
ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ: управление и высокие технологии № 1 (9) 2010

четов колебательных спектров фосфорорганических соединений в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Библиографический список

1. *Березин, В. И.* Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. И. Березин. – Саратов, 1983.
2. *Браун, П. А.* Введение в теорию колебательных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1983. – 223 с.
3. *Герцберг, Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : Мир, 1969. – 772 с.
4. *Грибов, Л. А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул / Л. А. Грибов, В. А. Дементьев. – М. : Наука, 1981. – 356 с.
5. *Краснощеков, С. В.* Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля / С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
6. *Мясоедов, Б. Ф.* Фрагментарные методы расчета ИК спектров фосфорорганических соединений / Б. Ф. Мясоедов, Л. А. Грибов, А. И. Павлючко // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 449–456.
7. *Пулин, В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 546 с.
8. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
9. *Элькин, П. М.* Методы оптической физики в экологическом мониторинге фосфорорганических соединений / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, А. С. Кладиева // Вестник СГТУ. – 2007. – № 2 (25), вып. 2. – С. 176–181.
10. *Ernest, H.* FT-IR analysis of chemical warfare agents / H. Ernest, Jr. Braue, M. G. Pannella // Microchimica Acta. – 1988. – Vol. 94. – № 1. – P. 11–16.
11. *Frisch, M. J.* Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
12. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.
13. *Yoshida, H.* A New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method / H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsuura // Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – Vol. 106, № 14. – P. 3580–3586.

УДК 539.194

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МОНОГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДА

М.Д. Элькин, Т.А. Шальнова, И.И. Гордеев

Выполнен теоретический анализ колебательных спектров моногалогензамещенных бензальдегида (C_6H_4XCOH ; $X=F, Cl, Br$). Выявлены колебания, идентифицирующие тип и место замещения. Рассмотрено влияние ангармонических резонансных эффектов и межмолекулярного взаимодействия.

Ключевые слова: галогензамещенные бензальдегида, колебательные спектры, ангармонические резонансы, межмолекулярное взаимодействие.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Key words: halogen monosubstituted benzaldehyde, vibrational spectra, anharmonic resonances, intermolecular interaction.

Изучение взаимного влияния альдегидной группы и атомов галогена в монозамещенных бензальдегида являлось предметом исследования многих лабораторий. Достаточно сослаться на работы [8, 4]. В первой из цитируемых публикаций базой исследования являлись экспериментальные данные по спектрам инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, а также результаты многочисленных теоретических расчетов колебательных спектров дизамещенных бензола. В качестве заместителей рассматривались различные молекулярные фрагменты: альдегидная, метильная, нитро- и аминогруппы, различные галоиды. На таком обширном экспериментальном материале осуществлялась интерпретация фундаментальных колебаний бензольного остова в зависимости от типа и вида заместителя, его электронодонорных и электроноакцепторных свойств. Общим для теоретического анализа колебательных состояний и внутримолекулярной динамики исследуемых соединений являлась методика решения обратных колебательных задач. Все достоинства и недостатки такого подхода являлись предметом исследования, проведенного в диссертации [1].

Отметим, что указанная методика работоспособна лишь в рамках гармонического приближения теории молекулярных колебаний, а для решения обратных спектральных задач необходимы экспериментальные данные по изотопозамещенным соединениям. Даже при соблюдении этих условий результат – система квадратичных силовых постоянных (вторые производные от адиабатического потенциала по естественным колебательным координатам) и производные от дипольного момента и компонент тензора поляризуемости (электрооптические параметры) – зависел от выбора исходного (нулевого) приближения. Чаще всего в качестве такого приближения выбирались молекулярные параметры из соединений родственной электронной структуры [1]. Для достоверности полученных результатов привлекались различные полуэмпирические методы квантовой химии [1]. Учет возможных резонансных ангармонических эффектов (как правило, резонансов Ферми [3]) ограничивался возможностями оценки кубических силовых постоянных. Чаще всего эти оценки делались в рамках различных полуэмпирических схем, точность которых могла дать, в лучшем случае, лишь качественную оценку.

Ситуация в корне изменилась, когда в арсенал теоретических методов построения структурно-динамических моделей сложных молекулярных систем стали привлекаться прямые квантовые методы анализа адиабатического потенциала в ангармоническом приближении [7]. Сошлемся, для примера, на работы [2, 5]. Как показали многочисленные расчеты, представленные в этих диссертациях, при построении структурно-динамических моделей шестичленных циклических соединений, надежные исходные данные по геометрии и электронной структуре можно получить в рамках квантового метода DFT/B3LYP [7]. Им мы и воспользовались для ангармонического анализа колебательных состояний моногалогензамещенных бензальдегида, что наряду с исследованием влияния межмолекулярного взаимодействия является предметом данной публикации. Отметим также, что публикации на данную тему с завидной регулярностью появляются в периодической печати. Сошлемся, для примера на работы [6, 9, 10].

Анализ колебательных состояний. Предварительным этапом исследования являлся теоретический анализ колебательных состояний базовой молекулы – бензальдегида и димера бензальдегида. Рассмотрена модель димера, основанная на межмолекулярном взаимодействии атомов водорода и кислорода альдегидных групп разных мономеров. Результат для бензальдегида C_6H_5CHO представлен в табл. 1. При оптимизации геометрии бензальдегида и его пара-, мета- и ортомоногалогензамещенных относительно альдегидной группы принимались во внимание данные электронографического эксперимента и микроволновой спек-

троскопии [4]. Они указывают на плоскую структуру исследуемых молекул, принадлежащую к группе симметрии Cs. Потому анализ адиабатического потенциала осуществлялся для пяти возможных монозамещенных ($X = F, Cl, Br$) бензальдегида C_6H_4XCHO – одно параположение (1-X, по два мета-(2-X и 6-X) и ортоположения (3-X и 5-X). Замещения 2-X и 3-X и атом кислорода альдегидной группы расположены по одну сторону оси бензольного кольца, проходящего через атомы C_1 и C_4 . Результаты оптимизации геометрии дали следующие интервалы значений для геометрических параметров (длины связей в ангстремах, углы в градусах): $R_{CC} = 1,39-1,41$; $R_{CH} = 1,08-1,09$; $R_{C-C} = 1,48-1,49$; $R_{CO} = 1,21-1,22$; $R_{C-H} = 1,10-1,11$; $R_{CF} = 1,34-1,35$; $R_{CCl} = 1,75-1,76$; $R_{CBr} = 1,91-1,92$; $A_{CCC} = 117,7-122,6$; $A_{CCH} = 117,4-121,7$; $A_{CCO} = 123,1-127,2$; $A_{HCO} = 120,4-120,9$. Влияние базиса сказывается в третьем знаке мантиссы для длин валентных связей и во втором для значений валентных углов.

Таблица 1

Интерпретация колебательных состояний парагалоидозамещенных бензальдегида

Форма колеб	Бензальдегид				1-фторбензальдегид			1-хлорбензальдегид			1-бромбензальдегид		
	$v_{exp}[8]$	v_h	v_{anh}	ИК	$v_{exp}[8]$	v_{anh}	ИК	$v_{exp}[8]$	v_{anh}	ИК	$v_{exp}[8]$	v_{anh}	ИК
qCX	3026m	3158	3009	4,61	775s	786	4,57	542m	532	19,7	504m	495	9,55
Q,β	1614s	1642	1603	28,4	1600s	1644	149,	1595s	1595	119,	1590s	1592	126,
Q,β	1603s	1625	1585	12,9	—	1628	32,8	1576s	1573	25,1	1575s	1570	28,3
β	1492vw	1522	1491	0,36	1507s	1537	37,0	1486m	1485	15,3	1485s	1482	12,11
β	1460s	1486	1459	13,5	1423m	1451	6,53	1415w	1416	3,63	1408w	1414	2,99
γ_{HCO}	1387m	1420	1389	7,50	1392s	1416	13,8	1383m	1386	23,1	1382m	1385	26,7
β	1314s	1352	1315	4,79	1307m	1344	9,55	1296m	1310	13,0	1296m	1309	12,9
β	1276m	1335	1309	17,2	1295s	1311	13,9	1284w	1290	6,99	1282m	1292	6,54
Q_{C-C}	1202s	1224	1197	56,4	1206s	1220	44,6	1209s	1200	59,3	1202s	1199	53,2
β	1169s	1187	1171	22,6	1233vs	1263	159,	1162s	1163	27,5	1166s	1164	34,1
β_{CX}	1158sh	1184	1170	5,02	420m	424	5,78	358m	350	8,41	295m	294	9,82
β	1074m	1101	1077	5,36	1152s	1168	52,9	1093s	1103	5,72	1095m	1103	5,45
Q,γ	1026m	1044	1026	2,46	1096m	1115	8,82	1082m	1075	75,3	1066s	1056	41,0
Q,γ	1000m	1017	1004	0,67	1012m	1026	2,05	1014s	1004	18,7	1011s	1000	29,6
β_{CCO}	827vs	838	828	33,1	860s	867	44,7	834s	826	74,2	829s	821	83,1
γ	649vs	663	656	24,4	633m	648	2,07	699w	692	1,72	680w	674	2,82
γ	612w	632	625	0,35	600s	611	31,7	626w	626	0,79	626w	625	1,05
γ	437	442	437	0,20	385v	387	1,82	307m	303	0,56	263m	256	0,17
β_{CCC}	217m	222	220	7,64	205m	201	8,40	194s	178	6,94	185s	161	5,06
ρ_{OCH}	1009m	1039	1016	0,49	1003w	1037	0,63	1006w	1007	0,20	1003w	1009	0,16
ρ	989	1016	996	0,00	969w	994	0,03	967w	960	0,04	979vw	970	0,00
ρ	978w	996	981	0,05	948w	958	0,03	945vw	938	0,01	949w	950	0,11
ρ	918m	943	925	1,44	836vs	854	59,3	816s	829	8,12	812s	839	6,65
ρ	852	866	849	0,04	—	833	9,18	787w	812	40,5	769w	819	37,6
ρ, χ	744vs	765	749	45,7	705w	719	0,01	699w	695	0,00	680w	707	0,06
ρ_{CX}	686vs	708	695	32,6	507s	520	7,37	481m	486	10,1	474m	485	10,5
ρ_{CC}	449s	470	460	7,30	333m	340	5,36	307w	303	2,04	295w	297	1,60
χ	400	420	410	0,06	—	433	0,46	—	416	0,26	405vw	417	0,18
χ	240m	242	233	7,87	189sh	195	4,03	180s	172	5,41	165s	167	6,42

Согласно данным электронографического эксперимента из работы [4] для парафторбензальдегида, длина кольцевой связи $R_{CC} = 1,397\text{\AA}$; $R_{C-F} = 1,342\text{\AA}$; $R_{C-C} = 1,499\text{\AA}$; $R_{C-O} = 1,207\text{\AA}$; $A_{CCC} = 122,3^\circ$; $A_{CCH} = 121,3^\circ$. Это подтверждает достоверность результатов квантового анализа геометрической структуры галоидозамещенных бензальдегида. Излиш-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ним, на наш взгляд, является представление электронографических данных до третьего знака мантиссы.

Модельные расчеты геометрической структуры димера бензальдегида приводят к изменению значений длин валентных связей в третьем знаке мантиссы ($\sim 0,005$ Å), для валентных углов во втором знаке ($\sim 0,02^\circ$). Длина связи O---H между мономерами $\sim 2,46$ Å. При этом расщепление подобных колебательных состояний не превышает 5 см^{-1} , а колебания межмолекулярных связей лежат ниже 68 см^{-1} . Это указывает на «вандерваальсов» механизм межмолекулярного взаимодействия.

Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний 2-метагалоидозамещенных бензальдегида

Форма колеб	2-F-бензальдегид			2-Cl-бензальдегид			2-Br-бензальдегид		
	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК
Q, β	1614s	1608	12,7	1593vs	1595	8,68	1587s	1593	8,92
Q, β	1587s	1590	44,0	1568m	1578	28,0	1567m	1574	28,7
Q, β	1484s	1482	42,0	1464m	1470	14,8	1461m	1467	12,2
β	1463s	1447	57,2	1445s	1433	22,8	1444m	1431	18,8
γ_{HCO}	1406m	1387	34,1	1398m	1388	32,9	1397m	1389	32,0
Q, β	1309m	1314	7,90	1293w	1321	4,19	1293w	1319	3,59
B,Qcf	1277s	1268	74,6	1269s	1270	5,58	1265s	1273	6,78
Q _{C-C}	1228s	1246	63,9	1202s	1189	132,	1201s	1187	124
β	1189m	1166	7,24	1162w	1164	13,6	1162w	1164	20,2
β q _{CX}	1153m	1118	38,2	1117w	1091	0,13	1112w	1092	0,57
β	1099m	1077	1,73	1066w	1071	22,3	1044s	1061	16,8
Q, γ	1027w	1004	0,34	1034m	988	1,81	1029m	986	4,06
Q,q _{CX}		959	5,74	845w	887	16,3	823s	868	15,3
β_{CCO}	763s	753	47,8	716m	684	55,5	686m	664	54,3
γ	627m	649	15,2	646m	641	13,5	627s	641	9,12
γ	541w	520	5,22	434s	437	1,95	467m	436	1,13
γ , (q _{CX})	505m	451	2,43	417s	403	6,59	324s	310	8,32
β_{CCX}	404w	405	4,70	291m	321	4,59	262m	290	1,79
β_{CCC}	188m	187	4,81	243m	158	3,51	142m	136	2,78
ρ_{OCH}	1006w	1016	0,22	1003w	1005	0,35	1001w	1006	0,45
ρ	993vw	980	0,02	957w	960	0,09	957w	968	0,13
ρ	955w	907	8,14	—	902	8,67	—	919	7,34
ρ	874s	899	7,54	—	898	0,19	869w	908	0,20
ρ	763vs	791	44,6	759vs	779	35,2	756vs	784	30,7
ρ , χ	709w	687	6,15	700sh	673	10,0	700sh	682	11,6
ρ_{CX}	524vw	559	0,00	490m	515	0,14	482m	512	0,18
χ	442m	451	2,79	434s	438	3,50	433s	438	3,55
χ	267m	262	4,33	243m	247	4,57	238s	245	4,25
ρ_{CC}	188m	208	1,78	158w	171	0,78	168sh	158	0,95

Результаты интерпретации колебательных спектров представлены в табл. 1–5. Они позволяют сделать следующие выводы.

1. Расчеты, выполненные с помощью метод функционала плотности DFT/b3lyp, позволяют удовлетворительно воспроизвести геометрическую структуру бензальдегида и интерпретировать его фундаментальные колебания. Есть основания предполагать справедливость вывода для различных дизамещенных бензола, а метод рекомендовать для предсказательных расчетов.

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:

управление и высокие технологии № 1 (9) 2010

2. Учет ангармонизма колебаний существенно улучшает согласие расчетных и экспериментальных значений колебательных состояний. В большей мере это касается валентных и деформационных колебаний связей C-H ($\nu > 1200 \text{ см}^{-1}$). Масштабирующее соотношение $\nu_{\text{anh}} = (0,9813 - 8,35 \cdot 10^{-6} \nu_h) \cdot \nu_h$ из работы [2] можно использовать для предсказательной оценки влияния ангармонизма. При учете стандартной энергетической щели между колебательными состояниями (до 10 см^{-1}) в бензальдегиде и его моногалоидозамещенных возможны более 30 резонансов Ферми. Заметное улучшение согласия расчетных данных с экспериментом за счет учета только этого эффекта не достигается. Этого можно достичь в рамках второго порядка теории возмущения. Интерпретация обертоновых состояний возможна только в рамках ангармонического приближения, для чего следует привлекать данные по ангармоническим постоянным.

Таблица 3

Интерпретация колебательных состояний 6-метагалоидозамещенных бензальдегида

Форма колеб	6-F-бензальдегид			6-Cl-бензальдегид			6-Br-бензальдегид		
	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК
Q, β	1614s	1609	10,8	1593vs	1595	7,76	1587s	1593	9,08
Q, β	1587s	1595	70,6	1568m	1576	49,1	1567m	1573	49,4
Q, β	1484s	1487	32,6	1464m	1474	13,7	1461m	1472	10,6
β	1463s	1445	19,6	1445s	1429	10,0	1444m	1427	9,63
γ_{HCO}	1406m	1385	10,7	1398m	1384	15,6	1397m	1384	17,9
Q, β	1309m	1330	5,63	1293w	1320	4,50	1293w	1319	4,57
B,Qcf	1277s	1277	16,7	1269s	1283	17,3	1265s	1286	14,9
Q _{C-C}	1277s	1264	164	1162w	1160	16,9	1162w	1161	19,0
β	1189m	1159	5,60	1117w	1097	9,19	1112w	1095	5,20
β_{qcx}	1153m	1129	30,8	1202s	1189	113,	1201s	1188	107
β	1115w	1075	4,61	1066w	1070	18,3	1044s	1061	16,3
Q, γ	1035sh	992	0,33	1034m	988	2,30	1029m	986	4,70
Q,qcx	874m	931	18,7	716m	717	60,8	686m	694	56,7
β_{CCO}	800m	772	50,0	826s	857	31,1	823s	843	29,3
γ	659w	655	13,8	646m	645	7,61	627s	640	6,04
γ	560m	511	3,40	482m	446	0,60	467m	440	0,49
$\gamma_{\text{(qcx)}}$	506m	449	0,32	417s	391	3,74	324s	299	2,59
β_{CCX}	411w	368	0,15	291m	296	2,95	262m	269	5,37
β_{CCC}	207m	196	9,29	158m	174	7,03	142m	152	4,27
ρ_{OCH}	1006w	1004	0,16	1003w	1006	0,31	1001w	1008	0,42
ρ	993vw	964	0,22	957w	970	0,27	957w	976	0,33
ρ	955w	902	0,20	957w	912	0,00	957w	926	0,03
ρ	845	861	15,4	865	875	8,61	869w	893	7,47
ρ	763vs	788	44,2	759vs	787	35,2	756vs	794	30,8
ρ_{X}	709w	670	6,50	700sh	673	10,2	700sh	682	11,5
ρ_{CX}	524vw	550	0,00	490m	515	0,04	482m	514	0,06
χ	442m	438	0,98	434s	430	1,19	433s	430	1,22
χ	268w	254	2,05	243m	236	7,77	238s	237	7,92
ρ_{CC}	188m	228	4,80	201w	200	0,11	168sh	188	0,90

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 4

Интерпретация колебательных состояний 3-ортогаллоидозамещенных бензальдегида

Форма колеб.	3-F-бензальдегид			3-Cl-бензальдегид			3-Br-бензальдегид		
	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК
Q, β	1610m	1612	74,8	1592m	1595	46,0	1592m	1592	46,6
Q, β	1592s	1583	35,7	1573s	1570	22,4	1572s	1568	19,7
β ,Q	1486s	1489	55,9	1467m	1469	29,5	1472m	1466	26,8
β	1455s	1454	12,6	1432m	1441	8,30	1437sh	1439	7,95
$\gamma_{\text{HCO}},\beta$	1397m	1407	14,3	1380sh	1411	20,3	1385s	1409	18,6
Q, β	1312w	1325	6,21	1297w	1312	18,5	1304m	1311	19,4
β	1274s	1269	43,6	1267m	1255	8,68	1276s	1257	10,2
Q _{сх}	1257vs	1241	12,9	450w	493	6,47	427m	465	4,54
Q _{с-с}	1163m	1190	59,4	1198vs	1181	59,9	1214sh	1182	62,6
β	1129s	1155	11,1	1160m	1164	2,57	1162m	1164	1,76
β	1074w	1113	15,3	1096m	1129	7,25	1090w	1125	5,55
Q	1003m	1034	1,54	1070sh	1051	25,4	1065s	1045	2,21
β_{CCO}	–	865	29,1	997m	1039	28,9	993m	1021	43,5
γ	775s	753	18,2	898s	837	34,3	878s	833	34,5
γ	653m	653	19,1	689s	676	22,6	704s	660	26,8
γ	521m	555	3,51	644s	649	16,1	645sh	645	8,59
β_{CCX}	452vw	409	9,40	324m	323	4,14	313m	297	4,20
γ	406m	403	0,97	398w	361	1,24	292w	287	1,82
β_{CCC}	231m	205	2,09	181m	200	2,38	191w	179	2,52
ρ_{OCH}	–	998	0,03	1001w	998	0,01	1007m	1001	0,01
ρ	959m	964	0,03	–	971	0,08	–	982	0,18
ρ	907vw	929	2,49	939w	933	1,55	917sh	942	1,42
ρ	884m	853	1,37	878m	861	0,12	893sh	874	0,05
ρ	790s,br	757	59,3	782s	754	51,2	784s	758	48,1
ρ,χ	674s	701	0,02	674s	701	0,01	670s	724	0,00
$\rho_{\text{сх}}$	552w	536	0,33	555w	510	0,26	524w	511	0,27
ρ,χ	442m	438	0,74	426sh	436	1,22	–	439	1,53
$\rho_{\text{сс}}$	264m	267	1,63	248sh	245	4,44	243m	242	5,35
$\chi\chi,\chi$	191m	197	5,41	165w	173	2,86	159m	166	1,79

3. Идентификация моногаллоидозамещенных бензальдегида может быть осуществлена по частотам и интенсивностям колебаний, относящихся по форме к заместителю ($\nu_{\text{сх}}$, $\beta_{\text{ссх}}$, $\rho_{\text{сх}}$; X=F, Cl, Br), а также по частотам кольцевых деформационных колебаний γ (валентные углы γ_{CCC}). Поведение этих колебаний определяется типом галоидозамещения (пара-, орто-, метаположения относительно альдегидной группы) и свойствами самого заместителя. В общей классификации замещенных бензола исследуемые соединения относятся к дизамещенным бензола. Поэтому данные по интерпретации фундаментальных колебаний бензольного остова, представленные в табл. 1–5, коррелируют с аналогичными данными для дигалоидозамещенных бензола из монографии [3]. Интерпретация колебаний альдегидной группы трудностей не вызывает. Валентные колебания связей СН и СО лежат в диапазонах 2825–2871 см⁻¹, 1696–1714 см⁻¹ соответственно. Соответствующие полосы в ИК-спектре интенсивны.

Таблица 5

Интерпретация колебательных состояний 5-ортогалондозамещенных бензальдегида

Форма колеб.	5-F-бензальдегид			5-Cl-бензальдегид			5-Br-бензальдегид		
	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК	$\nu_{\text{exp}}[8]$	ν_{anh}	ИК
Q, β	1610m	1611	90,4	1592m	1594	58,1	1592m	1591	52,7
Q, β	1592s	1587	22,8	1573s	1571	9,63	1572s	1568	12,9
β ,Q	1483s	1481	55,2	1467m	1462	18,8	1465m	1460	16,8
β	1455s	1457	37,3	1432m	1440	28,5	1428sh	1438	24,8
γ_{HCO_2} , β	1387m	1404	27,7	1380sh	1398	25,9	1377sh	1398	24,2
Q, β	1280w	1321	6,71	1297w	1307	0,76	1288sh	1307	0,69
β	1269sh	1271	64,5	1267m	1259	52,7	1267m	1259	45,4
Q _{сх}	1249vs	1230	53,0	412m	406	12,8	304sh	319	11,3
Q _{с-с}	1163m	1183	19,8	1198vs	1191	43,4	1192s	1193	50,3
β	1129s	1151	12,9	1160m	1161	3,86	1162m	1160	3,25
β	1074w	1093	15,3	1096m	1113	9,09	1090w	1109	5,69
Q	1003m	1029	1,24	1070sh	1043	11,3	1065s	1040	2,41
$\beta_{\text{ссо}}$	931m	833	28,7	997m	1026	42,6	993m	1010	46,7
γ	749s	800	17,9	867s	818	30,0	853s	817	27,4
γ	640m	628	18,2	724s	705	20,2	704s	678	18,0
γ	521m	535	5,54	644s	627	13,4	640m	627	11,2
$\beta_{\text{ссх}}$	452vw	501	9,17	442w	477	1,63	427m	467	1,51
γ	406m	342	0,37	300w	289	2,49	272m	262	2,07
$\beta_{\text{ссс}}$	231m	205	6,62	181m	201	3,54	173w	176	1,44
$\rho_{\text{сн}}$	–	1006	0,00	1001w	1005	0,16	1007m	1011	0,14
ρ	959m	969	0,10	–	976	0,01	–	984	0,01
ρ	907vw	944	2,21	939w	947	1,59	917sh	956	1,70
ρ	872m	856	0,55	878m	865	0,01	893sh	878	0,00
ρ	790s,br	761	57,1	782s	758	49,4	784s	761	46,4
ρ , χ	674s	697	0,19	674s	698	0,06	670s	718	0,01
$\rho_{\text{сх}}$	552w	523	1,06	555w	496	0,80	524w	496	0,68
ρ , χ	439sh	447	2,72	431sh	443	3,89	–	446	4,35
$\rho_{\text{сс}}$	264m	264	1,45	236sh	239	3,77	243m	235	5,26
$\chi\chi$, χ	191m	188	8,64	165w	141	5,16	141m	138	5,16

4. Теоретический анализ колебательных спектров моногалондозамещенных бензальдегида дает основание для пересмотра интерпретации фундаментальных состояний, предложенной в работе [8]. В табл. 1–5 такие колебания помечены звездочкой. Действительно, для 2- и 6-, 3- и 5-моногалондозамещенных бензальдегида авторы работы [8] приводят сводные данные по интерпретации фундаментальных полос. Разделить их, особенно для низкочастотной части спектра, на основании только классического подхода к решению колебательных задач при отсутствии достаточных экспериментальных данных по изотопозамещенным не удалось. Это дополнительный аргумент в пользу подхода, связанного с привлечением прямых квантовых методов и ангармонического приближения. Появляется возможность идентификации типа замещения относительно альдегидной группы, понижающей симметрию бензольного остова до Cs.

На основании прямых квантовых расчетов адиабатического потенциала бензальдегида и его моногалондогалондозамещенных. Предложены структурно-динамические модели соединений. Дана интерпретация колебательных состояний, выяснено влияние ангармониче-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ских резонансов и межмолекулярного взаимодействия. Выделены колебания, по которым можно идентифицировать соединения.

Библиографический список

1. *Березин, В. И.* Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. И. Березин. – Саратов, 1983. – 336 с.
2. *Березин, К. В.* Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / К. В. Березин. – Саратов, 2004. – 432 с.
3. *Герцберг, Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : ИЛ, 1949.
4. *Самдал, С.* Определение структуры молекулы 4-фторбензальдегида путем совместного использования данных электронографии, микроволновой спектроскопии и неэмпирических расчетов / С. Самдал, Т. Странд, М. А. Тафипольский // Вестник МГУ. – 1997. – Т. 38, № 5. – С. 297–302. – (Сер. Химия).
5. *Элькин, П. М.* Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах : дис. ... канд. физ.-мат. наук / П. М. Элькин. – Саратов, 2005. – 179 с.
6. *Anjaneyulu, A.* Vibrational analysis of substituted benzaldehydes: Part I. Vibrational spectra, normal coordinate analysis and transferability of force constants of monohalogenated benzaldehydes / A. Anjaneyulu, Rao G. Ramana // Spectrochimica Acta. – 1999. – Vol. 55A, № 4. – P. 749–760.
7. *Frisch, M. J.* Gaussian 03. Revision B.04 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et al]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
8. *Green, G. H. S.* Vibrational spectra of benzene derivatives. Benzaldehyde and mono-substituted benzaldehydes / G. H. S. Green, D. J. Harrison // Spectrochimica Acta. – 1975. – Vol. 32A, № 9. – P. 1265–1277.
9. *Hirematha, C. S.* Vibrational assignments and effect of aldehyde rotation on substituents in some trisubstituted benzaldehydes / C. S. Hirematha, J. Tonannavarb // Spectrochimica Acta. – 2009. – Vol. 73A, № 2. – P. 388–397.
10. *Sundaraganesana, N.* Vibrational spectroscopy investigation using ab initio and density functional theory analysis on the structure of 3,4-dimethylbenzaldehyde / N. Sundaraganesana, S. Ilakiamania, B. D. Joshua // Spectrochimica Acta. – 2007. – Vol. 68A, № 3. – P. 680–687.

УДК 539.193/.194;535/.33.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ФОСФИНЗАМЕЩЕННЫХ ДИФЕНИЛА

П.М. Элькин, А.С. Кладиева, И.И. Гордеев

В рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP выполнен анализ конформационной структуры и колебательных спектров дифенилфосфина и дифенилдихлорфосфина. Исследовано влияние ангармонических резонансов.

Ключевые слова: колебательные спектры, конформация, дифенилфосфин, дифенилдихлорфосфин, ангармонические резонансы.

Key words: vibrational spectra, conformation, diphenylphosphine, diphenyldichlorophosphine, anharmonic resonances.

Привлечение методов колебательной спектроскопии для идентификации дифенилфосфина ($C_{12}H_9PH_2$) и дифенилдихлорфосфина ($C_{12}H_9PCl_2$) затруднено в связи с отсутствием полной теоретической интерпретации колебательных спектров соединений. Литературные