

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

*Кафедра общей, теоретической и компьютерной физики*

**СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИЗОМЕРОВ КРЕЗОЛА**

АВТОРЕФЕРАТ

БАКАЛАВРСКОЙ ДИПЛОМНОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4022 группы Института физики

по направлению подготовки 03.03.02 «Физика»

Рожнова Елизавета Юрьевна

Научный руководитель  
д.ф.-м.н. профессор

\_\_\_\_\_

(подпись, дата)

Л.М. Бабков

Заведующий кафедрой  
д.ф.-м.н. профессор

\_\_\_\_\_

(подпись, дата)

В.М. Аникин

Саратов 2023

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Изучение изомеров различных химических веществ чрезвычайно важно для промышленности, фармацевтике и других важных областей человеческой деятельности. Открытие новых веществ с уже известным количественным и качественным составом, но с различной молекулярной структурой, давно является одним из перспективных направлений исследований. Поскольку химические соединения в природе часто реализуются не в виде мономеров, а в виде молекулярных комплексов, в частности, комплексов с водородной связью, важно понять, какое влияние оказывает водородная связь на структуру и их колебательные спектры. Такие исследования могут быть проведены с помощью теоретических методов и вычислительной техники с использованием специально разработанных для этого программных решений.

Построение структурно-динамических моделей молекул и молекулярных систем, составляющих вещество в различных фазовых состояниях, позволяет не только определить свойства неизвестных соединений, синтез которых может быть достаточно сложной процедурой, требующей большого количества времени и материальных ресурсов исследователей, но и получить новую информацию об уже известных соединениях. Применение этого метода изучения веществ в исследованиях оптических спектров, структуры и свойств на основе квантовой теории с помощью компьютерных технологий стало неотъемлемой частью изучения строения вещества и его проявления в колебательных спектрах.

**Вычислительный метод ТФП** квантово-механического моделирования используется при расчете структуры и свойств молекул в программном пакете Gaussian. Он предсказывает энергии, молекулярные структуры, колебательные частоты и многочисленные молекулярные свойства для широкого круга молекулярных систем при различных условиях. Gaussian считается одним из самых точных программных комплексов при оценке согласованности рассчитанных и измеренных спектров, поскольку его ошибка при расчете частот не превышает 5%. Она может быть устранена путем масштабирования частот или силовых постоянных. Успех расчетов обеспечивается выбором наиболее эффективных функционала и базиса.

Для настройки и запуска расчетов Gaussian, а также для визуализации различных результатов используется GaussView, программа из комплекса программного обеспечения Gaussian.

В настоящее время, использование квантомеханических методов для предсказания геометрического строения, энергии, термодинамических характеристик и др. для известных и предполагаемых молекул, является одним из важных и быстроразвивающихся методов химических исследований. Такой расчет позволяет установить связь между предполагаемой моделью исследуемой молекулярной системы и ее спектром, что дает возможность делать обоснованные выводы о ее структуре на основании данных, полученных спектроскопическим методом.

**Объектами исследования**, рассматриваемыми в работе, стали 3 изомера орто-, мета- и пара- крезолы. Данные соединения были выбраны исходя из того, что они находят широкое применение в качестве растворителей, дезинфицирующих средств или промежуточных продуктов для получения многочисленных продуктов. Они широко используются в производстве ароматизаторов, антиоксидантов, красителей, пестицидов и смол.

**Цель и основные задачи работы.** Используя метод ТФП в программном комплексе Gaussian, построить структурно-динамические модели изомеров крезола, на основании которых выяснена зависимость спектроскопических характеристик от положения гидроксильной и метильной группы относительно друг друга, дать интерпретацию измеренных спектров.

**Научная новизна работы.** Проведено моделирование структуры и ИК спектров орто-, мета- и пара- крезолов. Результаты сравниваются с экспериментом, выясняется зависимость спектроскопических характеристик (частот ИК спектра) от положения гидроксильной и метильной группы относительно друг друга, дается интерпретация измеренных спектров.

**Научная значимость работы.** В данной работе с помощью использования метода ТФП, реализованного в программном пакете Gaussian, представлено решение фундаментальной проблемы - установление влияния взаимного положения метильной и гидроксильной групп на ИК спектр крезола, интерпретация ИК спектров изомеров крезола на основе результатов моделирования.

**Структура работы.** Выпускная квалификационная работа представлена на 53 страницах, включая 13 рисунков и 16 таблиц. Структура работы состоит из введения, двух глав, заключения, списка использованных источников и приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы выпускной квалификационной работы, определена цель работы.

**В 1 главе** рассмотрены различные методы расчёта структур и колебательных спектров молекул.

Одним из самых распространенных методов квантовой химии, позволяющих рассчитывать энергию, геометрию, электрооптические и механические параметры молекулярных систем в последние годы стал метод теории функционала плотности (ТФП) [1,2], базирующийся на статистическом методе Томаса-Ферми. Этот метод, основывается на том, что важнейшие свойства системы взаимодействующих частиц могут быть выражены с помощью функционала электронной плотности, которая определяется следующим выражением:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N, \quad (1)$$

и определяет вероятность нахождения любого из  $N$  электронов системы с неопределённым значением спина в элементарном объёме, в то время как другие  $N-1$  электронов имеют определённое положение и спин в состоянии, описываемом функцией. Условие нормировки имеет вид:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2)$$

где интегрирование ведётся по всему пространству ( $\mathbf{r}$  – радиус-вектор точки пространства).

При расчетах многоэлектронных систем аналитическое выражение волновой функции невозможно, для ее представления используются различные приближенные методы. Наиболее распространенным является полиномиальная аппроксимация. Волновая функция, нормированная на единицу и на бесконечности обращающаяся в ноль, аппроксимируется линейной комбинацией хорошо известных аналитических функций. Подходящими аналитическими функциями оказались два типа базисных функций: Слейтера и Гаусса.

Квантово-химическое моделирование подразумевает минимизацию энергии и оптимизацию структуры молекул и комплексов, расчёт электрооптических, механических и термодинамических параметров, а также частот и интенсивностей нормальных колебаний.

**Во 2 главе** проводилось моделирование структуры и ИК спектров орто-, мета- и пара- крезолов.

Крезолы — это широко распространенная природная и промышленная группа химических веществ. В чистом виде они представляют собой бесцветные твердые вещества и могут быть жидкостями, если они являются смесями. Существует три формы крезолов, которые немного отличаются по своей химической структуре: орто-крезол, мета-крезол и пара-крезол, их строение проиллюстрировано на рисунке 1.

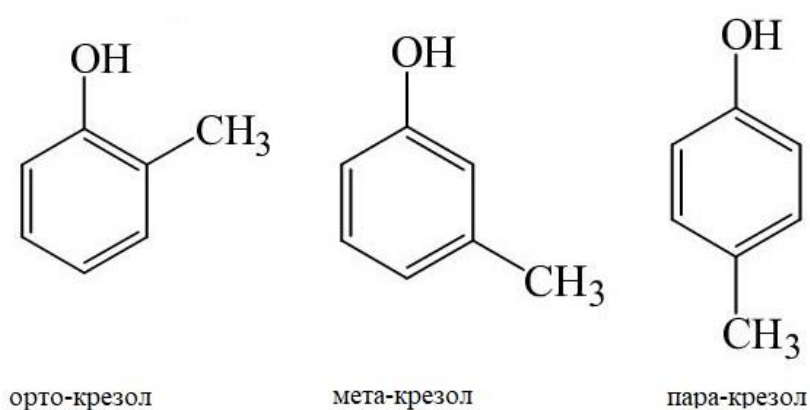


Рис. 1. Строение изомеров крезола.

На рисунке 2 представлена структура молекул изомеров орто-, мета- и пара-крезолов. Молекулы состоят из бензольного кольца, OH – группы и CH<sub>3</sub> – группы.

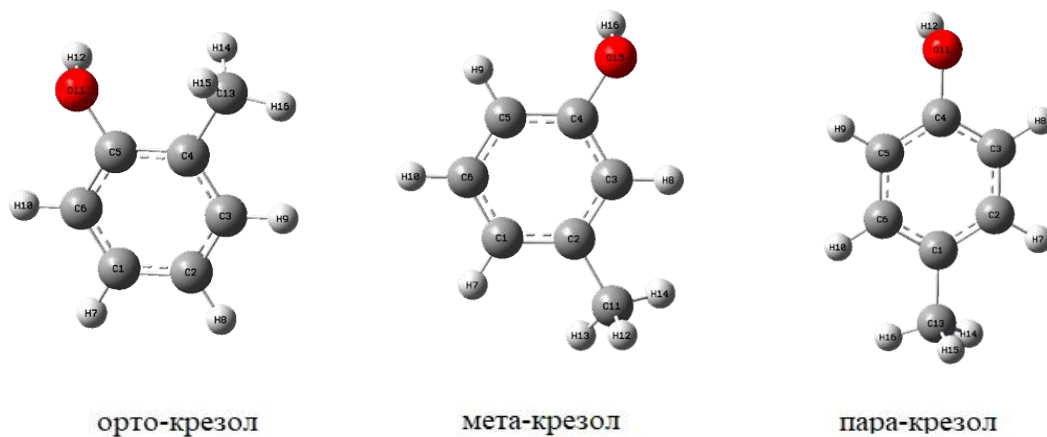


Рис. 2. Строение молекул изомеров крезолов.

В таблице 1 указаны рассчитанные дипольные моменты в Дебаях и минимизированные энергии в Хартри.

Таблица. 1. Дипольные моменты и минимизированные энергии изомеров крезолов.

Объект	$d_{total}$	E, Хартри
О-крезол	1.6786	-346.782678
М-крезол	1.0857	-346.782973
П-крезол	1.3324	-346.782245

В таблице 2 показаны изменение длины связи O-H в орто-, мета- и пара-крезолах.

Таблица. 2. Изменение длины связи O-H в орто-, мета- и пара- крезолов.

Объект	Связь O11-H12, Å	Связь O15-H16, Å
О-крезол	0.968	-
М-крезол	-	0.970
П-крезол	0.970	-

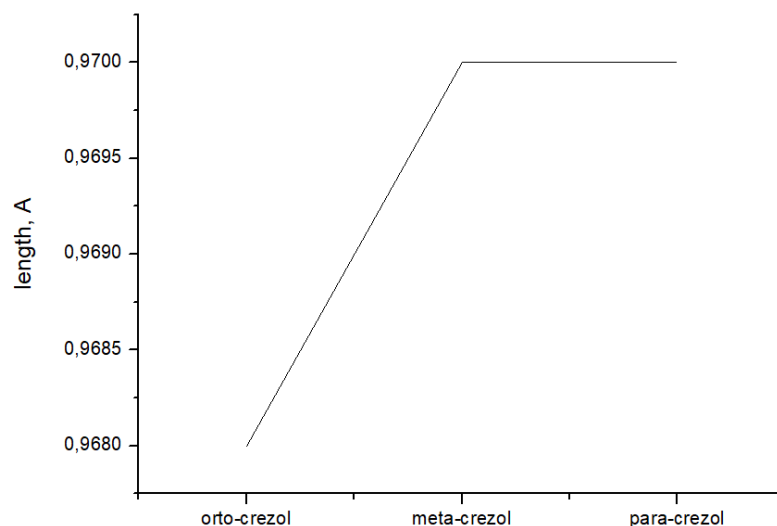


Рис. 3. Изменение длины связи О-Н в изомерх крезола.

В таблице 3 показаны изменение длины связи С-Н группы  $\text{CH}_3$  в орто-, мета- и пара- крезолах.

Таблица. 3. Изменение длин связей С-Н группы  $\text{CH}_3$  в изомерах крезола.

	О-крезол	М-крезол	П-крезол
Связь С13-Н14 (Связь С11-Н12 (м-крезол)), Å	1.099	1.098	1.096
Связь С13-Н15 (Связь С11-Н13 (м-крезол)), Å	1.1	1.095	1.098
Связь С13-Н16 (Связь С11-Н14 (м-крезол)), Å	1.093	1.095	1.095

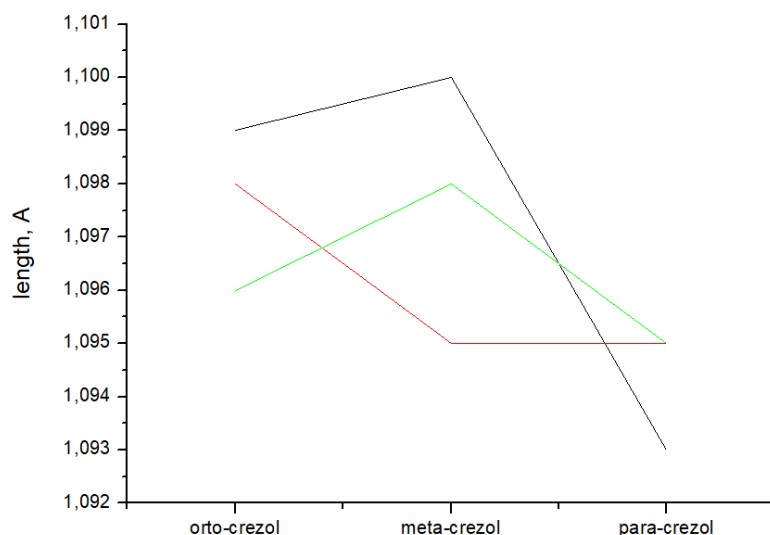


Рис. 4. Изменение длин связей С-Н группы СН<sub>3</sub> в изомерах крезола.

Остальные геометрические параметры, как следует из анализа результатов расчета, при изомеризации практически не изменяются.

Результаты измеренных ИК спектров сравнивались с экспериментом, предоставленным Коллегами из ИФ НАНУ. Так как рассчитанные гармонические частоты не могут совпадать с измеренными из-за ограниченности гармонической модели, с помощью процедуры масштабирования рассчитанных частот, минимизированы расхождения между измеренными и рассчитанными частотами, обусловленные ограниченностью гармонического приближения. В диапазоне 2800-3700 см<sup>-1</sup> масштабирующий множитель составил 0,95. Масштабирование рассчитанных частот позволило устранить обусловленную гармоническим приближением систематическую ошибку.

Экспериментальные и рассчитанные частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении, распределение интенсивности в ИКС и формы колебаний изомеров орто-, мета- и пара-крезолов в области 2800-4000 см<sup>-1</sup> представлены в таблицах 4, 5 и 6.



Таблица 4. Частоты, интенсивности в ИКС и формы колебаний изомера орто-крезола в области 2800-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{cm}^{-1}$	I, км/моль	Формы колебаний
35	2864	2866	35.04	$q_{R1}(\text{CH})$
36	2922	2906	26.33	$q_{R1}(\text{CH})$
37	2954	2973	10.9	$q_{R1}(\text{CH})$
38	3038	3017	10.27	$q_{R}(\text{CH})$
39	3041	3030	12.05	$q_{R}(\text{CH})$
40	3060	3046	25.94	$q_{R}(\text{CH})$
41	3069	3055	10.91	$q_{R}(\text{CH})$
42	3280	3579	41.9	$q_{R2}(\text{OH})$

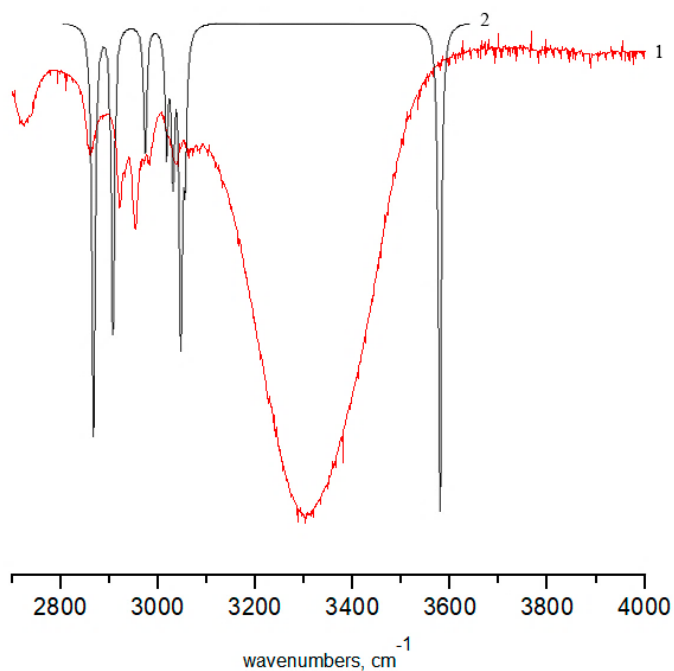


Рис. 5. Экспериментальные (1) и рассчитанные интенсивности в ИК спектре изомера орто-крезола (2) в области 2800-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Таблица 5. Частоты, интенсивности в ИКС и формы колебаний изомера мета-крезола в области 2800-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{cm}^{-1}$	I, км/моль	Формы колебаний
35	2849	2890	28.74	$Q_{R1}(\text{CH})$
36	2923	2944	21.9	$Q_{R1}(\text{CH})$
37	2957	2970	17.8	$Q_{R1}(\text{CH})$

38	3018	3009	13.6	Q <sub>R</sub> (CH)
39	3022	3024	16.9	Q <sub>R</sub> (CH)
40	3038	3040	28.67	Q <sub>R</sub> (CH)
41	3053	3044	2.07	Q <sub>R</sub> (CH)
42	3200	3563	38.2	Q <sub>R2</sub> (OH)

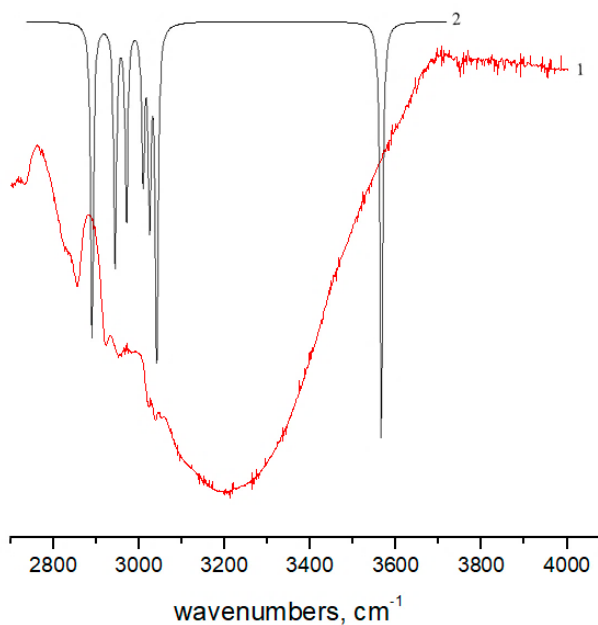


Рис. 6. Экспериментальные (1) и рассчитанные интенсивности в ИК спектре изомера мета-крезола (2) в области 2800-4000 см<sup>-1</sup>.

Таблица 6. Частоты, интенсивности в ИКС и формы колебаний изомера пара-крезола в области 2800-4000 см<sup>-1</sup>.

№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	I, км/моль	Формы колебаний
35	2862	2886	40.2	Q <sub>R1</sub> (CH)
36	2923	2936	24.6	Q <sub>R1</sub> (CH)
37	2943	2964	18.5	Q <sub>R1</sub> (CH)
38	3018	3004	21.7	Q <sub>R</sub> (CH)
39	3038	3019	18.1	Q <sub>R</sub> (CH)
40	3065	3027	19.5	Q <sub>R</sub> (CH)
41	3072	3053	8.5	Q <sub>R</sub> (CH)
42	3300	3564	39.35	Q <sub>R2</sub> (OH)

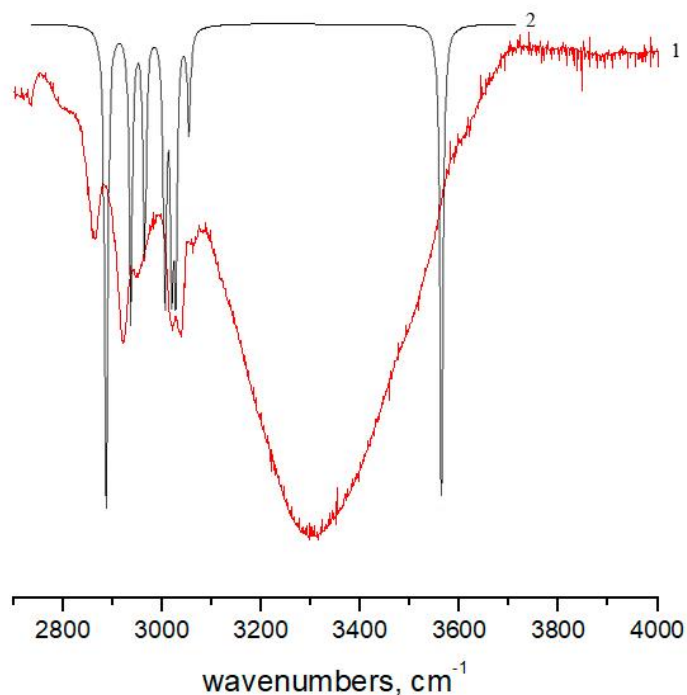


Рис. 7. Экспериментальные (1) и рассчитанные интенсивности в ИК спектре изомера пара-крезола (2) в области 2800-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Выяснялись зависимости спектроскопических характеристик (частот ИК спектра) от положения гидроксильной и метильной группы относительно друг друга.

**В заключении** выпускной квалификационной работы сформулированы основные выводы результаты и выводы работы.

## ВЫВОДЫ

В процессе выполнения дипломной работы поставленные задачи решены, цели достигнуты. По результатам исследования были сделаны следующие выводы:

1. Методом теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP в программе Gaussian с помощью базиса 6-31G (d) было осуществлено моделирование параметров адиабатического потенциала:

рассчитаны минимальная энергия, оптимальная геометрия, электрооптические параметры (дипольный момент), механические параметры (силовые постоянные) изомеров крезоло.

2. Рассчитаны ИК спектры молекул орто-, мета-, пара-крезола.

3. На основании расчета дана интерпретация ИК спектров изомеров крезоло.

4. Установлено влияние на ИК спектр крезоло взаимного положения метильной и гидроксильной групп.

5. Исходя из полученных результатов на основе анализа ИК спектров идентифицированы изомеры крезоло.

#### **Список использованных источников**

1. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.
2. Игнатов С.К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов. Учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2019. – 94 с.