

**УДК 539.194**

## **РАСЧЕТ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ И ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В 2-МЕТОКСИФЕНОЛЕ**

*Валиев Э. В., Шейх-Заде М. И.*

*ГБОУ ВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь,  
Республика Крым, Россия  
E-mail: envvaliyev@ukr.net*

С использованием геометрических параметров молекул 2-метоксифенола и частот торсионных переходов  $0 \rightarrow 1$  в *цис*- и *транс*- потенциальных ямах рассчитана потенциальная функция внутреннего вращения этих молекул:  $V(\alpha) = 0,5 \cdot V_1 \cdot (1 - \cos\alpha) + 0,5 \cdot V_2 \cdot (1 - \cos(2\alpha))$ . Вычислены значения нулевых уровней энергии в *цис*- и *транс*- потенциальных ямах. Рассматривая энергию внутримолекулярной водородной связи как разность между нулевыми уровнями в *транс*- и *цис*- потенциальных ямах, сделана оценка значения энергии внутримолекулярной водородной связи в 2-метоксифеноле.

**Ключевые слова:** внутримолекулярная водородная связь, энергия, внутреннее вращение, потенциальная энергия.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Анализ литературных данных показывает, что ИК спектроскопия достаточно широко применяется для определения энергии внутримолекулярной водородной связи (ВВС) в молекулах, в ИК спектрах которых наблюдаются полосы *цис*- и *транс*- форм. В таких случаях путем измерения абсолютной или относительной заселенностей *цис*- и *транс*- состояний в некотором температурном интервале удается провести прямое определение энергии ВВС [1].

На рис. 1 приведен ИК спектр разбавленного раствора 2-метоксифенола (2-МФ), который выбран нами в качестве объекта исследования, в  $\text{CCl}_4$ .

Одиночная полоса с частотой в максимуме  $3557 \text{ см}^{-1}$  очевидно принадлежит валентным колебаниям ОН- группы, включенной во ВВС с  $\text{OCH}_3$ -группой. Нагрев раствора 2-МФ в различных инертных растворителях до температур, ограниченных температурой кипения этих растворителей, показывает, что в ИК спектре не появляется полоса  $\nu_{\text{ОН}}$  свободных ОН-групп. Это означает, что для 2-МФ оказывается невозможным применить описанный выше способ прямого определения энергии ВВС по ИК спектрам поглощения.

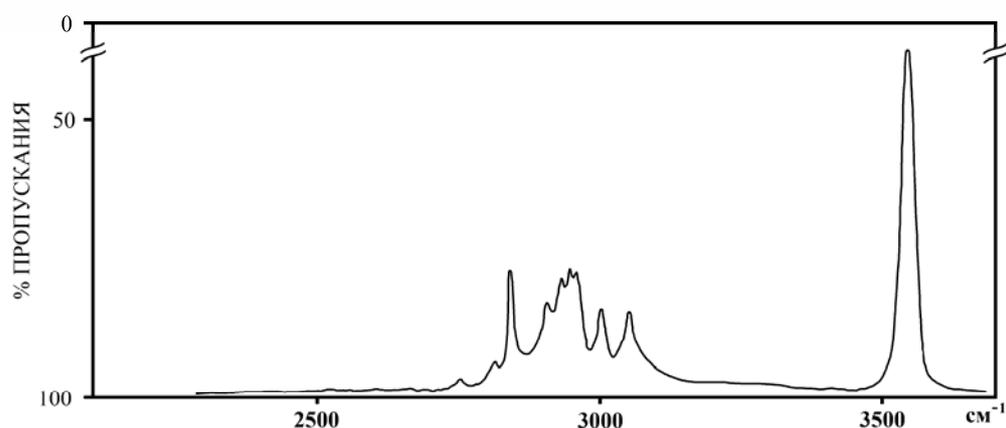


Рис. 1. Спектр раствора 2-МФ в  $\text{CCl}_4$ .  $C = 7 \cdot 10^{-3}$  моль/л.  $d = 3$  мм. Температура  $22^\circ\text{C}$ .

Исходя из этих соображений была сформулирована цель данной работы – оценить энергию ВВС в 2-МФ путем определения параметров  $V_1$ ,  $V_2$  потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ)

$$V(\alpha) = \sum_{k=1}^2 \frac{V_k}{2} (1 - \cos(k \cdot \alpha)), \quad (1)$$

где  $\alpha$  – угол внутреннего вращения.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК спектры растворов 2-МФ в  $\text{CCl}_4$  регистрировались на спектрофотометре Spесord 75 IR. Условия регистрации выбирались такими, чтобы свести к минимуму искажающее влияние прибора на спектры. Использовались кюветы с окнами из  $\text{CaF}_2$  и  $\text{KBr}$ . Толщина слоя раствора выбиралась такой, чтобы свести к минимуму погрешность в определении оптической плотности в максимуме интересующих нас полос поглощения. Регистрация спектров производилась при концентрациях 2-МФ порядка  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л. При таких концентрациях не наблюдается самоассоциации молекул 2-МФ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для восстановления ПФВВ (1) необходимо знать частоты  $\tau_1(\text{OH})$ ,  $\tau_2(\text{OH})$  торсионных переходов  $0 \rightarrow 1$  в *цис*- и *транс*- потенциальных ямах соответственно и значения приведенных моментов инерции  $I_{\text{пр}1}$ ,  $I_{\text{пр}2}$  в *цис*- и *транс*- формах молекул 2-МФ. Частоты  $\tau_1(\text{OH})$ ,  $\tau_2(\text{OH})$  для 2-МФ оказались расположенными вне рабочей области спектрофотометра Spесord 75 IR, поэтому были использованы значения  $\tau_1 = 428 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_2 = 388 \text{ см}^{-1}$  (раствор в  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ), которые получены в работе [2]. При расчете значений  $I_{\text{пр}}$  применялась модель полужесткой молекулы, когда жесткий волчок соединен с жестким остовом. Значения  $I_{\text{пр}}$  были рассчитаны по формулам,

приведенным в работе [3], с использованием геометрических параметров молекул 2-МФ. Геометрия равновесной конфигурации молекулы 2-МФ принималась как для фенола [4], расстояние  $r(\text{C}_2\text{--O}_2)$  и геометрия  $\text{OCH}_3$ -группы принимались как для метанола [5]. Значения  $I_{\text{пр}1}$ ,  $I_{\text{пр}2}$  оказались практически одинаковыми и равными  $751,75 \cdot 10^{-3}$  а.е.м. $\cdot(\text{Å})^2$ .

Для нахождения значений  $V_1$ ,  $V_2$  по известным значениям  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $I_{\text{пр}}$  применили итерационный метод Ньютона [6]. Для получения достаточно хороших начальных приближений для  $V_1$ ,  $V_2$  и при вычислении производных  $\partial f_i(V_1, V_2)/\partial V_k$  ( $i, k = 1, 2$ ;  $f_1 = \tau_1^{\text{P}} - \tau_1$ ,  $f_2 = \tau_2^{\text{P}} - \tau_2$ ;  $\tau_1^{\text{P}}$ ,  $\tau_2^{\text{P}}$  – рассчитанные значения частот торсионных переходов  $0 \rightarrow 1$  в *цис*- и *транс*- потенциальных ямах соответственно) использовали формулы, учитывающие ангармоничность ПФВВ [7]. Полученные таким образом для 2-МФ значения  $V_1$ ,  $V_2$  оказались равными:  $V_1 = 685 \text{ см}^{-1}$ ,  $V_2 = 2088 \text{ см}^{-1}$ . По этим данным была восстановлена ПФВВ 2-МФ, график которой показан на рис. 2.

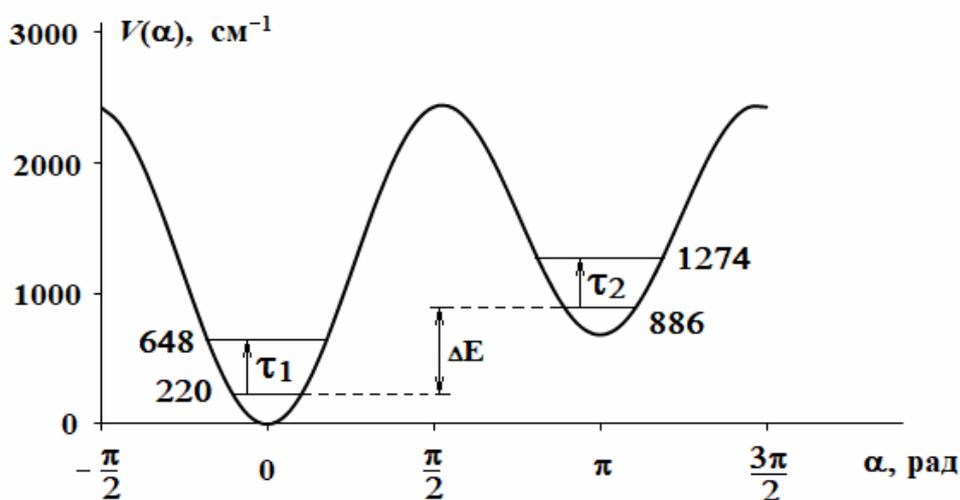


Рис. 2. Потенциальная функция внутреннего вращения 2-МФ.

Если под энергией ВВС понимать разность  $\Delta E$  между нулевыми уровнями энергии в *транс*- и *цис*- потенциальных ямах, то для 2-МФ энергия ВВС оказывается равной:  $\Delta E = 666 \text{ см}^{-1} = 1,90 \text{ ккал/моль}$ . Найденное значение энергии ВВС для 2-МФ близко к значению  $2,00 \text{ ккал/моль}$  (раствор в  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ), полученному в [8] по частотам крутильных колебаний  $\tau(\text{OH})$ , но заметно меньше значения  $4,13 \text{ ккал/моль}$  (раствор в  $\text{CCl}_4$ ), полученному в [9] с помощью конкурирующих равновесий. Как следует из литературных данных, подобный разброс в значениях энергии ВВС, полученных разными методами, существует и для других веществ. Такую ситуацию можно объяснить как неоднозначностью в определении понятия энергии ВВС, на что указано в работе [10], так и наличием погрешностей различного вида в применяемых методах измерения или оценки энергии ВВС.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По известным значениям  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , и рассчитанному значению  $I_{пр}$ , найдены параметры  $V_1$ ,  $V_2$  ПФВВ 2-МФ.
2. Используя эти данные, проведена оценка энергии ВВС в 2-МФ, которая оказалась равной 1,90 ккал/моль.

### Список литературы

1. Oki M. Intramolecular interaction between hydroxyl group and  $\pi$ -electrons. VII. Energies of the interaction / M. Oki, H. Iwamura // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1960. – Vol. 33, № 5. – P. 717.
2. Fateley W. G. Phenolic-OH torsional frequency as a probe for studying  $\pi$ -electron distortions in aromatic systems / W. G. Fateley, G. L. Carlson, F. F. Bentley // J. Phys. Chem. – 1975. – Vol. 79, № 3. – P. 199–204.
3. Марголин Л. Н. Вычисление приведенных моментов инерции для внутреннего вращения в симметричных молекулах / Л. Н. Марголин, Ю. А. Пентин, В. И. Тюлин // Опт. и спектр. – 1973. – Т. 35, № 5. – С. 824–827.
4. Larsen N. W. Microwave spectra of six-mono- $^{13}\text{C}$ -substituted phenols and of some monodeuterated species of phenol. Completely substitution structure and absolute dipole moment / N. W. Larsen // J. Mol. Struct. – 1979. – Vol. 51, № 2. – P. 175–190.
5. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М.: Наука, 1970. – 560 с.
6. Березин И. С. Методы вычислений. – Т.1 / И. С. Березин, И. П. Жидков. – М.: Наука, 1966. – С. 488–501.
7. Canliffe A. V. The calculation of barriers to internal rotation from torsional frequencies / A. V. Canliffe – In: Internal rotation in molecules. Ed. by Orville–Thomas W.J. – N.Y.: John Wiley & Sons, 1974. – P. 381–396.
8. Carlson G. L. Torsional frequencies and conformational equilibria of ortho-substituted phenols / G. L. Carlson, W. G. Fateley // J. Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77, № 9. – P. 1157.
9. Денисов Г. С. Определение энергии внутримолекулярной водородной связи с помощью конкурирующих равновесий / Г. С. Денисов, М. И. Шейх-Заде, М. В. Эскина // Журнал прикладной спектроскопии. – 1977. – Т. 27, № 6. – С. 1049–1054.
10. Шагидуллин Р. Р. Энергия внутримолекулярных водородных связей в о-галогенофенолах / Р. Р. Шагидуллин, А. Х. Плямоватый, С. А. Кацюба // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. – № 10. – С. 2262–2264.

## INTERNAL ROTATION POTENTIAL FUNCTION CALCULATION AND THE INTRAMOLECULAR HYDROGEN BOND ENERGY ESTIMATION IN 2-METHOXYPHENOL

*Valiev E. V., Sheikh-Zade M. I.*

*State Budget Educational Institution of Higher Education of the Republic of Crimea "Crimean Engineering and Pedagogical University.", Simferopol, Crimea, Russian Federation  
E-mail: envervaliev@ukr.net*

If the bands of *cis*- and *trans*- forms are observed for molecules with intramolecular hydrogen bond (IHB) in IR spectra, then by measuring the absolute or relative populations of *cis*- and *trans*- states in a certain temperature range, it is possible to make a direct determination of the IHB energy. For 2-methoxyphenol (2-MPh), which we selected as the

object of investigation, only the band corresponding to the *trans*- form is observed in the IR spectra in the region of  $\nu\text{OH}$ . The heating of a solution of 2MPH in various inert solvents to boiling temperatures of these solvents shows that the band corresponding to the *trans*- form does not appear in the IR spectrum. This means that for 2-MPH it is impossible to apply the above method of direct determination of the IHB energy by IR spectra.

The task of this paper was to estimate the IHB energy of the 2-MP by determining the parameters  $V_1$ ,  $V_2$  of the internal rotation potential function (IRPF),

$$V(\alpha) = \sum_{k=1}^j \frac{V_k}{2} (1 - \cos(k\alpha)), \quad (1)$$

where  $\alpha$  is the angle of internal rotation.

This problem was solved by calculation using the frequency values  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  of the torsion transitions  $0 \rightarrow 1$  in the *cis*- and *trans*- potential wells and the value of the reduced inertia  $I_r$ , calculated from the geometric parameters of the 2-MPH molecules that were adopted as for phenol. The obtained values of  $V_1$ ,  $V_2$  are equal:  $V_1 = 685 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_2 = 2088 \text{ cm}^{-1}$ . These data make it possible to reconstruct the IRPF (1), and also to calculate the values of the energy levels in the *cis*- and *trans*- potential wells.

If, under the IHB energy, we understand the difference  $\Delta E$  between zero energy levels in *trans*- and *cis*- potential wells, then for 2-MPH the energy is equal to  $\Delta E = 666 \text{ cm}^{-1} = 1.90 \text{ kcal/mol}$ .

**Keywords:** intramolecular hydrogen bond, energy, internal rotation, potential energy.

#### References

1. Oki M., Iwamura H., Intramolecular interaction between hydroxyl group and  $\pi$ -electrons. VII. Energies of the interaction, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **33**(5), 717 (1960).
2. Fateley W. G., Carlson G. L., Bentley F. F., Phenolic-OH torsional frequency as a probe for studying  $\pi$ -electron distortions in aromatic systems, *J. Phys. Chem.*, **79** (11), 199 (1975).
3. Margolin R. N., Pentin Yu. A., Tyulin V. I., Calculation of the reduced moments of inertia for internal rotation in symmetric molecules, *Opt. i Spectrosc.*, **35** (5), 824 (1973). (*in Russ.*).
4. Larsen N. W., Microwave spectra of six-mono- $^{13}\text{C}$ -substituted phenols and of some monodeuterated species of phenol. Completely substitution structure and absolute dipole moment, *J. Mol. Struct.*, **51** (2), 175 (1979).
5. Sverdlov L. M., Covner M. A., Crynov E. P., *Vibrational spectra of polyatomic molecules*, 560 p. (Izd. Nauka, Moskow, 1970). (*in Russ.*).
6. Berezin I. S., Jidkov I. P., *Calculation methods*, **1**, 501 p., (Izd. Nauka, Moskow, 1966). (*in Russ.*).
7. Canliffe A. V. The calculation of barriers to internal rotation from torsional frequencies, *Internal rotation in molecules*, edited by Orville–Thomas W.J., p. 381-396 (John Wiley & Sons, N.-Y., 1974).
8. Carlson G. L., Fateley W. G., Torsional frequencies and conformational equilibria of ortho-substituted phenols, *J. Phys. Chem.*, **77** (9), 115 (1973).
9. Denisov G. S., Sheikh-Zade M. I., Eskina M. V., Determination of the intramolecular hydrogen bond energy by means of competing equilibria, *J. Prikl. Spectrosc.*, **27** (6), 1049 (1977). (*in Russ.*).
10. Shagidullin R. R., Plyamovaty A. Kh., Katsyuba S. A., The energy of intramolecular hydrogen bonds in o-halophenols, *Izv. AN USSR Ser. Chem.*, (10), 2262 (1980). (*in Russ.*).