



UDK: 547.297+547.572+547.57

Ruzimurod JO‘RAYEV,
Qarshi davlat texnika universiteti katta o‘qituvchisi
E-mail: jurayevorganikqdu-1992@mail.ru
Malika UROQOVA,
Qarshi davlat texnika universiteti talabasi

Qarshi davlat universiteti dotsenti, PhD A. Choriyev taqrizi asosida

INFRAQIZIL SPEKTROSKOPIYADA PYROGALLOLNING MOLEKULYAR TEBRANISH TAHLILI

Аннотация

Ushbu maqolada, pirogallolning molekulyar tebranishlari infraqizil spektroskopiyada o‘rganildi. Pirogallolning normal koordinata hisoblari tekislikdagi va tekislikdan tashqaridagi tebranishlar uchun umumiy valentlik kuchlari maydoni (UVKM) asosida Vilson FG matritsa mexanizmidagi amalga oshirildi. ORCA kvant-kimyoviy hisoblash dasturida hisoblashlar amalga oshirilgan. Ushbu tadqiqotda olingan potentsial energiya konstantalari nazariy hisob-kitoblar yordamida aniqlangan. Shuning uchun, bu qiymatlar amaldagi natijalardan bir oz farq qilishi mumkin.

Kalit so‘zlar: pirogallol, normal koordinatali tahlil, potentsial energiya taqsimoti, Vilsonning FG matritsa mexanizmi, IQ, ORCA

MOLECULAR VIBRATION ANALYSIS OF PYROGALLOL IN INFRARED SPECTROSCOPY

Annotation

This paper uses infrared spectroscopy to study the molecular vibrations of pyrogallol. In the Wilson’s FG matrix mechanism, the normal coordinate computations of pyrogallol were carried out using the generalized tensile force field (GVFF) for both in-plane and out-of-plane vibrations. Calculations were performed in the ORCA quantum-chemical computing program. Theoretical calculations were used to determine the potential energy constants obtained in this investigation. As a result, there’s a chance that these numbers and the actual outcomes will differ somewhat.

Key words: pyrogallol, normal coordinate analysis, potential energy distribution, Wilson's FG matrix mechanism, IR, ORCA

МОЛЕКУЛЯРНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПИРОГАЛЛОЛА В ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Аннотация

В этой статье инфракрасная спектроскопия используется для изучения молекулярных колебаний пирогаллола. В механизме матрицы Вильсона FG нормальные координатные вычисления пирогаллола проводились с использованием обобщенного поля силы растяжения (ОПСР) как для колебаний в плоскости, так и для колебаний вне плоскости. Расчеты выполнены в программе квантово-химических вычислений ORCA. Теоретические расчеты использовались для определения констант потенциальной энергии, полученных в этом исследовании. В результате есть вероятность, что эти числа и фактические результаты будут несколько отличаться.

Ключевые слова: пирогаллол, нормальный координатный анализ, распределение потенциальной энергии, механизм матрицы FG Вильсона, ИК, ORCA

Kirish. Pirogallolning molekulyar tebranish xususiyatlarini o‘rganish uning kimyoviy o‘zgarishlari va o‘zaro ta’sirlarini chuqurroq tushunishga yordam beradi. Ushbu tadqiqotda infraqizil (IQ) spektroskopiya ma’lumotlari asosida pirogallolning tebranish modlari nazariy va eksperimental jihatdan tahlil qilinadi. Vilson FG matritsa mexanizmi va Umumiy Valentlik Kuchlari Maydoni (UVKM) yondashuvi orqali tebranish chastotalari hisoblanib, molekulyar tuzilish aniqlanadi. Tadqiqot natijalari nafaqat molekulyar dinamikani chuqurroq tushunishga, balki pirogallolning ilmiy va sanoat sohalaridagi qo‘llanilishiga ham hissa qo‘shadi.

Adabiyotlar tahlili va metodlar. Infraqizil (IQ) spektroskopiya organik va noorganik moddalarning tuzilishini o‘rganish va molekulyar tebranishlarni tahlil qilishda muhim usul hisoblanadi [1-10]. Ushbu usul organik birikmalarning funksional guruhlarini aniqlash va kimyoviy muhitdagi o‘zgarishlarini kuzatish imkonini beradi [11-16]. Pirogallol (1,2,3-trigidroksibenzol) polifunksional tuzilishga ega bo‘lib, infraqizil spektroskopiyada tadqiqotlari uchun ahamiyatlidir.

Infraqizil nurlanish molekulalarning valent va deformatsion tebranishlariga ta’sir qilib, ularning spektral xususiyatlarini aniqlashga yordam beradi [17-22]. IQ spektroskopiyada orqali –OH, –C=O va –C–O–C kabi funksional guruhlar hamda vodorod bog‘lanishlari aniqlanadi [23,24]. Pirogallolning IQ spektrida O–H valent tebranishlari 3200–3600 cm^{-1} , C–O valent tebranishlari 1200–1300 cm^{-1} va aromatik halqa tebranishlari 1400–1600 cm^{-1} oralig‘ida kuzatiladi. Erituvchi muhit va suv bug‘lari ta’sirida spektr chiziqlari o‘zgarishi mumkin.

Tajribaviy natijalarni nazariy hisob-kitoblar bilan taqqoslash muhim ahamiyatga ega. Molekulyar tebranishlar DFT (Density Functional Theory) va **ab initio** usullari orqali tahlil qilinib, pirogallolning vodorod bog‘lari spektral xususiyatlariga sezilarli ta’sir ko‘rsatishi aniqlangan. Pirogallol spektri erituvchi muhit va pH darajasiga bog‘liq holda o‘zgaradi [25]. Neytral sharoitda C–O va O–H bog‘lanishlari yutilish chizig‘i aniq kuzatilsa, kislotali yoki ishqoriy sharoitda ionlanish natijasida spektr chiziqlari o‘zgaradi. Molekulyar tebranishlarni aniq tavsiflash uchun normal koordinata hisoblari muhim rol o‘ynaydi. Pirogallolning tebranish modlari Vilson FG matritsa yondashuvi va Umumiy Valentlik Kuchlari Maydoni (UVKM) asosida hisoblanadi.

Tadqiqot usullari.

Vilson FG matritsa yondashuvi molekulyar tebranishlarni matematik tavsiflash va hisoblash uchun qo'llaniladi. Ushbu yondashuvda F (kuch konstantalari) matritsasi valent bog'lar va deformatsion burchaklarning kuch konstantalarini, G (geometrik massalar matritsasi) esa molekulyar koordinatalarning massalar bilan bog'liq taqsimlanishini ifodalaydi. $F \times G$ matritsasining diaqonallashuvi orqali molekulaning normal tebranish chastotalari aniqlanadi.

Pirogallolning tebranish modlari tekislikdagi (C–C, C–O, O–H valent tebranishlari) va tekislikdan tashqaridagi (CH va O–H bukilish hamda deformatsion harakatlari) modlarga bo'linadi. Ushbu tebranishlarning chastotalari UVKM modeli asosida hisoblanib, tajribaviy spektroskopiya natijalari va DFT yondashuvi bilan taqqoslanadi. Bu usul pirogallolning molekulyar tebranishlarini aniq tavsiflash imkonini beradi.

Tajriba qismi.

Vilson FG yondashuvi infraqizil (IQ) va Raman spektrlarida kuzatiladigan vibratsion chastotalarni nazariy jihatdan hisoblash uchun ishlatiladigan matritsali tenglamalar sistemasiga asoslangan. Ushbu yondashuv molekuladagi barcha atomlarning o'zaro bog'langan tebranishlarini umumiy koordinatalar tizimida modellashtirishga imkon beradi. Vilson teoremasi bo'yicha normal tebranish chastotalari quyidagi $F \times G$ matritsa tenglamasini yechish orqali aniqlanadi:

$$|FG - \lambda I| = 0$$

Bu erda: F — valentlik kuchlari maydoni (UVKM) asosida hisoblangan kuch konstantalari matritsasi; G — molekuladagi massalar va geometriya taqsimotiga bog'liq bo'lgan geometrik matritsa; λ — vibratsion chastotalarning kvadratlari (ω^2); I — birlik matritsa.

Ushbu determinantni yechish orqali normal modlarning chastotalari (ω) olinadi.

1. Koordinatalarni aniqlash (Internuclear Coordinates)

Molekulaning harakatini tavsiflash uchun valentlik koordinatalari aniqlanadi. Pirogallol uchun asosiy koordinatalar quyidagilar hisoblanadi. Valent bog'lar uzunligi (r): C–O, C–C, C–H; Burchaklar (θ): H–C–C, C–C–O; Tekislikdan tashqaridagi burilish burchaklari (τ): O–H guruhlarining deformatsiyasi

2. G Matritsasini Hisoblash (Geometrik Matritsa)

G matritsasi molekulaning massalar va geometriya parametrlariga bog'liq. Bu matritsani hosil qilish uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$G_{ij} = \frac{\partial q_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial q_j}{\partial x_k} \cdot \frac{1}{m_k}$$

Bu yerda: q_i va q_j — ichki koordinatalar; x_k — atomlarning Dekart koordinatalari; m_k — atomlarning massasi

G matritsa molekuladagi har bir tebranish koordinatasiga bog'liq bo'lib, diagonal va diagonal bo'lmagan elementlardan tashkil topadi. Pirogallol uchun G matritsasi tekislikdagi va tekislikdan tashqaridagi modalar uchun farqlanadi, bunda tekislikdan tashqaridagi modalar odatda past chastotalarga ega bo'ladi.

F matritsa esa valent bog'larning kuch konstantalariga asoslanib, tajribaviy yoki DFT hisob-kitoblari orqali aniqlanadi. Pirogallol uchun bu qiymatlar aniq hisoblanib, uning tebranish xususiyatlarini baholashda qo'llaniladi (1-jadval).

1-jadval. Pirogallol uchun taxminiy kuch konstantalari qiymati

Tebranish turi	Kuch konstantasi (mdyn/A)
O–H valent tebranishi	5.5
C–H valent tebranishi	4.9
C=C skelet valent tebranishi	4.7
C–O valent tebranishi	3.9
O–H bukilish tebranishi	0.9
C–H bukilish tebranishi	0.6
C–C deformatsion tebranishi	0.5

F matritsaning elementlari:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$$

Bu yerda, V – potentsial energiya funksiyasi.

4. $F \times G$ Matritsasining Diagonalizatsiyasi

Oxirgi bosqichda matritsa ko'paytirish amalga oshiriladi:

$$FGv = \lambda v$$

Bu o'z qiymatlar (eigenvalues) va o'z vektorlar (eigenvectors) ni topish bilan bog'liq bo'lib, har bir normal koordinata uchun vibratsion chastotalarni hisoblashga yordam beradi:

$$\omega_i = \sqrt{\lambda_i}$$

Bundan keyin olingan chastotalar infraqizil va Raman spektrlari bilan taqqoslanadi.

Vilson FG matritsa yondashuvi orqali hisoblangan tebranish chastotalari (cm^{-1}) taxminan qiymatlari aniqlandi (2-jadval).

2-jadval. Vilson FG matritsa yondashuvi orqali hisoblangan tebranish chastotalari (cm^{-1}) taxminan qiymatlari va tajriba natijalari

Tebranish turi	Ekspirimental chastota (cm^{-1})	Hisoblangan chastota (cm^{-1} , DFT)
O–H valent tebranishi	3200–3600	3300
C–H valent tebranishi	3050–3100	3075
C=C skelet tebranishi	1500–1600	1550
C–O valent tebranishi	1200–1300	1250
O–H bukilish tebranishi	1300–1400	1350
C–H bukilish tebranishi	800–900	850
C–C deformatsion tebranishi	500–700	600

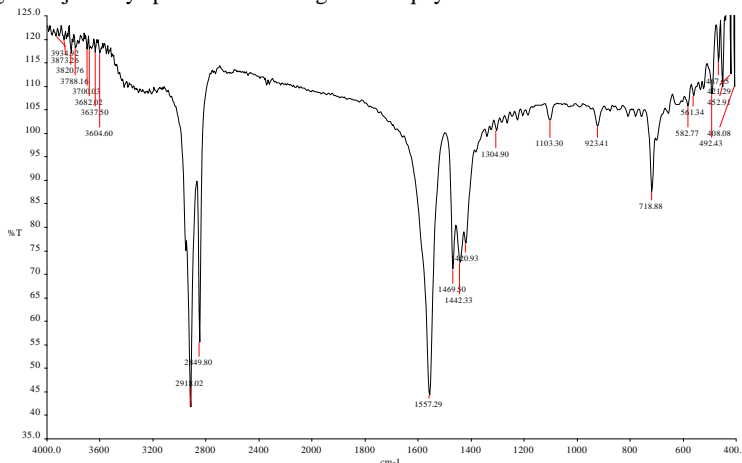
Natijalar va muhokama. Kvant-mexanik usullar, jumladan DFT yondashuvi, kuch konstantalarini aniqlash va spektroskopik ma'lumotlarni model qilish uchun samarali yondashuvlardan biri hisoblanadi.

Hisob-kitoblarga ko'ra, tekislikdagi valent tebranishlar 1200–3600 cm^{-1} , tekislikdan tashqaridagi deformatsion tebranishlar esa 500–900 cm^{-1} oralig'ida joylashadi. Ekspirimental IQ spektr bilan taqqoslanganda, bu natijalar mos kelishi kerak. DFT yoki **ab initio** hisob-kitoblari esa chastotalar va intensivliklarni yanada aniqroq belgilash imkonini beradi.

3-jadval. Pirogallolning IQ-spektr natijalari va nazariy tahlil taqqoslanishi

Tebranish turi	Tajriba chastotalari (cm ⁻¹)	Nazariy chastotalari (cm ⁻¹)	Izoh
Erkin O–H valent tebranishi	3650–3590	3600–3700	Juda kuchli intensivlik, erkin OH bog'li mavjud
Vodorod bog'li hosil qilgan O–H valent tebranishi	3500–3320	3200–3500	Vodorod bog'li tufayli kengaygan yo'g'on signal
O–H deformatsion tebranishi	1390–1330	1300–1400	Tajriba va nazariy natijalar juda yaqin
(Ar)C=C valent tebranishlari	1500–1400	1500–1600	Aromatik halqa valent bog'li mos kelmoqda
C–OH valent tebranishi	1260–1180	1200–1300	Fenolik guruh ta'sirida keng signal

Tajriba va nazariy hisob-kitoblarning taqqoslanishi shuni ko'rsatadiki, pirogallolning infraqizil spektri nazariy modellashtirish bilan yaxshi mos keladi. Erkin OH valent tebranishi (3650–3590 cm⁻¹) va vodorod bog'li hosil qilgan OH tebranishlari (3500–3320 cm⁻¹) kutilgan chastotalarda kuzatilgan, bu esa kuchli vodorod bog'lanishlari ta'sirida spektrning pastki qismiga siljigan. O–H deformatsion tebranishlari (1390–1330 cm⁻¹), aromatik C=C valent tebranishlari (1500–1400 cm⁻¹) va C–OH valent tebranishi (1260–1180 cm⁻¹) ham nazariy hisob-kitoblardagi mos chastotalarga yaqin natijalarni ko'rsatgan. Bu esa nazariy modelning aniqligi va tajribaviy spektr bilan mosligini tasdiqlaydi.



1-rasm. Pirogallolning IQ spektri.

Xulosa.

Ushbu maqolada piroqallol molekulasining infraqizil (IQ) spektri va uning Vilson FG matritsasi asosidagi normal koordinata hisoblari bo'yicha tebranish tahlili o'rganildi. Tadqiqot davomida piroqallolning molekulyar tebranish xususiyatlari tekislikdagi va tekislikdan tashqaridagi tebranish modalari ajratilib, ularning valentlik kuch maydoni (UVKM) asosida tahlil qilindi. Eksperimental va nazariy hisob-kitoblarning taqqoslanishi shuni ko'rsatadiki, pirogallolning infraqizil spektridagi asosiy chiziqlar nazariy modellashtirish bilan yaxshi mos keladi. Biroq, O–H valent tebranish chastotalari eksperimental ma'lumotlarga nisbatan biroz past chastotada joylashgan. Bu, ehtimol, vodorod bog'lanishlari natijasida infraqizil sohada signallar kengayishi va chastotalarning pasayishi bilan bog'liq. Shuningdek, C–O valent tebranishlari 1250 cm⁻¹ atrofida kuzatilib, DFT hisob-kitoblarida 1200–1300 cm⁻¹ oralig'ida prognoz qilingan natijalarga mos keladi. Aromatik halqa va C–OH valent tebranishlari esa nazariy tahlilga juda mos kelmoqda. Tahlil natijalari jarayonning to'g'ri olib borilganligini tasdiqlaydi. Nazariy hisob-kitoblar va tajriba natijalari o'zaro taqqoslanganda, ularning juda yaxshi mos kelishi kuzatildi. Xususan, vodorod bog'lanishlari infraqizil spektrda signal chastotalarining pasayishiga sabab bo'lgani aniqlandi. Ushbu tahlil piroqallolning molekulyar tuzilishi va bog'lanish xususiyatlarini chuqurroq tushunish uchun muhim ilmiy asos yaratadi. Kelgusida piroqallol va uning hosilalarining infraqizil spektrlari yanada batafsil o'rganilishi, ayniqsa, DFT (zichlik funksional nazariyasi) hisob-kitoblari bilan bog'liq holda chuqurlashtirilishi mumkin.

ADABIYOTLAR

1. W. Herschel, Phil. Trans.R.Soc.London, 90, 284 (1800)
2. Elliot and E. Ambrose, Nature, Structure of Synthetic Polypeptides 165, 921 (1950); D.L.Woernley, Infrared Absorption Curves for Normal and Neoplastic Tissues and Related Biological Substances, Current Research, Vol. 12, , 1950 , 516p
3. T. Theophanides, In Greek, National Technical University of Athens, Chapter in "Properties of Materials", NTUA, Athens (1990); 67p
4. J. Anastasopoulou and Th. Theophanides, Chemistry and Symmetry", In Greek National Technical University of Athens, NTUA, (1997), 94p
5. G.Herzberg, Atomic spectra and atomic structure, Dover Books, New York,Academic press, 1969, 472 p
6. Maas, J.H. van der (1972) Basic Infrared Spectroscopy.2nd edition. London: Heyden & Son Ltd. 105p
7. Colthup, N.B., Daly, L.H., and Wiberley, S.E.(1990).Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.Third Edition. London: Academic press Ltd, 547 p.
8. Fowles, G.R. (1975).Introduction to Modern Optics. Second Edition. New York: Dover publications Inc., 336 p
9. Democritos, Avdera, Thrace, Greece, 460-370 BC
10. Hecht, E. Optics .Fourth edition. San Francisco: Pearson Education Inc. (2002)
11. A.A. Michelson, Studies in Optics, University of Chicago, Press, Chicago (1962), 208 p
12. A.A Michelson and Morley, "on the Relative Motion of the Earth and the luminiferous Ether" Am. J. of Science, 333-335(1887); F.Gires and P.Toumois," L'interferométrie utilisable pour la compression lumineuse module en fréquence "Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 258, 6112-6115(1964)
13. Jean Baptiste Joseph Fourier, Oeuvres de Fourier, (1888); Idem Annals de Chimie et de Physique, 27, Paris, Annals of Chemistry and Physics, (1824) 236-281p
14. S. Tolansky, An Introduction to Interferometry, William Clowes and Sons Ltd.(1966), 253 p

15. J. Anastassopoulou, E. Boukaki, C. Conti, P. Ferraris, E. Giorgini, C. Rubini, S. Sabbatini, T. Theophanides, G. Tosi, Microimaging FT-IR spectroscopy on pathological breast tissues, *Vibrational Spectroscopy*, 51 (2009)270-275
16. Melissa A. Page and W. Tandy Grubbs, *J. Educ.*, 76(5), p.666 (1999)
17. *Modern Spectroscopy*, 2nd Edition, J. Michael Hollas, ISBN: 471-93076-8.
18. Wikipedia, the free encyclopedia. Infrared spectroscopy <http://en.wikipedia.org> (July 28, 2007).
19. Mount Holyoke College, South Hadley, Massachusetts. Forensic applications of IR <http://www.mtholyoke.edu> (July 28, 2007)
20. T. Theophanides, *Infrared and Raman Spectra of Biological Molecules*, NATO Advanced Study Institute, D. Reidel Publishing Co. Dodrecht, 1978,372p.
21. T. Theophanides, C. Sandorfy) *Spectroscopy of Biological Molecules*, NATO Advanced Study Institute, D. Reidel Publishing Co. Dodrecht, 1984 , 646p
22. T. Theophanides *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, D. Reidel Publishing Co. Dodrecht, 1984.
23. T. Theophanides, *Inorganic Bioactivators*, NATO Advanced Study Institute, D. Reidel Publishing Co. Dodrecht, 1989,415p
24. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley.
25. Becke, A. D. (1993). *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652.