

6. Различный характер поведения частот валентных колебаний связей CS в диметилсульфиде и этиленсульфиде можно объяснить тем, что второе соединение циклическое. Последнее сказывается на интенсивностях полос.

На основании проведенного численного эксперимента, его сопоставления с имеющимися экспериментальными данными и с результатами исследования, представленного в работах [5, 6], можно сделать вывод о достоверности предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных состояний серосодержащих соединений в рамках методов функционала плотности DFT/B3LYP.

Библиографический список

1. Браун, П. А. Введение в теорию колебательных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1983. – 223 с.
2. Лисица, М. П. Резонанс Ферми / М. П. Лисица, А. М. Яремко. – Киев : Наукова думка, 1984. – 250 с.
3. 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.
4. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 559 с.
5. Элькин, М. Д. Моделирование структуры и колебательных спектров серосодержащих соединений. Метилмеркаптан и этилмеркаптан / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, Е. А. Джалмухамбетова // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 2 (6). – С. 69–73.
6. Элькин, П. М. Информационная технология «Gaussian» и структурно-динамические модели серосодержащих соединений / П. М. Элькин, Е. А. Эрман, А. Б. Осин // Вестник СГТУ. – 2009. – № 2 (39), вып. 2. – С. 114–120.
7. Gaussian 03. Revision A.7. / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КОНФОРМЕРОВ МОНОХЛОРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

П.М. Элькин, О.Н. Гречухина, И.И. Гордеев

В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP/6–311+ G(d,p) выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний мономера и димера монохлоробензойной кислоты. Рассмотрено влияние ангармонических резонансных эффектов и межмолекулярного взаимодействия на положение и интенсивность колебательных полос в ИК- и КР-спектрах.

Ключевые слова: монохлоробензойная кислота, колебательные спектры, структурно-динамические модели, межмолекулярное взаимодействие.

Key words: monochlorobenzoic acid, vibrational spectra, structural-dynamic models, intermolecular interaction.

Интенсивное исследование структуры и колебательного спектра замещенных бензойной кислоты связано, в первую очередь, с их широким применением в фармакологии как компонент витаминов В-комплекса.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Принадлежность к классу карбоновых кислот, которые в реальных условиях легко образуют димеры с водородными связями и находятся в конденсированном состоянии, позволяет изучить механизм межмолекулярного взаимодействия в колебательных спектрах этого класса соединений, зависящий от электронного строения базового фрагмента карбоксильной кислоты.

Основной теоретический интерес здесь представляет исследование смещения сильной по интенсивности в ИК- и КР-спектрах полосы, интерпретируемой как валентное колебание связи ОН карбоксильной группы COOH ($\sim 3650 \text{ см}^{-1}$) [1]. При переходе от мономера к димеру смещение достигает порядка 600 см^{-1} и попадает в диапазон, где проявляются валентные колебания связей СН. Более того, как показывают проведенные нами модельные расчеты колебательных спектров димеров ряда карбоксильных кислот в ангармоническом приближении [2, 7, 9], имеет место резонансное взаимодействие типа Ферми [13] с обертонами деформационных колебаний связей СН. Расхождение резонирующих состояний может достигать до 200 см^{-1} .

Естественно, что здесь возникает вопрос об экспериментальном подтверждении указанных модельных расчетов, а следовательно, о правомерности использования неэмпирических методов оценки параметров адиабатического потенциала, в частности, методов функционала плотности DFT [4, 11], для предсказательных расчетов электронной структуры и колебательных состояний димеров карбоновых кислот. Такой вопрос поднимался, к примеру, в публикациях [10, 14, 15].

Для бензойной кислоты авторы работы [10], однако, ограничились исследованием ангармонического смещения полос в диапазоне $500\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$.

В работах [9, 10] ангармоническое смещение полос оценивалось с помощью корректирующих множителей.

Полученные результаты полностью согласуются с закономерностями в характере поведения частот и интенсивностей полос, интерпретированных как колебания фенольных фрагментов в моно- и дизамещенных бензола [14, 15]. Указанная закономерность проявляется и в модельных расчетах колебательных состояний галоидозамещенных бензофенона и бензальдегида [7, 8], проведенных с учетом ангармонизма колебаний в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP, что дает основание утверждать о достоверности таких предсказательных расчетов. При этом выбор атомного базиса существенного значения не имеет (авторы работы [10] использовали базис D95(d,p), cc-pVTZ), а для предварительной оценки ангармонического смещения полос можно использовать процедуру масштабирования [3].

В данной работе предложены структурно-динамические модели мономеров и димеров пара-, орто- и метамонаголоидозамещенных бензойной кислоты, учитывающие ангармонизм колебаний, дана полная интерпретация колебательного спектра соединений.

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний. Модельное квантовое уравнение для колебательной подсистемы молекулы во втором порядке теории возмущения имеет вид [5]:

$$2H^{(v)} = \nu_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{srt}Q^sQ^rQ^t + F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (1)$$

где ν_s частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^a – безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные. Эти величины как параметры разложения адиабатического потенциала молекулы находятся из неэмпирического решения квантовой задачи для электронной подсистемы молекулы в рамках метода функционала плотности [7] при использовании информационной технологии Gaussian – 3.

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний

$$E^{(v)} = v_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (2)$$

Первое слагаемое определяет фундаментальные частоты гармонического приближения при решении задачи о молекулярных колебаниях. Второе слагаемое – ангармоническое смещение колебательных состояний.

При оптимизации геометрии предполагалась плоская структура пара-, орто- и метаклорзамещенных бензойной кислоты $C_6H_5ClCOOH$. Для орто- и метаклорзамещенных бензойной кислоты рассматривались оба возможных конформера, определяемых взаимным расположением фрагментов $COOH$ и CCl .

Оптимизированные расчетные значения длин связей и валентных углов бензольного остова укладываются в интервалы $R_{CC} = 1,39\text{--}1,41 \text{ \AA}$; $R_{CH} = 1,08\text{--}1,09 \text{ \AA}$; $A_{CCC} = 117,6\text{--}122,1^\circ$; $A_{CCH} = 118,9\text{--}120,6^\circ$. Значение длин валентных связей $R_{CCl} = 1,75\text{--}1,76 \text{ \AA}$, $R_{C-C} = 1,49\text{--}1,50 \text{ \AA}$.

Существенно различаются соседние валентные углы A_{CCCl} для ортоконформеров бензойной кислоты ($115,6^\circ$ до $124,1^\circ$), что связано с влиянием соседней карбоксильной группы. Для пара- и метаклорзамещенных бензойной кислоты $A_{CCCl} = 119,3\text{--}119,4^\circ$.

Оптимизация геометрии для карбоксильной группы приводит к следующим результатам: $R_{C=O} = 1,21 \text{ \AA}$; $R_{CO} = 1,35\text{--}1,36 \text{ \AA}$; $R_{OH} = 0,97 \text{ \AA}$; $A_{OCO} = 121,3\text{--}122,3^\circ$; $A_{COH} = 106,1\text{--}106,9^\circ$.

При образовании димера имеет место увеличение длины связей $R_{C=O}$ и R_{OH} карбоксильного фрагмента на величину $\sim 0,03 \text{ \AA}$. Валентный угол A_{COH} меняется на величину $\sim 4^\circ$. Длина водородной связи $R_{O\cdots H} = 1,7 \text{ \AA}$.

Результаты интерпретации колебательных спектров исследуемых соединений представлены в табл. 1–3.

Из рассмотрения исключены валентные колебания связей CH (диапазон $3100\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$) как не представляющие интерес в задачах идентификации соединений. Однако следует отметить, что хорошее согласие с экспериментом можно достичь лишь при использовании ангармонического приближения теории молекулярных колебаний.

Резонансное взаимодействие этих колебаний с деформационными колебаниями связей CH дает смещение полос в границах второго порядка адиабатической теории возмущения. Поэтому для изолированных хлорзамещенных бензойной кислоты оценить ангармоническое смещение полос в ИК- и КР-колебательных спектрах можно как использованием метода спектроскопических масс [5], так и применением процедуры масштабирования [3].

Весь набор фундаментальных колебаний исследуемых соединений можно условно разделить на три группы. Первая состоит из валентных и деформационных колебаний фенольного остова и не зависит от местоположения атома хлора относительно карбоксильного фрагмента. Вторая группа состоит из валентных и деформационных колебаний заместителей. Третью группу составляют колебания, идентифицирующие положение заместителей.

Согласно данным табл. 1–3, к первой группе следует отнести плоские валентные колебания связей $CC(Q)$ бензольного кольца и плоские деформационные колебания связей $CH(\beta)$ в диапазоне $1600\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$, непlosкие деформационные колебания связей $CH(\rho)$ в диапазоне $1000\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, непlosкие деформационные колебания связей $CC(\chi)$ в диапазоне $500\text{--}400 \text{ см}^{-1}$.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

Интерпретация колебательных состояний Р-хлорбензойной кислоты

Форма колебаний	v _{экс} [9]		v _г	v _м	v _{анг}	ИК	КР	
	ИК	КР						
Тип симметрии A'								
Q _{ОН}	3492 ср	1597 с	3771	3582	3571	111	146	
Q _{C=O}	1698 ср		1786	1726	1753	418	147	
Q, β	1590 с		1632	1579	1590	111	153	
Q, β	1575 сл		1608	1557	1575	4,83	2,65	
β	1493 сл		1519	1471	1489	24,4	1,42	
β	1429 ср		1430	1386	1403	24,8	2,27	
β _{СОН} , Q _{C-C}	—		1358	1365	1324	1345	136	23,8
Q, β	1299 сл			1334	1294	1312	3,72	0,46
Q, β	1282 сл		1299	1320	1281	1293	4,44	0,85
β _{СОН} , Q _{C-C}	1200 ср		1186	1211	1176	1181	94,9	16,9
β _{СОН} , Q _{C-C}	1175 ср	1143	1189	1155	1163	150	46,2	
β,Q	1130 ср	1105	1131	1099	1118	1,90	2,17	
Q _{со}	1095 ос		1102	1071	1075	222	11,8	
Q _{ССl} , Q	1041 ср		1098	1067	1076	33,2	32,3	
γ	1013 с		1031	1003	1017	43,7	1,47	
γ	810 ср	815 с	793	773	780	38,7	25,1	
β _{осо} , γ	—		677	660	668	14,5	0,67	
γ	630 сл	640	642	627	636	1,35	6,77	
β _{осо}	520 ср		525	512	518	27,6	0,57	
β _{осо}	472 с		497	485	491	25,1	0,69	
β _{ССl}	307 сл		315	308	311	0,77	0,76	
β _{СС}	—		308	301	304	1,07	4,54	
β _{СС} , β _{ССl}	—		173	170	171	1,26	0,42	
Тип симметрии A''								
ρ	998 ср	750 сл	999	972	985	0,08	0,00	
ρ	955 ср		986	959	967	0,03	0,03	
ρ	850 ср		867	844	860	19,1	0,31	
ρ	820 ср		844	822	835	0,07	0,10	
x, R _{СС} , R _{ОС}	762 с		780	761	751	66,5	0,06	
x, R _{ССl}	685 с		640	710	693	661	31,1	0,05
χ _{со} , R _{ОН}	549 с		520	577	564	571	58,6	3,06
x, R _{ССl}	472 с		480	479	468	471	33,0	0,18
x	—			420	410	411	0,31	0,01
R _{ССl} , R _{СС}	—		228	263	258	256	0,76	0,59
x	—	108	88	86	86	0,19	0,05	
xx _{СС}	—	67	68	66	67	0,92	0,40	

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в ИК-спектрах в Км/Моль, в КР-спектрах в Å⁴/а.е.м.

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:
управление и высокие технологии № 2 (10) 2010

Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний –О-хлорбензойной кислоты

Форма колебаний	v _{эксп} [10]		Конформер 1				Конформер 2			
	ИК	КР	v _Г	v _М	ИК	КР	v _Г	v _М	ИК	КР
Тип симметрии A'										
Q _{ОН}	3581 ср		3725	3539	55,4	164	3746	3559	64,8	152
Q _{C=O}			1788	1728	344	40,5	1816	1754	298	52,3
Q,β	1590 с	1597 с	1640	1587	38,9	48,8	1639	1586	32,1	43,0
Q,β	1569 с	1579 ср	1608	1556	3,49	5,17	1610	1559	14,6	10,4
Q,β	1477 ср		1507	1460	17,3	2,88	1509	1462	31,0	3,73
Q,β	1435 ос		1472	1427	56,3	3,11	1470	1425	27,0	0,25
β _{СОН} , Q _{СО}			1396	1353	87,5	10,2	1374	1332	57,0	6,50
Q,β		1266 ср	1323	1284	2,46	6,75	1326	1287	5,57	10,5
β	1286 с		1292	1254	33,0	1,40	1298	1259	7,70	0,52
β _{соh}	1188 ср	1189 сл	1224	1188	222	28,6	1207	1173	235	29,3
β	1148 сл	1150 сл	1193	1159	4,80	9,53	1195	1161	22,3	7,61
β	1124 сл	1131 ср	1146	1114	8,52	11,3	1165	1132	44,6	1,49
Q _{СО} , β	1103 ср		1139	1107	95,5	0,51	1114	1083	68,6	2,90
β, Q	1050	1052 о	1065	1036	10,7	18,7	1069	1040	9,59	27,2
γ, Q _{ССl}	1043 с	с	1060	1030	42,9	17,8	1055	1026	115	12,8
γ			795	775	28,3	4,52	796	775	14,9	4,20
γ, Q _{ССl}	683 сл	697 сл	701	684	20,6	6,61	695	678	35,3	10,3
β _{ОСО} , γ		644 сл	642	627	40,7	3,38	646	630	45,0	0,15
β _{ССО}		540 сл	526	514	9,21	1,61	526	514	11,6	3,63
β _{ОСО} , Q _{ССl}	451 сл	456 ср	458	448	13,3	9,33	452	442	3,95	7,82
γ		374 сл	346	339	0,55	3,02	358	350	1,53	3,54
β, β _{ССО}		303 сл	297	291	1,40	1,73	303	296	0,46	1,26
β _{СС}		233 сл	213	208	0,95	0,47	204	200	0,74	0,46
Тип симметрии A''										
ρ	988 сл	991 сл	1006	979	0,39	0,19	998	971	0,00	0,09
ρ			979	953	1,44	0,07	970	944	1,05	0,10
ρ	865 сл	865 сл	890	867	0,08	0,83	887	864	0,42	0,78
R _{ОС} , ρ	814 сл		815	794	1,55	0,04	814	793	0,47	0,27
ρ, χ	742 ос	756 сл	763	744	108	0,68	759	740	87,0	1,25
ρ, χ	709 ср	710 ср	718	701	46,4	2,09	712	694	47,5	0,70
χ _{СО} , R _{ОН}		610 сл	631	616	57,0	6,67	614	599	75,8	7,35
χ, R _{ССl}	481 сл		500	489	0,38	0,69	502	490	2,26	0,55
χ, R _{СС}	419 сл	432 сл	438	428	6,64	0,36	433	423	9,01	0,40
R _{СС} , R _{ССl}		216 ср	218	213	2,69	1,08	215	210	2,10	1,10
х			118	116	0,16	3,12	118	115	0,18	3,42
xx _{СС}			12	12	2,11	0,11	14	14	0,56	0,01

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 3

Интерпретация колебательных состояний М-хлорбензойной кислоты								
Форма колебаний	Конформер_1				Конформер_2			
	ν_T	ν_M	ИК	КР	ν_T	ν_M	ИК	КР
Тип симметрии A'								
Q_{OH}	3742	3556	64,7	166	3741	3554	64,8	175
$Q_{C=O}$	1808	1747	333	57,7	1808	1747	310,	54,5
Q, β	1641	1588	4,14	54,6	1641	1588	3,91	56,1
Q, β	1617	1565	50,1	6,71	1618	1566	29,8	5,42
β, Q	1515	1467	21,9	1,76	1512	1465	8,80	0,56
β, Q	1454	1409	16,8	0,85	1461	1415	62,5	2,77
$\beta_{COH}, Q_{CC}, Q_{CO}$	1383	1341	105	8,85	1382	1340	89,4	7,56
β, Q	1346	1306	4,19	1,24	1346	1305	5,19	0,88
β, Q	1313	1274	4,81	1,34	1306	1268	6,84	1,02
$\beta_{COH}, Q_{CC}, Q_{CO}$	1213	1178	256	32,1	1215	1180	339	34,8
β	1193	1159	27,7	3,71	1195	1161	57,1	3,44
β, Q_{CCl}	1141	1109	68,6	3,40	1127	1095	58,8	1,57
β, Q_{CCl}	1104	1073	14,1	5,09	1118	1086	0,48	0,61
β, Q	1096	1066	98,3	1,76	1101	1070	19,6	7,26
γ	1017	990	3,09	34,1	1017	989	0,83	34,4
Q_{CCl}, γ	837	815	28,6	3,14	833	812	27,6	2,99
γ	698	680	40,8	10,3	697	680	67,5	7,80
β_{OCO}, γ	647	631	41,8	0,09	643	627	46,1	2,40
β_{OCO}	518	506	8,37	0,35	523	511	9,26	1,49
γ	409	400	3,89	4,81	413	404	5,60	4,65
γ	377	368	5,15	4,63	377	369	1,18	4,17
β_{CCl}	308	302	1,05	2,90	302	296	0,65	2,41
β_{CC}	159	155	1,32	1,11	160	157	0,35	1,16
Тип симметрии A''								
ρ	995	968	0,37	0,17	988	961	0,08	0,14
ρ	942	917	0,90	0,49	943	918	4,17	1,02
ρ	917	892	4,60	0,57	924	899	2,84	0,06
ρ, χ	826	805	0,36	0,75	825	804	0,00	0,37
χ_{CO}, R_{CO}, χ	771	751	107	0,21	768	748	105	0,76
χ, ρ	695	678	0,00	1,33	695	678	0,01	1,48
χ_{CO}, R_{OH}	627	612	104	6,12	627	612	108	5,52
χ, ρ	496	485	0,01	1,62	494	483	0,86	2,15
χ, R_{CC}	430	421	8,54	0,34	434	424	5,13	0,22
x	201	197	0,01	1,51	199	195	0,00	1,67
R_{CC}	147	144	0,77	2,28	148	145	0,71	2,13
χ_{CC}	63	62	1,86	0,14	63	62	0,64	0,02

Колебания карбоксильного фрагмента следует считать характеристическими по частоте, форме и интенсивности. Интенсивны в обоих спектрах полосы, интерпретированные как валентные колебания связей OH (Q_{OH}), $C=O$ ($Q_{C=O}$), $CO(Q_{CO})$, и могут служить признаком спектральной идентификации карбоновых кислот. Деформационное колебание валентного угла карбоксильного фрагмента (β_{COH}) проявляется в двух диапазонах ($\sim 1360-1320 \text{ см}^{-1}$ и

1190–1150 см^{-1}). Полосы имеют сильную интенсивность в ИК-спектрах, их также можно использовать как признак спектральной идентификации наличия карбоксильного фрагмента, однако следует учесть, что в данные спектральные диапазоны попадают деформационные колебания валентных углов связей СН бензольного остова. Такая ситуация имеет место и для мономера бензойной кислоты. К деформационному колебанию валентного угла $A_{\text{осо}}$ ($\nu_{\text{осо}}$) карбоксильной группы следует отнести полосу $\sim 660\text{--}620\text{ см}^{-1}$. Ее интенсивность позволяет идентифицировать параклорзамещение в бензойной кислоте. Она уменьшается на порядок, оставаясь характеристичной по частоте, что характерно для ряда карбоновых кислот [6]. Для этой же цели можно использовать полосу, интерпретированную как неплоское деформационное колебание связи ОН ($\chi_{\text{со}}$, $R_{\text{он}}$). В паразамещении атома хлора в бензойной кислоте полоса смещается в низкочастотную область на величину $\sim 100\text{ см}^{-1}$, интенсивность в ИК-спектре снижается.

Валентное колебание связи ССl проявляется в диапазоне 1120–1070 см^{-1} для пара- и ортохлорзамещенных бензойной кислоты. В этот диапазон попадают и деформационные колебания бензольного остова соединений. Для метаклорзамещенной бензойной кислоты полосу $\sim 830\text{ см}^{-1}$, интерпретированную как валентное колебание связи ССl, можно использовать для идентификации, поскольку соседние полосы заметной интенсивности отстоят более чем на 100 см^{-1} . Деформационные колебания связей ССl лежат в низкочастотной области, имеют слабую интенсивность, для спектральной идентификации интерес не представляют.

Остальные колебания хлорзамещенных бензойной кислоты следует отнести к третьей группе. Для задачи идентификации Р-хлорзамещенной бензойной кислоты можно использовать сильную по интенсивности в ИК спектре полосу $\sim 1010\text{ см}^{-1}$. Для М-хлорзамещенной бензойной кислоты это колебание (γ) интенсивно в КР-спектре.

Образование димера хлорзамещенной бензойной кислоты сказывается на частотах колебаний связи ОН, участвующей в образовании водородной связи. Полосы, интерпретированные как валентные колебания связи ОН, смещаются в низкочастотную область на величину $\sim 500\text{ см}^{-1}$, где проявляются валентные колебания связей бензольного остова. Резко возрастает интенсивность полос в ИК- и КР-спектрах. На величину $\sim 100\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область смещаются полосы, интерпретируемые как деформационные колебания валентных углов $\beta_{\text{сон}}$. Полосы на порядок интенсивнее, чем в мономерах. В высокочастотную область спектра (до 200–300 см^{-1}) смещаются полосы, интерпретируемые как неплоские деформационные колебания связи ОН ($\chi_{\text{со}}$, $R_{\text{он}}$), однако лишь одна из них имеет сильную интенсивность в ИК-спектре. Существенно возрастает интенсивность полос, интерпретируемых как валентные колебания связей С=О. Сама частота уменьшается на величину $\sim 100\text{ см}^{-1}$. Для димеров, имеющих центр симметрии, проявляется правило альтернативного запрета в колебательных спектрах молекул [5]. Расщепление дублетов полос для колебаний бензольного остова не превышает 15 см^{-1} . Характер поведения полос в ИК- и КР-спектрах димеров хлорзамещенных бензойной кислоты совпадает с общими закономерностями проявления молекулярной динамики в димерах карбоновых кислот [2]. Детальное рассмотрение требует отдельной публикации.

Результаты проведенных модельных расчетов геометрической и электронной структуры галоидзамещенных бензойной кислоты дают основание рекомендовать метод функционала плотности DFT/b3LYP для построения структурно-динамических моделей замещенных карбоновых кислот.

Библиографический список

1. *Бабков, Л. М.* Спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями / Л. М. Бабков, Г. А. Пучковская, С. П. Макаренко, Т. А. Гаврилко. – Киев : Наукова думка, 1989. – 159 с.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

2. *Гречухина, О. Н.* Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в соединениях, содержащих карбоксильные фрагменты / О. Н. Гречухина, Т. А. Шальнова, П. М. Элькин // Проблемы оптической физики и биофотоники. – Саратов : Новый ветер, 2008. – С. 197–201.
3. *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.
4. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. И. Симкин, Р. М. Мендяев. – Ростов н/Д : Феникс, 1997. – 386 с.
5. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
6. *Элькин, М. Д.* Колебательные спектры конформеров бензофенона / М. Д. Элькин, Е. А. Эрман, В. Ф. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 74, № 5. – С. 565–568.
7. *Элькин, М. Д.* Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, В. Ф. Пулин, О. В. Колесникова // Вестник СГТУ. – 2009. – № 1 (37). – С. 109–114.
8. *Элькин, М. Д.* Структурно-динамические модели галоидозамещенных бензальдегида / М. Д. Элькин, Е. А. Эрман, О. Н. Гречухина // Вестник СГТУ. – 2008. – № 3 (36), вып. 2. – С. 76–81.
9. *Элькин, П. М.* Структурно-динамические модели бензойной кислоты в конденсированном состоянии / П. М. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, О. Н. Гречухина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 1 (5).
10. *Antony, J.* Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer / J. Antony, G. Helden, G. Meijer, B. Schmidt // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 123.
11. *Frisch M. J.* Gaussian 03. Revision B.03. / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburg PA : Gaussian Inc., 2003.
12. *Green, J. H. S.* Vibrational spectra of monosubstituted benzenes / J. H. S. Green, D. J. Harrison // Spectrochimica. Acta. – 1970. – Vol. 26A, № 8. – P. 1925–1948.
13. *Nielsen H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared. // Handbook der Physik. – 1953. – Vol. 37. – P. 173–313.
14. *Sundaraganesan N.* FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF, DFT vibrational analysis of p-chlorobenzoic acid / N. Sundaraganesan, B. Anand, C. Meganathan, B. D. Joshua // Spectrochimica Acta. – 2008. – Vol. 69, № 3. – С. 871–879.
15. *Sundaraganesan N.* Molecular structure and vibrational spectra of 2-chlorobenzoic acid by density functional theory and ab-initio Hartree-Fock calculation / N. Sundaraganesan, B. D. Joshua, T. Radjakoumar // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2009. – Vol. 47. – P. 248–258.

УДК 539.193/194;535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЦИКЛОЗАРИНА

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

Проведен теоретический анализ конформационной структуры и колебательных спектров циклозарина (GF-агента) в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Ключевые слова: колебательные спектры, циклозарин, конформационная структура.

Key words: vibrational spectra of cyclozarin, conformational structure.

Одним из способов ликвидации циклозарина (GF-агента) – известного химического и биологически активного соединения (см. рис.), синтез которого контролируется Международной конвенцией о запрещении химического оружия [11], – является гидролиз. На первой стадии этого технологического процесса исходное соединение превращается в циклогексил-