>11</u>
<u>946</u>	<u>40</u>	ν_{50}	961	1,09	$s(3-1)0,14+b(9-8-7)0,11+s(14-3)0,10+$ $+b(20-19-18)0,10+t(32-27-15-$ $-14)0,14+t(34-29-28-27)0,1$	$\nu(-OC-O-)+\nu(-C-O-)+$ $+\delta(C-H)_{\text{непл}}+\delta(C-C-C)_{\text{бк}}$	<u>936</u> <u>929</u>	<u>26</u> <u>28</u>
<u>940</u>	<u>11</u>	ν_{49}	953	0,6	$s(14-3)0,07+t(14-3-1-2)0,11+t(22-$ $-17-16-14)0,12+b(30-29-28)0,19$	$\delta(C-C-C)_{\text{бк}}+\delta(C-H)_{\text{непл}}+$ $+\nu(-C-O-)+\delta(C_{14})_{\text{непл,лц}}$		
914	12	ν_{48}	931	0,10	$t(22-17-16-14)0,22+t(24-19-$ $-18-17)0,21+t(26-21-20-19)0,16+$ $+b(30-29-28)0,12$	$\delta(C-H)_{\text{непл}}+\delta(C-C-C)_{\text{бк}}$		
		ν_{47}	926	0,22	$b(20-19-18)0,11+t(32-27-$ $-15-14)0,19+t(34-29-28-27)0,24+$ $+t(36-31-30-29)0,19$	$\delta(C-H)_{\text{непл}}+\delta(C-C-C)_{\text{бк}}$		
813	5	ν_{43}	826	0,12	$b(3-1-2)0,30+b(8-7-6)0,47$	$\delta(C-C-C)_{\text{фбк}}+$ $+\delta(O-C=O)_{\text{лц}}$		
800	2	ν_{42}	816	0,03	$t(4-1-2-3)0,41+t(7-6-5-4)0,25+$ $+t(10-6-5-4)0,15$	$\delta(C-C-C)_{\text{фбк}}+$ $+\delta(O-C=O)_{\text{лц}}$		
768	40	ν_{41}	784	0,71	$t(29-28-27-15)0,25+t(31-30-$ $-29-28)0,12+t(33-28-27-15)0,13+$ $+t(35-30-29-28)0,10$	$\tau(C-C)_{\text{бк}}+\delta(C-H)_{\text{непл}}$		
<u>757</u>	<u>38</u>	ν_{40}	772	0,46	$b(8-7-6)0,28+t(19-18-17-16)0,23+$ $+t(21-20-19-18)0,14+t(23-18-$ $-17-16)0,15+t(25-20-19-18)0,11$	$\tau(C-C)_{\text{бк}}+\delta(C-H)_{\text{непл,бк}}+$ $+\delta(C-C-C)_{\text{фбк}}$		
<u>754</u>	<u>40</u>	ν_{39}	769	0,87	$t(11-7-6-5)0,19+t(12-8-7-6)0,13+$ $+t(13-9-8-7)0,12$	$\delta(C-H)_{\text{непл,фбк}}$	<u>758</u>	<u>35</u>
<u>723</u>	<u>6</u>	ν_{38}	732	0,05	$b(3-1-2)0,21+s(4-1)0,12+$ $+b(8-7-6)0,25+b(9-8-7)0,24$	$\delta(O=C-O)_{\text{лц}}+$ $+\delta(C-C-C)_{\text{фбк}}+\nu(C-C)_{\text{лц}}$		
<u>702</u>	<u>65</u>	ν_{37}	718	1,17	$t(29-28-27-15)0,47+t(31-30-$ $-29-28)0,38+t(34-29-28-27)0,24+$ $+t(36-31-30-29)0,16$	$\tau(C-C)_{\text{бк}}+\delta(C-H)_{\text{непл}}$		

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
		ν_{36}	715	0,96	$t(19-18-17-16)0,55+t(21-20-19-18)0,42+t(24-19-18-17)0,24+t(26-21-20-19)0,18$	$\tau(C-C)_{\text{бк}}+\delta(C-H)_{\text{непл}}$		
<u>695</u>	<u>28</u>	ν_{35}	707	0,61	$t(4-1-2-3)0,42+t(5-4-1-2)0,11+t(7-6-5-4)0,26+t(9-8-7-6)0,35$	$\delta(C_1)_{\text{непл.лц}}+\tau(C-C)_{\text{фбк}}$	692	44
<u>675</u>	<u>5</u>	ν_{34}	689	0,12	$b(20-19-18)0,48+b(30-29-28)0,33$	$\delta(C-C-C)_{\text{бк}}$		
669	пл.	ν_{33}						
654	5	ν_{33}	670	0,06	$b(4-1-2)0,31+b(6-5-4)0,13+b(9-8-7)0,13+b(30-29-28)0,15$	$\delta(C-C=O)_{\text{лц}}+$ $+\delta(C-C-C)_{\text{фбк}}+$ $+\delta(C-C-C)_{\text{бк}}$		
<u>635</u>	<u>23</u>	ν_{32}	649	0,52	$t(9-8-7-6)0,15+t(14-3-1-2)0,12+b(20-19-18)0,33+b(30-29-28)0,25$	$\delta(C-C-C)_{\text{бк}}+\tau(C-C)_{\text{фбк}}$	638	9
619	2							
584	3	ν_{29}	589	0,06	$b(4-1-2)0,47+b(7-6-5)0,52$	$\delta(C-C=O)_{\text{лц}}+$ $+\delta(C-C-C)_{\text{фбк}}$		
<u>536</u>	<u>7</u>	ν_{28}	544	0,05	$s(4-1)0,10+b(5-4-1)0,22+s(6-5)0,09+b(7-6-5)0,11+b(8-7-6)0,11+t(20-19-18-17)0,11$	$\delta(C-C-C)_{\text{лц}}+$ $+\delta(C-C-C)_{\text{фбк}}+\nu(C-C)_{\text{лц}}$	<u>540</u>	<u>12</u>
		ν_{27}	542	0,12	$t(5-4-1-2)0,14+t(9-8-7-6)0,19+t(30-29-28-27)0,17$	$\delta(C=O)_{\text{непл}}+$ $+\tau(C-C)_{\text{бк}}+\tau(C-C)_{\text{фбк}}$		
526	2							
<u>496</u>	<u>5</u>	ν_{26}	510	0,10	$t(5-4-1-2)0,21+t(9-8-7-6)0,29+t(20-19-18-17)0,28$	$\delta(C=O)_{\text{непл}}+$ $+\tau(C-C)_{\text{бк}}+\tau(C-C)_{\text{фбк}}$	<u>504</u>	<u>6,5</u>
<u>476</u>	<u>5</u>	ν_{25}	488	0,10	$t(20-19-18-17)0,18+t(30-29-28-27)0,50$	$\tau(C-C)_{\text{бк}}$		
419	2	ν_{24}	432	0,01	$t(8-7-6-5)1,58+(-)t(9-8-7-6)0,31$	$\tau(C-C)_{\text{фбк}}$		

Пр и м е ч а н и е. Серым цветом выделены ПП, приведенные для ДФФ в [6]. Подчеркнуты частоты и интенсивности лоренцевых компонент сложных ПП. Сокращения: s — stretching, b — bending, t — torsion, бк — бензольное кольцо, фбк — фталидное бензольное кольцо, лц — лактонный цикл, пл — плоскостные, непл — неплоскостные.

более полной и лучше обоснованной интерпретации экспериментальных спектров [22]. В последнее время при интерпретации колебательных спектров широко и плодотворно используется теория функционала плотности (DFT) с различными функционалами и базисами волновых функций (отдельные примеры см. в [23—26] и ссылки там). С целью отнесения максимального числа ПП экспериментального спектра мы провели DFT расчет ИК спектра ДФФ двумя методами с разными функционалами электронной плотности и базисами тройного валентного расщепления: B3LYP/6-311G(d,p) (I) и PBE/3 ξ (II). По указанным ниже причинам в дальнейшем мы будем обсуждать в основном результаты, полученные в приближении I. Оптимизированная структура молекулы ДФФ приведена на рис. 4, а соответствующие структурные параметры (длины связей и углы) — в табл. 2. К сожалению, каких-либо экспериментальных данных по строению молекулы ДФФ нет, можно лишь сравнить наши расчетные данные с данными РСА по структурно подобному ФФ [19, 20]. В табл. 2 приведены некоторые дан-

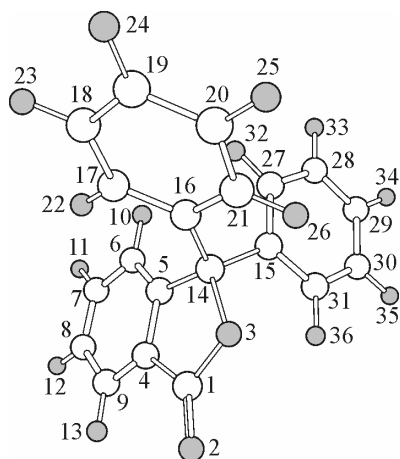


Рис. 4. Оптимизированное в приближении B3LYP/6-311G(d,p) строение молекулы дифенилфталида. Структурные параметры (длины связей и углы) представлены в табл. 2

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры (длина связи d , Å, угол, ω , град.) молекулы дифенилфталида в оптимальной геометрии. Данные расчета в программе PC GAMESS/Firefly QC с использованием теории функционала плотности (функционал B3LYP) и базиса 6-311G(d,p). Нумерация атомов как на рис. 4

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
R(1-2)	1,197 (1,216; 1,208)	A(2-1-3)	122,6 (121,1; 120,2)	A(16-17-22)	120,3
R(1-3)	1,374 (1,341; 1,343)	A(2-1-4)	130,1 (129,7; 131,0)	A(16-21-20)	120,6
R(1-4)	1,478 (1,463; 1,469)	A(3-1-4)	107,2 (109,2; 108,8)	A(16-21-26)	119,4
R(3-14)	1,464 (1,490; 1,484)	A(1-3-14)	112,2 (111,3; 111,3)	A(18-17-22)	119,2
R(4-5)	1,386	A(1-4-5)	109,0	A(17-18-19)	120,3
R(4-9)	1,391	A(1-4-9)	128,7	A(17-18-23)	119,5
R(5-6)	1,391	A(3-14-5)	102,7 (101,7; 102,4)	A(19-18-23)	120,2
R(5-14)	1,525	A(3-14-15)	108,8 (107,7; 107,4)	A(18-19-20)	119,6
R(6-7)	1,395	A(3-14-16)	106,2 (106,5; 107,4)	A(18-19-24)	120,3
R(6-10)	1,083	A(5-4-9)	122,3	A(20-19-24)	120,2
R(7-8)	1,401	A(4-5-6)	120,2	A(19-20-21)	120,2
R(7-11)	1,084	A(4-5-14)	108,7	A(19-20-25)	120,1
R(8-9)	1,391	A(4-9-8)	117,7	A(21-20-25)	119,7
R(8-12)	1,084	A(4-9-13)	120,3	A(20-21-26)	119,9
R(9-13)	1,083	A(6-5-14)	131,1	A(28-27-32)	119,6
R(14-15)	1,533	A(5-6-7)	118,1	A(27-28-29)	120,2
R(14-16)	1,533	A(5-6-10)	121,5	A(27-28-33)	119,6
R(15-27)	1,399	A(5-14-15)	110,8	A(29-28-33)	120,2
R(15-31)	1,397	A(5-14-16)	115,1	A(28-29-30)	119,5
R(16-17)	1,395	A(7-6-10)	120,4	A(28-29-34)	120,2
R(16-21)	1,401	A(6-7-8)	121,4	A(30-29-34)	120,3
R(17-18)	1,396	A(6-7-11)	119,3	A(29-30-31)	120,4
R(17-22)	1,082	A(8-7-11)	119,3	A(29-30-35)	120,1
R(18-19)	1,390	A(7-8-9)	120,3	A(31-30-35)	119,5
R(18-23)	1,084	A(7-8-12)	119,6	A(30-31-36)	119,9
R(19-20)	1,396	A(9-8-12)	120,1		
R(19-24)	1,084	A(8-9-13)	122,0		
R(20-21)	1,389	A(15-14-16)	112,5		
R(20-25)	1,084	A(14-15-27)	120,0		
R(21-26)	1,083	A(14-15-31)	120,9		
R(27-28)	1,392	A(14-16-17)	123,2		
R(27-32)	1,084	A(14-16-21)	117,9		
R(28-29)	1,393	A(27-15-31)	119,0		
R(28-33)	1,084	A(15-27-28)	120,5		
R(29-30)	1,392	A(15-27-32)	119,9		
R(29-34)	1,084	A(15-31-30)	120,3		
R(30-31)	1,393	A(15-31-36)	119,7		
R(30-35)	1,084	A(17-16-21)	118,9		
R(31-36)	1,082	A(16-17-18)	120,5		

Пр и м е ч а н и е. В круглых скобках приведены соответствующие рентгеноструктурные данные для двух неэквивалентных в кристаллической ячейке молекул фенолфталейна из [20].

Теоретический ИК спектр дифенилфталида в приближении B3LYP/6-311G(d,p)

<i>N</i> моды	ν , см^{-1}	<i>I</i> , $\text{D}^2/\text{amu} \cdot \text{Å}^2$	<i>N</i> моды	ν , см^{-1}	<i>I</i> , $\text{D}^2/\text{amu} \cdot \text{Å}^2$	<i>N</i> моды	ν , см^{-1}	<i>I</i> , $\text{D}^2/\text{amu} \cdot \text{Å}^2$	<i>N</i> моды	ν , см^{-1}	<i>I</i> , $\text{D}^2/\text{amu} \cdot \text{Å}^2$
7	28	0,002	33	670	0,063	58	1017	0,031	83	1481	0,213
8	45	0,005	34	689	0,125	59	1019	0,030	84	1496	0,368
9	52	0,002	35	707	0,606	60	1038	0,442	85	1502	0,178
10	62	0,020	36	715	0,962	61	1053	0,092	86	1526	0,334
11	75	0,040	37	718	1,171	62	1055	0,154	87	1529	0,279
12	93	0,020	38	732	0,051	63	1092	2,479	88	1624	0,017
13	144	0,018	39	769	0,866	64	1107	0,052	89	1627	0,011
14	214	0,007	40	772	0,456	65	1115	0,104	90	1638	0,187
15	221	0,001	41	784	0,715	66	1124	1,307	91	1643	0,136
16	236	0,016	42	816	0,025	67	1172	0,063	92	1645	0,166
17	276	0,003	43	826	0,117	68	1183	0,001	93	1652	0,241
18	297	0,009	44	859	0,002	69	1185	0,003	94	1847	12,170
19	317	0,023	45	861	0,002	70	1186	0,171	95	3158	0,025
20	326	0,104	46	895	0,047	71	1206	0,132	96	3161	0,006
21	355	0,077	47	926	0,218	72	1210	0,087	97	3165	0,030
22	412	0,001	48	931	0,104	73	1226	0,395	98	3167	0,203
23	416	0,007	49	953	0,598	74	1227	0,533	99	3172	0,222
24	432	0,013	50	961	1,088	75	1261	2,439	100	3177	0,476
25	488	0,104	51	976	0,024	76	1306	0,673	101	3179	0,233
26	510	0,099	52	985	0,295	77	1325	0,047	102	3182	0,589
27	542	0,117	53	985	0,073	78	1330	0,075	103	3185	0,407
28	544	0,052	54	991	1,660	79	1356	0,038	104	3188	0,231
29	589	0,062	55	1005	0,054	80	1360	0,015	105	3191	0,294
30	634	0,006	56	1005	0,005	81	1363	0,105	106	3195	0,223
31	635	0,002	57	1008	0,007	82	1478	0,357	107	3198	0,152
32	649	0,522							108	3202	0,090

ные работы [20]. Как видим, разница по длинам связей лактонного цикла доходит до $0,033 \text{ Å}$ (для $R(1-3)$), а по углам — до $2,4^\circ$ (для $A(2-1-3)$). Это неудивительно, если учесть, что сравниваются расчетные и экспериментальные данные для разных молекул в разных фазовых состояниях. Тем более, что даже результаты работ [19, 20] несколько отличаются в характеристике лактонного цикла ФФ. Молекула ДФФ в расчетной оптимальной геометрии не имеет элементов симметрии, кроме тождественного преобразования, и относится к группе симметрии C_1 .

Полный теоретический ИК спектр ДФФ представлен в табл. 3, где указаны частоты и интенсивности 102 нормальных колебаний (мод), соответствующих $3N - 6 = 3 \cdot 36 - 6 = 102$ колебательным степеням свободы. Сразу отметим, что имеется 45 теоретических мод с интенсивностью $\geq 0,1$. Это число близко к числу 48 наблюдаемых ПП в экспериментальном спектре. Оба приближения вполне удовлетворительно воспроизводят экспериментальный ИК спектр ДФФ, т.е. правильно передают относительные положения и интенсивности наблюдаемых ПП. Наглядно это соответствие видно на рис. 1 и более детально для приближения I — на рис. 5. Приближение II дает более близкое соответствие теоретического и экспериментального спектров по частотам полос как в высокочастотной ($3500\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$), так и низкочастотной области спектра ($700\text{—}400 \text{ см}^{-1}$). В теоретическом спектре в приближении I лучше воспроизводятся интенсивности и положение полос в средней части спектра ($1200\text{—}700 \text{ см}^{-1}$). Поскольку прибли-

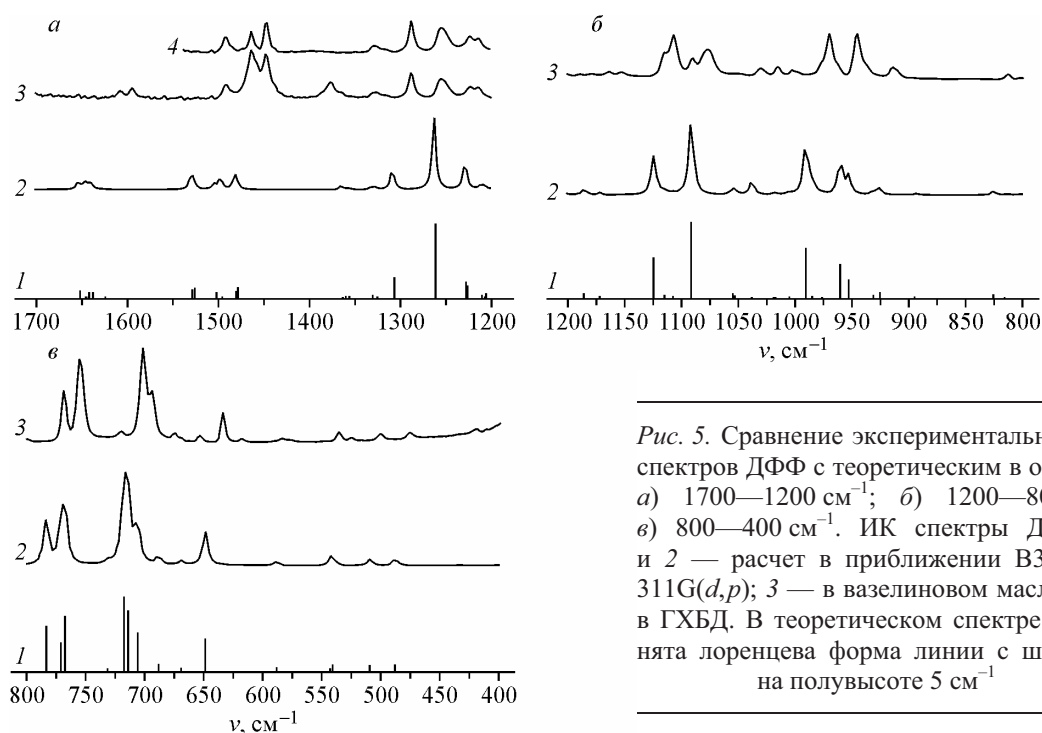


Рис. 5. Сравнение экспериментальных ИК спектров ДФФ с теоретическим в области: а) 1700—1200 см^{-1} ; б) 1200—800 см^{-1} ; в) 800—400 см^{-1} . ИК спектры ДФФ: 1 и 2 — расчет в приближении V3LYP/6-311G(d,p); 3 — в вазелиновом масле; 4 — в ГХБД. В теоретическом спектре 2 принята лоренцева форма линии с шириной на полувысоте 5 см^{-1}

жение **I** позволяет к тому же определить распределение потенциальной энергии (РПЭ), мы выбрали для сопоставления с экспериментом в табл. 1 теоретические данные именно в этом приближении. Использование рекомендованного для функционала V3LYP скалирующего множителя 0,963 [24] улучшает согласие теоретического и экспериментального ИК спектров в высокочастотной области, но ухудшает это согласие в низкочастотной области.

В табл. 1 экспериментальным ПП сопоставлены наиболее подходящие по частоте и интенсивности теоретические нормальные колебания (моды). Некоторым ПП пришлось сопоставить несколько теоретических мод. Например, в экспериментальном спектре в области валентных колебаний С—Н разрешены только три ПП при 3095, 3070 и 3035 см^{-1} , а в теоретическом спектре этим колебаниям соответствует 11 близких по частоте мод. Очевидно, что при данном разрешении спектра более детальное отнесение нормальных мод невозможно. К тому же и распределение интенсивности по теоретическим модам в этой области спектра отличается от экспериментальной картины. Трех наблюдаемым ПП при 1491, 1466 и 1447 см^{-1} мы отнесли 6 мод — ν_{82} — ν_{87} . Здесь также затруднительно сопоставить определенные моды конкретным ПП. По два нормальных колебания приписано предварительно полосам при 1318, 1021, 1002, 914, 702 и 536 см^{-1} . Нескольким ПП — довольно интенсивная ПП при 1115 и слабые ПП при 669, 619 и 526 см^{-1} — не удалось приписать теоретические нормальные моды.

Программа PC GAMESS/Firefly QC генерирует естественные координаты из Z-матрицы, поэтому последнюю составляли таким образом, чтобы она включала межатомные расстояния, валентные и торсионные углы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям, наиболее характерным в ИК спектре ДФФ. Выбор естественных координат, заметим, неоднозначен. Далее на основании изучения распределения потенциальной энергии по естественным координатам (см. соответствующий столбец в табл. 1) и наблюдения анимационных картин нормальных колебаний в программе Chemcraft мы попытались отнести экспериментальные ИК ПП к валентным и деформационным колебаниям определенных связей в молекуле ДФФ. Вследствие сильной делокализации большинства нормальных колебаний по множеству внутримолекулярных связей сделать такое отнесение часто весьма затруднительно. Например, в сильную моду ν_{50} и, соответственно, в интенсивную ПП при 946 см^{-1} ни одно колебание по естественным координатам не вносит вклада больше 15%. Тем не менее, отнесение ПП к колебаниям конкретных связей было сделано согласно величинам вкладов этих колебаний в соот-

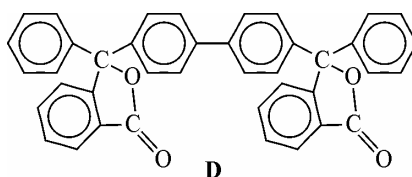
ветствующие моды. При этом много отнесений ПП совпадает с общепринятыми в руководствах по ИК спектроскопии [4, 27, 28] и статьях, посвященных ИК спектрам родственных соединений, например, трифенилкарбинола [30, 31]. Это относится к валентным колебаниям связей С—Н (ПП при 3095—3035 см⁻¹), к скелетным колебаниям связей С—С в бензольных кольцах (ПП при 1609, 1597, 1491, 1466, 1447 см⁻¹), к плоскостным деформационным колебаниям $\delta(\text{C—H})_{\text{пл}}$ (ПП при 1288, 1164, 1151, 1016 см⁻¹), к неплоскостным деформационным колебаниям $\delta(\text{C—H})_{\text{непл}}$ (интенсивные ПП при 768, 754 и 702 см⁻¹). Как и следовало ожидать, самым локализованным и, следовательно, самым характеристичным нормальным колебанием является колебание, соответствующее ПП при 1771 см⁻¹ (мода ν_{50}), которое на 88 % есть валентное колебание связи С=О.

Особого внимания заслуживает рассмотрение ИК ПП и соответствующих им мод, связанных с валентными колебаниями эфирных связей С—О лактонного цикла ($\nu(\text{—OC—O—})$ и $\nu(\text{—C—O—})$). В [6] ПП при 1288 см⁻¹ в ИК спектре ДФФ была отнесена к $\nu(\text{—OC—O—})$, а ПП при 1107 см⁻¹ — к $\nu(\text{—C—O—})$, что согласуется с широко распространенными представлениями о соответствующих колебаниях в молекулах сложных эфиров ароматических кислот и лактонов [27—29]. Согласно нашим данным, ПП при 1288 см⁻¹ обусловлена в основном колебаниями $\delta(\text{C—H})_{\text{пл}}$ фталидного бензольного кольца, а ПП при 1107 см⁻¹ (и мода ν_{66}) на 70 % состоит из колебания $\nu(\text{—OC—O—})$ в лактонном цикле. К колебанию $\nu(\text{—C—O—})$ можно отнести ПП при 970 см⁻¹ и моду ν_{54} , которая содержит 36 % этого колебания. Здесь же отметим, что мода ν_{75} , приписанная широкой интенсивной ПП при 1256 см⁻¹ (ее интегральная интенсивность даже больше интенсивности ПП при 1288 см⁻¹), не содержит валентных колебаний связей С—О, хотя и обусловлена в основном различными колебаниями связей в лактонном цикле, т.е. ПП при 1256 см⁻¹ тоже нельзя приписывать к колебаниям $\nu(\text{—OC—O—})$ или $\nu(\text{—C—O—})$. Имеется еще несколько ПП и мод, в состав которых входят в незначительной мере колебания $\nu(\text{—OC—O—})$ (ПП при 946 см⁻¹, ν_{50} ; ПП при 1077 см⁻¹, ν_{63}) и $\nu(\text{—OC—O—})$ (ПП при 946 см⁻¹, ν_{50} ; ПП при 940 см⁻¹, ν_{49}). Вопрос о выделении ПП соответствующей валентным колебаниям $\nu(\text{—C—O—})$ тем более интересен, что обнаруженная в [32] для кривой выхода молекулярных отрицательных ионов фталида колебательная структура с расщеплением 120 мэВ (968 см⁻¹) связывалась с колебаниями и разрывом связи —С—О—.

Возможно, наши результаты по отнесению ПП в ИК спектре ДФФ позволяют по-новому взглянуть на отнесение некоторых ПП в ИК спектре фенолфталеина, близкого по структуре к ДФФ. Мчедлов-Петросян и др. [5] в ИК спектре ФФ отнесли к $\nu(\text{—C—O—})$ и $\nu(\text{—C—OH})$ группу полос при 1290, 1274, 1265, 1238 и 1220 см⁻¹. Кунимото и др. [17] считают, что к колебаниям эфирных связей С—О относятся ПП при 1292, 1222, 1130, 1015 см⁻¹ и к $\nu(\text{—C—OH})$ ПП при 1263 и 1239 см⁻¹. По аналогии с ДФФ можно предположить, что одна из полос в ИК спектре ФФ в области ~1250 см⁻¹ представляет собой в основном сумму колебаний $\nu(\text{C—C}) + \delta(\text{C—O—C}) + \delta(\text{C—C=O})$ лактонного цикла, к $\nu(\text{—C—O—})$, скорей всего, относится ПП при 967 см⁻¹, а к $\nu(\text{—OC—O—})$ — одна из ПП при 1170, 1130 или 1107 см⁻¹.

Макромолекула ПДФ имеет те же структурные элементы, что и молекула ДФФ. Поэтому неудивительно сходство ИК спектров этих соединений, которое просматривается на рис. 1 (спектры 1 и б) — в ИК спектре полимера имеются похожие группы полос примерно в тех же областях спектра. Причем многие ПП полимера по положению и относительной интенсивности соответствуют определенным ПП в ИК спектре ДФФ. И коль скоро мы выше отнесли почти все полосы ИК спектра ДФФ к каким-либо колебаниям, то естественно отнести к этим колебаниям соответствующие полимерные ПП. В частности, широкую ПП при 1252 см⁻¹ можно отнести к сложному колебанию лактонного цикла $\nu(\text{C—C}) + \delta(\text{C—O—C}) + \delta(\text{C—C=O})$, ПП при 1104 см⁻¹ — к $\nu(\text{—OC—O—})$, а ПП при 974 см⁻¹ — к $\nu(\text{—C—O—})$. Так же можно отнести и многие другие ПП в ИК спектре ПДФ. Вероятное отнесение значительной части ИК ПП ПДФ на основании сопоставления ИК спектров ПДФ и ДФФ приведено в табл. 1. Отнесение полимерных ПП, аналогов которых нет в спектре ДФФ, требует дополнительного обсуждения. Например, самым заметным отличием спектра ПДФ от спектра ДФФ является наличие в нем интенсивной ком-

плексной ПП в области $800\text{--}880\text{ см}^{-1}$, которая разлагается на 5 лоренцевых компонент при 800 , 821 , 831 , 855 и 878 см^{-1} . Можно предположить, что, по крайней мере, часть этих компонент относится к неплоскостным деформационным колебаниям связей С—Н в 1,4-замещенных бензольных кольцах полимерной цепи [27—29]. Действительно, в рассчитанных в приближении РВЕ/3 ξ ИК спектрах двух "конформеров" димера **D** имеется ряд линий в области $780\text{--}850\text{ см}^{-1}$, самые интенсивные из которых находятся при ~ 810 и 812 см^{-1} для поворотных изомеров, различающихся ориентацией фталидного фрагмента относительно бифенильного остова молекулы. Анимационные картины соответствующих мод показывают, что в них дают вклад как неплоскостные деформационные колебания связей С—Н в 1,4-замещенных бензольных кольцах, так и деформационные колебания лактонного цикла.



Для более полного понимания ИК спектра ПДФ необходимо дальнейшее теоретическое и экспериментальное изучение ИК спектров соответствующих димеров и олигомеров с учетом существования их различных конформационных состояний.

ВЫВОДЫ

1. Расщепление ПП $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ИК спектре ДФФ в кристаллической фазе, вероятно, вызвано неэквивалентностью молекул ДФФ в кристаллографической ячейке, в растворе — самоассоциацией (димеризацией) молекул ДФФ посредством диполь-дипольных и/или водородных связей.
2. На основании квантово-химических расчетов в двух приближениях интерпретированы почти все 48 ПП в экспериментальном ИК спектре ДФФ. И уже на результатах этой интерпретации отнесена часть ПП в ИК спектре ПДФ, для которого ДФФ является модельным соединением.
3. Интенсивная составная ПП в ИК спектре ПДФ в области $800\text{--}870\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к неплоскостным деформационным колебаниям связей С—Н в 1,4-замещенных бензольных кольцах бифенильных фрагментов полимера и деформационным колебаниям лактонного цикла, что следует из квантово-химического расчета колебательного спектра модельной димерной молекулы **D**.

Авторы признательны М.Г. Золотухину за предоставление ДФФ и ПДФ, Л.Б. Мавродиной, А.С. Ерастову и А.Н. Лобову за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Салазкин С.Н. // ВМС. Серия Б. — 2004. — **46**. — С. 1244.
2. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. — 1982. — **262**. — С. 355 [Dokl. Chem., 1982 (Engl. Transl.)].
3. Дехант И., Даниц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. — М.: Химия, 1976.
4. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. — М.: Мир, 1982.
5. Мчедлов-Петросян Н.О., Суков Ю.Н., Трофимов В.А., Цивадзе А.Ю. // Теорет. и эксперим. химия. — 1990. — № 6. — С. 688.
6. Jakobsen R.J., Wyant R.E. // Appl. Spectroscopy. — 1960. — **14**, N 3. — P. 61.
7. Meyer H. // Monatsh. Chem. — 1892. — **25**. — P. 1182.
8. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. РАН. Сер. хим. — 2004. — **3**. — С. 804.
9. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. — 1996. — **77**, N 18. — P. 3865.
10. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. — 1997. — **281**. — P. 151.

11. *Granovsky A.A.* PC GAMESS/Firefly version 7.1.F,
[www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html).
12. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347.
13. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648.
14. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785.
15. *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* – 1980. – **72**. – P. 650.
16. *Беллами Л.* Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971.
17. *Kunimoto K., Sugiura H., Kato T. et al.* // *Spectrochim. Acta A.* – 2001. – **57**. – P. 265.
18. *Perjessy A., Hritzova O., Sustekova Z. et al.* // *Monatsh. Chem.* – 1997. – **128**, N 3. – P. 235.
19. *Fitzgerald L.J., Gerkin R.E.* // *Acta Crystallogr. C.* – 1998. – **54**, N 4. – P. 535.
20. *Sugiura H., Kato T., Senda H. et al.* // *Anal. Sci.* – 1999. – **15**. – P. 611.
21. *Шишлов Н.М., Пшеничнюк С.А., Хурсан С.Л., Шиховцева Е.С.* Сб. статей. Выпуск XIII. Ч. II. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – С. 421.
22. *Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П.* Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989.
23. *Handy N.C., Murray Ch.W., Amos R.D.* // *J. Phys. Chem.* – 1993. – **97**, N 17. – P. 4392.
24. *Rauhut G., Pulay P.* // *J. Phys. Chem.* – 1995. – **99**, N 10. – P.3093.
25. *Lee S.Y., Boo B.H.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 1996. – **17**, N 8. – P. 760.
26. *Tuttlomondo M.E., Navarro A., Peña T. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – **109**. – P. 7946.
27. *Bellamy L.J.* *The Infra-red Spectra of Complex Molecules.* – London: Chapman and Hall, 1975.
28. *Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971.
29. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977.
30. *Weston R.E., Tsukamoto A., Lichtin N.N.* // *Spectrochim. Acta.* – 1966. – **22**. – P. 433.
31. *Pinchas S., Samuel D., Wassermann I.* // *Spectrochim. Acta A.* – 1967. – **23**. – P. 1307.
32. *Зыков Б.Г., Васильев Ю.В., Фалько В.С. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* – 1996. – **64**, № 6. – С. 402.