

УДК 539.196.3

**ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРЫ 2-, 3- И 4-БИФЕНИЛМЕТАНОЛОВ**© 2008 Л.М. Бабков<sup>1\*</sup>, Н.А. Давыдова<sup>2</sup>, К.Е. Успенский<sup>1</sup><sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского<sup>2</sup>Институт физики НАН Украины, Киев

Статья поступила 19 июня 2007 г.

С доработки — 3 декабря 2007 г.

Методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G\*) рассчитаны структуры, значения энергии, дипольного момента, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и интенсивности в колебательных спектрах молекул 2-, 3- и 4-бифенилметанолов и их Н-комплексов, которые могут реализовываться в кристаллической, аморфной и жидкой фазах. На основе анализа результатов моделирования обсуждено влияние положения группы метанола в молекуле на колебательный спектр. Обоснованы структурообразующая роль водородной связи в бифенилметанолах и возможность реализации в 2-бифенилметаноле двух полиморфных модификаций: метастабильной моноклинной, в которой каждая из четырех молекул элементарной ячейки является звеном цепочечного Н-ассоциата, и стабильной триклинной, в которой четыре молекулы элементарной ячейки образуют Н-комплекс в виде циклического тетрамера. Установлено, что кристаллические образцы 3- и 4-бифенилметанолов состоят из цепочечных Н-ассоциатов. Стеклообразный образец 2БФМ, являясь смесью Н-комплексов, состоящей из циклических тетрамеров и цепочечных ассоциатов, в переохлажденном состоянии содержит в себе кристаллические зародыши триклинной и моноклинной полиморфных модификаций. В жидком образце 2БФМ реализуются цепочечные Н-ассоциаты и свободные молекулы.

**Ключевые слова:** ИК спектр, структура, водородная связь, Н-комплекс, моделирование, метод функционала плотности, триклинная модификация, моноклинная модификация, стеклофаза, жидкость.

**ВВЕДЕНИЕ**

2-Бифенилметанол (2БФМ) привлек внимание авторов прежде всего как объект для изучения стеклофазы. При экспериментальных исследованиях статических и динамических свойств в переохлажденном жидком состоянии основным требованием к веществу является его высокая термическая устойчивость по отношению к кристаллизации. 2БФМ удовлетворяет этому требованию и к тому же характеризуется высокой способностью к стеклованию. Механизм перехода к аморфному состоянию еще далек от полного понимания [ 1 ]. С точки зрения фундаментальной науки исследование микроструктуры стекол является одним из основных направлений в физике твердого тела. Микроструктура определяет особенности перехода вещества в стеклообразное состояние [ 2 ]. Она же определяет и динамику квантовых систем, составляющих ее, которая проявляется в колебательных спектрах. Исследование колебательных спектров, как экспериментальное, так и теоретическое, позволяет получить достоверную информацию о структуре и динамике молекулярных систем, составляющих вещество в любом фазовом состоянии, в том числе и аморфном.

Результаты исследования структуры и колебательных спектров молекулярных систем 2-, 3- и 4-бифенилметанолов (2-, 3- и 4БФМ), реализующихся в кристаллическом (ТК) состоянии,

---

\* E-mail: babkov@sgu.ru

2БФМ — в стеклообразном и жидком состояниях, методами квантовой химии и молекулярной спектроскопии, представленные в настоящей статье, продолжили цикл работ авторов по 2БФМ [3—8].

2БФМ — вещество новое, в том числе и в плане изучения его структуры, спектров и свойств, об этом сообщалось в [3—8]. В работе [3] представлены измеренные при комнатной температуре колебательные спектры кристаллического образца 2БФМ, расчет частот нормальных колебаний и их интенсивностей в ИК спектре свободной молекулы на основе полуклассической теории с использованием метода фрагментов [9], реализованного в комплексе программ LEV-100, дана интерпретация колебательных спектров кристаллического 2БФМ, сделан вывод о наличии в образце водородных связей, предложена вероятная модель конформера молекулы при комнатной температуре. Результат оценивался как предварительный. В работе [4] описано исследование влияния водородной связи на структуру 2БФМ. В [5] методом рентгеноструктурного анализа определена структура 2БФМ, на основе анализа колебательных спектров, измеренных в широком интервале температур, описан процесс стеклования. В работах [6, 7] подробно представлены данные РСА, рассчитанные с использованием метода V3LYP в базе 6-31G\* программного пакета GAUSSIAN'03 [10] структуры фрагментов Н-комплекса 2БФМ, реализованного в триклинной модификации, и их колебательные спектры. В [8] представлено моделирование структуры и колебательных спектров циклического тетрамера молекул 2БФМ, образованного водородными связями. На основе полученных в [6—8] результатов интерпретированы колебательные спектры 2БФМ, теоретически обоснованы структура 2БФМ в триклинной модификации и структурообразующая роль водородной связи.

Недавно в [11] были представлены ИК спектры кристаллических образцов 2-, 3- и 4БФМ, измеренные при комнатной температуре. Этот факт не мог быть не замечен авторами. В высокочастотных областях ( $3800—3100\text{ см}^{-1}$ ) эти спектры оказались идентичными: в интервале  $3450—3150\text{ см}^{-1}$  имеются очень интенсивные широкие полосы, соответствующие, по нашему мнению, валентному колебанию связи О—Н. Это обстоятельство указывает на наличие в молекулярных кристаллах водородной связи. Формы полос очень похожи, и это дает основание полагать, что ядра Н-комплексов в ТК образцах 2-, 3- и 4БФМ близки по строению. Указанные полосы шире аналогичной полосы в спектре 2БФМ [6—8] и сдвинуты в высокочастотную сторону по отношению к положению ее центра тяжести на  $60\text{ см}^{-1}$ . Сравнение спектров триклинной [6—8] и моноклинной [12] модификаций 2БФМ в этой области со спектрами образцов [11] указывает на то, что ИК спектр 2БФМ в [11] принадлежит метастабильной моноклинной модификации. В этой модификации каждая из четырех молекул элементарной ячейки с помощью водородной связи образует цепочки [13]. В стабильной триклинной модификации 2БФМ четыре молекулы элементарной ячейки с помощью водородной связи объединены в циклический тетрамер [5—8]. Сходство спектров кристаллических образцов 2-, 3- и 4БФМ в [11] позволяет предположить, что в образцах 3- и 4БФМ реализуются модификации, в которых молекулы объединяются в цепочечные Н-ассоциаты. Это предположение нуждается, на наш взгляд, в теоретическом подтверждении, основанном на моделировании молекулярных систем 2-, 3- и 4БФМ, реализующихся в образцах, спектры которых представлены в [11].

Таким образом, определилась цель работы, которая состояла в теоретическом обосновании выдвинутого предположения о структурах молекулярных систем, реализующихся в образцах 2-, 3- и 4БФМ в [11]; различий в структурах молекулярных систем полиморфных модификаций, стеклофазы и жидкости 2БФМ; их состава. В последнем случае следовало ответить на интересующий нас вопрос, связана ли микроструктура стеклообразного 2БФМ с сохранением кристаллических зародышей, образованных в переохлажденном состоянии, и если связана, то зародыши какой фазы, стабильной или метастабильной, присутствуют в стекле. Попутно было, на наш взгляд, логичным описать влияние положения группы метанола на колебательные спектры.

В работе использованы данные по ИК спектрам образцов 2-, 3- и 4БФМ, измеренным при комнатной температуре, из базы данных по колебательным спектрам органических соединений [11], а также полученные ранее авторами результаты экспериментальных исследований струк-

туры и спектров образцов 2БФМ в различных фазовых состояниях и результаты моделирования молекулярной системы 2БФМ в триклинной модификации [ 5—8, 12, 13 ].

### МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование молекулярных систем исследуемых соединений в настоящей работе проведено методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(*d*)), реализованным в пакете программ GAUSSIAN'03 для Windows [ 10 ] и апробированным авторами в [ 6—8 ]. Минимизация энергии, оптимизация геометрии, расчеты механических, электрооптических параметров и колебательных спектров проводили для свободных молекул 3-, 4БФМ, Н-комплексов 2-, 3-, 4БФМ, которые, по предположению авторов, образуются в кристаллах, в стеклообразном и жидком образцах 2БФМ: это — циклические тетрамеры и фрагменты цепочечных ассоциатов (димер, тетрамер). При моделировании фрагментов цепочечных ассоциатов длины связей О—Н и расстояния между атомами кислорода соседних молекул выбирали с учетом результатов РСА [ 13 ] и фиксировали. Расхождение значений вычисленных и измеренных частот колебательных спектров не превышало 4 %. Для его устранения проведено их масштабирование по методу [ 14 ]. Энергию водородных связей ( $\Delta H$ ) в Н-комплексах молекул бифенилметанолов оценивали по эмпирической формуле Иогансена [ 15 ]:  $\Delta H = -0,3(\Delta\nu - 40)^{1/2}$ , где  $\Delta H$  — в ккал/моль, сдвиг частоты при комплексообразовании  $\Delta\nu$  — в  $\text{см}^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования, интересные с точки зрения поставленной в работе цели (расчитанные геометрии молекулярных систем, их колебательные спектры с интерпретацией), представлены на рис. 1—3 и в табл. 1, 2. Их согласие с данными РСА образцов 2БФМ в триклинной и моноклинной модификациях и данными по ИК спектрам образцов 2-, 3- и 4БФМ вполне удовлетворительное.

Для молекул 3- и 4БФМ найдено по одному конформеру. Рассчитанные длины связей О—Н свободных молекул 3- и 4БФМ равны 0,969 Å, углы между плоскостями фенильных колец — 38,3 и 40,9°, группа метанола повернута относительно плоскости ближайшего фенильного кольца на углы 27,2 и 27,9°, двугранные углы между плоскостями ССО- и СОН-группы

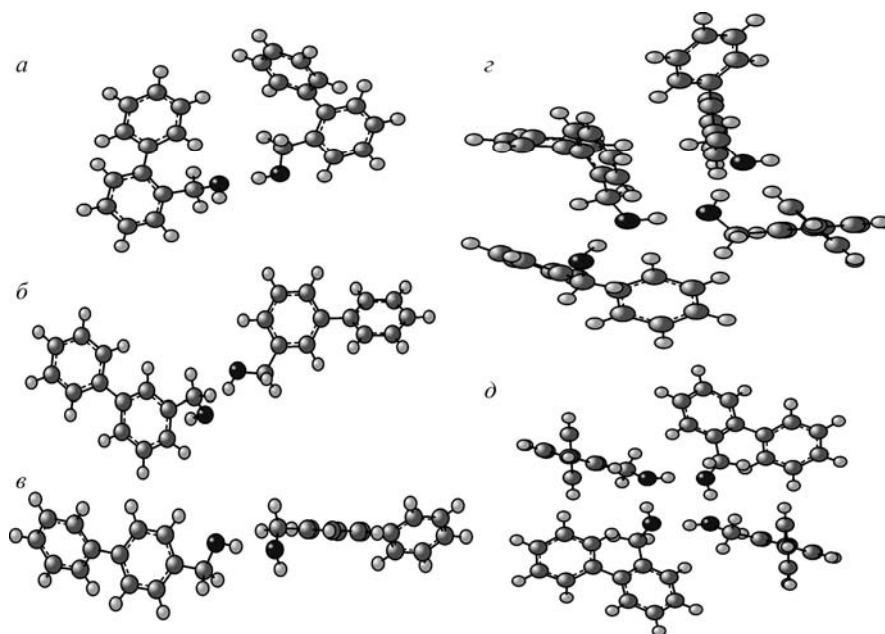


Рис. 1. Структуры моделей Н-комплексов: димеры 2- (*a*), 3- (*b*) и 4БФМ (*в*); фрагмент цепочки из четырех молекул (*г*) и циклический тетрамер 2БФМ (*д*)

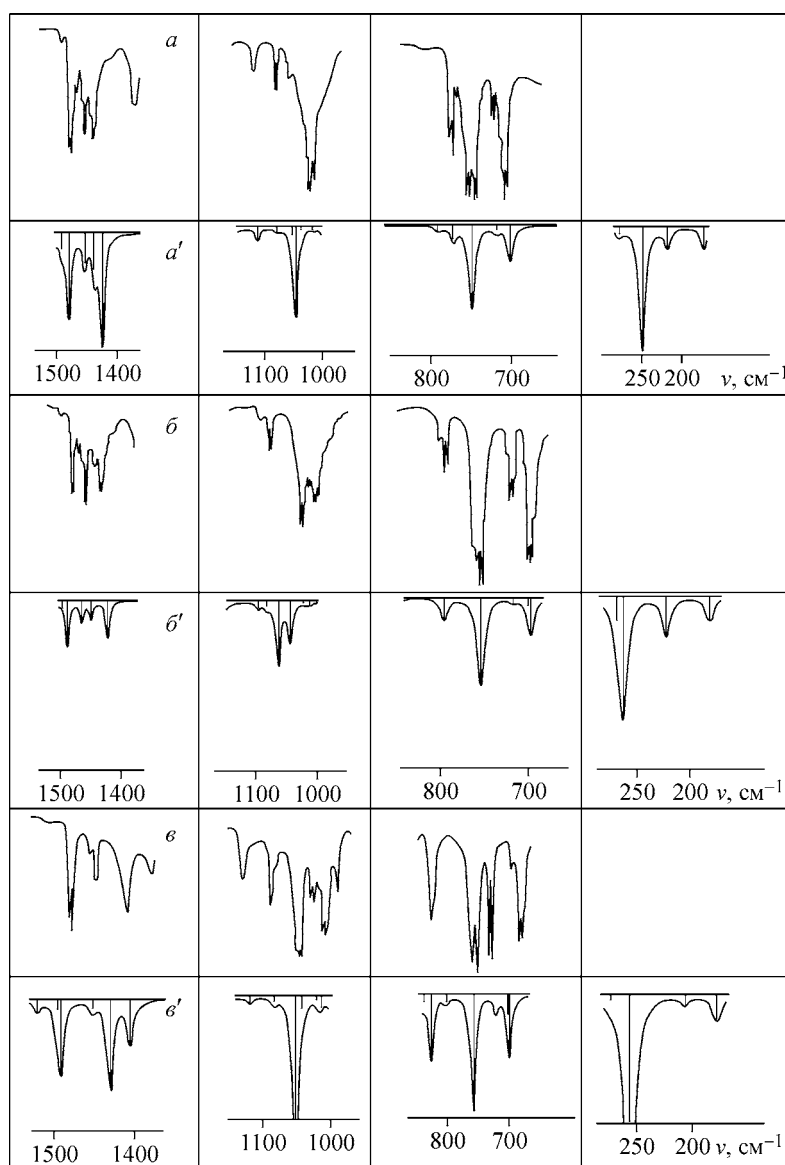


Рис. 2. Фрагменты ИК спектров 2-, 3-, 4БФМ: *a*, *b*, *c* — эксперимент; *a'*, *b'*, *c'* — расчет

метанола равны  $10,0$  и  $10,5^\circ$  соответственно. По данным моделирования [6—8], полученным ранее, для свободной молекулы 2БФМ возможны два конформера, различающиеся углами между плоскостями фенильных колец, ориентациями группы метанола относительно ближайшего фенильного кольца и группы  $\text{CH}_2$  относительно плоскости  $\text{СОН}$  во фрагменте метанола.

На основе анализа рассчитанных и измеренных спектров свободных молекул 2-, 3-, и 4БФМ дано отнесение частот нормальных колебаний и описано влияние на ИК спектр положения группы метанола в молекуле. Фрагменты рассчитанных спектров приведены на рис. 2, их интерпретация содержится в табл. 1. В области  $1500\text{—}1400\text{ см}^{-1}$  ИК спектров бифенилметанолов проявляются деформационные колебания фенильных колец. Колебание средней интенсивности с частотой  $1479\text{ см}^{-1}$  в 2БФМ имеет частоту  $1485\text{ см}^{-1}$  в 3БФМ и  $1491\text{ см}^{-1}$  в 4БФМ, т.е. смещается при изменении положения группы метанола в сторону высоких частот на  $12\text{ см}^{-1}$ , немного возрастая по интенсивности. Низкочастотное колебание при переходе от 2- к 3БФМ смещается на  $20\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную сторону, а при переходе от 3- к 4БФМ практически не изменяется по частоте. Интенсивность его незначительно уменьшается. В указанной области спектра 2БФМ проявляются два менее интенсивных колебания с частотами  $1453$  и  $1436\text{ см}^{-1}$ .

Т а б л и ц а 1

Влияние положения заместителя на ИК спектры бифенилметанолов

2БФМ		3БФМ		4БФМ		Отнесение*
$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}$ , КМ/моль	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}$ , КМ/моль	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}$ , КМ/моль	
1491	3,4	1494	0,7	1494	4,0	$\alpha(\text{H}_R\text{C}_R\text{H}_R)$ , $\chi(\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_R\text{H}_R)$
1479	17,8	1484	29,3	1491	27,3	$\beta(\text{C}_A\text{C}_A\text{H}_A)$ , $\alpha(\text{H}_R\text{C}_R\text{H}_R)$
1453	6,5	1455	12,9	1451	3,5	$\beta(\text{C}_B\text{C}_B\text{H}_B)$ , $\beta(\text{C}_A\text{C}_A\text{H}_A)$
1436	8,4	1437	10,5	1429	35,2	$\beta(\text{C}_B\text{C}_B\text{H}_B)$ , $Q(\text{C}_B\text{C}_B)$
1424	23,0	1405	23,8	1403	17,4	$\beta(\text{C}_A\text{C}_R\text{H}_R)$ , $\beta(\text{C}_R\text{O}_R\text{H}_R)$
1112	10,3	1095	3,9	1117	2,5	$\beta(\text{C}_A\text{C}_A\text{H}_A)$ , $Q(\text{C}_R\text{O}_R)$
1052	7,0	1064	40,9	1041	5,1	$Q(\text{C}_A\text{C}_A)$ , $\beta(\text{C}_A\text{C}_A\text{H}_A)$
1046	63,5	1044	25,9	1051	64,1	$Q(\text{C}_R\text{O}_R)$ , $Q(\text{C}_B\text{C}_B)$
1035	1,5	1022	1,3	1018	1,0	$Q(\text{C}_B\text{C}_B)$ , $\beta(\text{C}_B\text{C}_B\text{H}_B)$
1015	1,4	1012	2,3	1013	4,5	$\chi(\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_R\text{H}_R)$ , $\chi(\text{H}_R\text{C}_R\text{O}_R\text{H}_R)$
772	10,3	795	14,6	801	2,5	$\chi(\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A\text{H}_A)$ , $\chi(\text{H}_B\text{C}_B\text{C}_B\text{C}_B)$
749	58,8	753	57,2	757	47,6	$\chi(\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A\text{H}_A)$ , $\chi(\text{H}_B\text{C}_B\text{C}_B\text{C}_B)$
731	0,3	716	1,9	720	6,3	$\chi(\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A)$ , $\chi(\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A\text{H}_A)$
718	3,5	699	5,4	699	7,8	$\chi(\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A)$ , $\chi(\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A\text{H}_A)$
303	1,9	284	0,7	332	3,1	$\chi(\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A)$ , $\chi(\text{C}_B\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A)$
276	6,4	269	15,6	274	1,9	$\chi(\text{H}_R\text{C}_R\text{O}_R\text{H}_R)$ , $\chi(\text{C}_A\text{C}_R\text{O}_R\text{H}_R)$
248	87,3	263	71,7	256	106,7	$\chi(\text{C}_A\text{C}_R\text{O}_R\text{H}_R)$ , $\chi(\text{H}_R\text{C}_R\text{O}_R\text{H}_R)$
217	14,9	222	24,4	206	3,7	$\chi(\text{C}_A\text{C}_R\text{O}_R\text{H}_R)$ , $\chi(\text{H}_R\text{C}_R\text{O}_R\text{H}_R)$
172	16,6	180	16,3	177	11,1	$\chi(\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_A\text{C}_R)$ , $\chi(\text{H}_R\text{C}_R\text{O}_R\text{H}_R)$

\*  $Q$  — валентные колебания связей С—С или С—О;  $\chi$  — неплоские деформационные колебания (крутильные, выход связи С—Н из плоскости фенильного кольца, излом фенильного кольца);  $\beta$  и  $\alpha$  — изменения углов ССН и НСН. Атомы фенильного кольца с заместителем помечены индексом А, атомы второго фенильного кольца — индексом В, атомы группы метанола — индексом R.

При переходе от 2- к 3БФМ интенсивность указанных колебаний в спектрах возрастает и перераспределяется между ними. При переходе к 4БФМ интенсивность высокочастотной компоненты в спектре значительно уменьшается, а низкочастотной — увеличивается, при этом компоненты этого дублета слегка расталкиваются.

В области 1070—1040  $\text{см}^{-1}$  спектра 3БФМ проявляется дублет (1064 и 1044  $\text{см}^{-1}$ ), отнесенный к колебаниям связи СС кольца, компоненты которого сравнимы по интенсивности. В спектре 2БФМ его коротковолновая компонента смещена в низкочастотную сторону на 12  $\text{см}^{-1}$ , а длинноволновая имеет практически ту же частоту (1046  $\text{см}^{-1}$ ), в 4БФМ положение компонент дублета аналогично положению в спектре 2БФМ, но сами компоненты поменялись местами, при этом интенсивность перераспределена в пользу высокочастотной компоненты.

В области 830—760  $\text{см}^{-1}$  рассчитанного ИК спектра 2БФМ проявляется среднее по интенсивности неплоское колебание связи С—Н фенильного кольца с частотой 772  $\text{см}^{-1}$ . Его частота возрастает до 795  $\text{см}^{-1}$  при переходе к 3БФМ и до 801  $\text{см}^{-1}$  — к 4БФМ. Его интенсивность, практически одинаковая в 2БФМ и 3БФМ, существенно ниже в 4БФМ.

Крутильное деформационное колебание связи О—Н с частотой 248  $\text{см}^{-1}$  в 2БФМ смещено в 3БФМ на 15  $\text{см}^{-1}$  в высокочастотную сторону (263  $\text{см}^{-1}$ ), а в 4БФМ имеет частоту 256  $\text{см}^{-1}$ . Соответствующие полосы сравнимы по интенсивности. Заметим, однако, что количественно их интенсивности различаются гораздо сильнее по сравнению с частотами. Это замечание имеет общий характер.

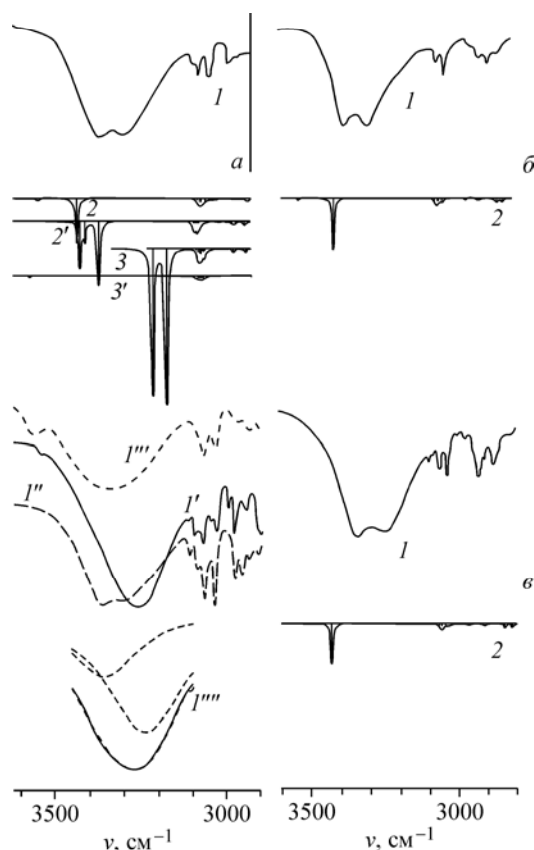


Рис. 3. Фрагменты ИК спектров: *a* — 2БФМ, *б* — 3БФМ, *в* — 4БФМ (эксперимент: 1 — [9], 1' — триклинная, 1'' — моноклинная модификации [4, 5, 10], 1''' — жидкость, 1'''' — стеклофаза с разложением на два контура; расчет: 2 — димеры, 2' — фрагмент цепи из четырех молекул, 3 — циклический тетрамер, 3' — свободная молекула)

Строение моделей Н-комплексов бифенилметанолов, которые реализованы в метастабильной моноклинной модификации 2БФМ и ТК образцах 3- и 4БФМ, в стабильной триклинной модификации 2БФМ, в его стеклофазе и жидкости приведено на рис. 1. Рассчитанные параметры, анализ которых позволяет оценить влияние водородной связи на структуру и ИК спектр, содержатся в табл. 2: в первом столбце приведены названия молекулярных систем; во втором — длины связи О—Н в них; в третьем — длины водородных мостиков О—Н...О; в четвертом — дипольные моменты; в пятом — частоты валентных колебаний связей О—Н; в шестом — их интенсивности; в седьмом — расщепления и сдвиги этих частот при комплексообразовании; в восьмом — энергии образования водородных связей.

Согласно результатам моделирования в цепочечных Н-ассоциатах, реализующихся в метастабильной моноклинной модификации, длина связи О—Н в водородном мостике 0,977 Å (2БФМ), 978 Å (3- и 4БФМ), длина водородного мос-

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные параметры бифенилметанолов и их Н-комплексов

Объект	$R_{\text{OH}}, \text{Å}$	$R_{\text{OH}\cdots\text{O}}, \text{Å}$	$\mu, \text{D}$	$\nu_{\text{OH}}, \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}, \text{Км/моль}$	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$
2БФМ	0,968		1,707	3575	18,3		
Циклический тетрамер	0,993	2,726	0,000	3085	0,0	490	6,36
	0,994	2,700		3161	3036,3	414	5,80
				3203	2709,0	372	5,47
				3226	0,0	349	5,27
				3432	845,7	143	3,04
Димер	0,977	2,838	4,134	3549	24,2		
	0,971			3426	0,0	349	5,27
Фрагмент цепочки из 4 молекул	0,976	2,749	8,399	3366	1215,1	209	3,90
	0,976	2,720		3409	308,2	166	3,37
	0,976	2,786		3423	840,3	152	3,17
	0,976			3487	14,0		
3БФМ	0,969		1,651	3572	16,3		
Димер	0,978	2,838	3,710	3418	1015,4	154	3,20
	0,972			3541	20,9		
4БФМ	0,969		1,730	3571	15,3		
Димер	0,978	2,848	4,294	3427	961,8	144	3,06
	0,971			3544			

тика O—H...O 2,838 Å (2- и 3БФМ), 2,848 Å (4БФМ), атом водорода не лежит на прямой, соединяющей атомы кислорода, водородные мостики имеют небольшой излом: угол O—H...O составляет 177° в 2БФМ, 163,2° в 3БФМ и 160,5° в 4БФМ. Во фрагменте цепи из четырех молекул 2БФМ длина связи O—H в водородном мостике 0,976 Å, длины водородных мостиков O—H...O при одинаковых расстояниях между атомами кислорода различаются: 2,749, 2,720, 2,786 Å. В соответствии с полученными результатами водородные мостики в цепочках длиннее водородных мостиков в циклическом тетрамере, а связи O—H короче.

В триклинной модификации 2БФМ, как следует из данных [5—8], реализуются циклические тетрамеры молекул. При объединении молекул в тетрамеры частоты нормальных колебаний молекулы расщепляются на четыре компонента, две из которых активны в ИК спектре ( $a_u$ ) и две — в спектре КР ( $a_g$ ). В 2БФМ величина расщепления максимальна для частоты валентного колебания связи O—H (152 см<sup>-1</sup>, см. табл. 2): она определена разностью частот нормальных колебаний типа симметрии  $a_g$ . Квартет частот смещен в низкочастотную сторону по отношению к частоте колебания O—H свободной молекулы приблизительно на 400 см<sup>-1</sup>. Различие в частотах колебаний квартета, активных в ИК спектре ( $a_u$ ), составляет всего лишь 45 см<sup>-1</sup>. Эта пара колебаний формирует соответствующую полосу ИК спектра.

Величина расщепления частоты валентного колебания связи O—H свободной молекулы при образовании цепочечного Н-ассоциата сравнима с величиной расщепления циклического тетрамера, но в цепочечном Н-ассоциате все колебания разрешены в спектре, хотя и различаются по интенсивности, поэтому контур соответствующей полосы более широк. Это положение наглядно иллюстрируется результатами моделирования колебательных спектров Н-комплексов молекул 2БФМ, которые находятся в согласии с экспериментальными данными по ИК спектрам (см. рис. 3, табл. 2).

В ИК спектрах 2БФМ сдвиг полосы, соответствующей валентным колебаниям связей O—H, в низкочастотную область при образовании цепочечного Н-ассоциата меньше, чем при образовании циклического тетрамера (см. табл. 2, рис. 3). Энергии водородных связей в цепочечных Н-ассоциатах также меньше: около 3 ккал/моль в димерах 2-, 3-, 4БФМ и около 3,5 ккал/моль во фрагменте цепочки из четырех молекул 2БФМ. Энергия в циклических тетрамерах молекул бифенилметанолов составляет около 6 ккал/моль, что близко к энергии водородной связи в циклическом тетрамере молекул метанола [7]. Таким образом, в триклинной модификации 2БФМ водородная связь более прочная по сравнению с моноклинной. На основании сделанных оценок бифенилметанола могут быть отнесены к молекулярным кристаллам с водородной связью средней силы.

Контур полосы ИК спектра стеклообразного образца 2БФМ, соответствующей валентному колебанию связи O—H, широк (см. рис. 3, а, I'''). Он может быть разложен на две составляющих, одна из которых близка к контуру в спектре триклинной (I'), а другая — моноклинной (I'') модификации. Наличие двух составляющих хорошо согласуется с результатами моделирования. Это дает возможность сделать заключение по составу образца 2БФМ в стеклофазе: образец состоит из циклических тетрамеров молекул и цепочечных ассоциатов, образованных с помощью водородной связи. Валентные колебания связей O—H Н-комплексов формируют контур соответствующей полосы в ИК спектре. Таким образом, становится обоснованным положение, согласно которому микроструктура стеклообразного переохлажденного 2БФМ состоит из кристаллических зародышей стабильной триклинной и нестабильной моноклинной полиморфных модификаций.

В жидком образце 2БФМ контур полосы, соответствующей валентному колебанию связи O—H, также широк (см. рис. 3, а, I'''). Его положение аналогично положению соответствующей полосы в ИК спектре метастабильной моноклинной модификации, что указывает на наличие в жидкости цепочечных Н-ассоциатов. В высокочастотной области спектра четко проявляется пик с максимумом 3575 см<sup>-1</sup>, который отнесен к валентному колебанию связи O—H свободной молекулы. Таким образом, в жидкости находятся цепочечные Н-ассоциаты и свободные молекулы. Этот вывод также согласуется с результатами моделирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ измеренных ИК спектров бифенилметанолов на основе результатов компьютерного моделирования позволяет сделать следующие выводы.

Влияние положения группы метанола в молекуле проявляется в сдвигах некоторых частот колебаний фенильных колец, которые за редким исключением невелики. В большей степени это влияние проявляется в перераспределении интенсивности между этими колебаниями.

Представленный в [ 11 ] колебательный спектр 2БФМ принадлежит метастабильной моноклинной модификации, в которой реализуются цепочечные Н-ассоциаты. Из идентичности ИК спектров бифенилметанолов в области  $3450\text{--}3150\text{ см}^{-1}$  [ 11 ] и результатов моделирования следует вывод о том, что образцы 3- и 4БФМ также состоят из цепочечных Н-ассоциатов, и, возможно, их модификация аналогична моноклинной в 2БФМ.

Кристаллы 2-, 3- и 4БФМ являются молекулярными кристаллами с водородными связями средней силы. В моноклинной модификации 2БФМ и в образцах 3- и 4БФМ, ИК спектры которых представлены в [ 11 ], энергия Н-связи составляет 3 ккал/моль, в то время как в триклинной модификации 2БФМ — около 6 ккал/моль.

Два близких по частоте валентных колебания связи О—Н циклического тетрамера, разрешенные в ИК спектре, формируют соответствующую полосу спектра триклинной модификации. В ИК спектре цепочечных Н-комплексов моноклинной модификации все валентные колебания связи О—Н разрешены, и их частоты образуют зону, формирующую соответствующую полосу ИК спектра, по ширине превосходящую аналогичную полосу в ИК спектре триклинной модификации.

В ИК спектре стеклообразного образца 2БФМ ширина полосы, соответствующей валентному колебанию связи О—Н превосходит ширину соответствующих полос в спектрах кристаллических образцов. Это связано с тем, что в стекле наряду с циклическими тетрамерами присутствуют цепочечные Н-ассоциаты молекул. Микроструктура стеклообразного 2БФМ в переохлажденном состоянии состоит из кристаллических зародышей стабильной триклинной и нестабильной моноклинной фаз.

Жидкий 2БФМ является смесью цепочечных Н-ассоциатов и мономеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka H. // Phys. Rev. – 2002. – **E62**. – P. 6968 – 6971.
2. Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. – N. Y.: Wiley, 1998.
3. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A. et al. // J. Mol. Struct. – 2003. – **661-662**. – P. 41 – 48.
4. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Trukhachev S.V. // Ibid. – 2004. – **700/1—3**. – P. 55 – 59.
5. Baran J., Davydova N.A., Pietraszko A. // Ibid. – 2005. – **744-747**. – P. 301 – 305.
6. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A. et al. // Ibid. – P. 433 – 438.
7. Бабков Л.М., Баран Я., Давыдова Н.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 759 – 766.
8. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Uspenskiy K.E. // J. Mol. Struct. – 2006. – **792-793**. – P. 68 – 72.
9. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. – М.: Наука, 1989.
10. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
11. SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 29.03.2006)
12. Baran J., Davydova N.A., Drozd M., Pietraszko A. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – **18**. – P. 5695 – 5702.
13. Watkin R.D. // Acta Crystallogr. – 1995. – **C51**. – P. 2161 – 2163.
14. Березин К.В., Кривохижина Т.В., Нечаев В.В. // Оптика и спектроскоп. – 2003. – **94**, № 3. – С. 398 – 401.
15. Иогансен А.В. ИК спектроскопия и определение энергии водородной связи. Водородная связь. – М.: Наука, 1981. – С. 112 – 155.