

На основании данных проведенного численного эксперимента, связанного с интерпретацией колебательного спектра TCDD и сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными для тетрахлордibenzo-*p*-диоксинов и хлорбензолов, был сделан вывод о достоверности предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных состояний полихлорированных дибензотиофенов в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP.

#### Библиографический список

1. *Березин, К. В.* Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул [Текст] : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / К. В. Березин. – Саратов, 2004. – 432 с.
2. *Джалмухамбетова, Е. А.* Моделирование адиабатических потенциалов циклических и полициклических соединений [Текст] : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Е. А. Джалмухамбетова. – Астрахань, 2008. – 161 с.
3. *Джалмухамбетова, Е. А.* Структурно-динамические модели и колебательные спектры дибензогетероциклов (флуорен, дибензофуран, дибензотиофен, карбазол) [Текст] / Е. А. Джалмухамбетова, Л. М. Элькин // Вестник СГТУ. – 2007. – № 2 (25), вып. 2. – С. 7–12.
4. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул [Текст] / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
5. *Фрагментарные* методы расчета ИК-спектров фосфорорганических соединений [Текст] / Б. Ф. Мясоедов [и др.] // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 449–456.
6. *Элькин, Л. М.* Колебательные спектры и фотофизические свойства полихлорированных дибензоциклов (дibenzo-*p*-диоксина, антрацена, акридона, антахинона) [Текст] / Л. М. Элькин, А. Б. Осин, Е. А. Джалмухамбетова // Проблемы оптической физики : мат-лы X Междунар. молодеж. науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике. – Саратов : Изд-во «Новый ветер», 2007. – С. 214–220.
7. *Элькин, П. М.* Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний полихлорзамещенных дibenzo-*p*-диоксинов [Текст] / П. М. Элькин, М. А. Эрман, В. Ф. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 1. – С. 21–24.
8. *Gaussian 03.* Revision B.04 [Text] / M.J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2003.
9. *Nielsen, H. H.* The Vibration-rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-red [Text] / H. H. Nielsen // Handbuch der Physik. – Berlin : Springer-Verlag, 1957. – Vol. 37 (1). – P. 173–313.

УДК 539.193/.194;535.33/.34

#### КОНФОРМАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ ТАУТОМЕРОВ ДИКАРБОКСИБЕНЗОЛА

**М.Д. Элькин, Д.М. Нуралиева,  
А.М. Лихтер, О.Н. Гречухина**

*В рамках гибридного функционала плотности DFT/B3LYP осуществлен анализ конформационной структуры и колебательных состояний орто-, мета-, и паракарбоксызамещенных бензола.*

**Ключевые слова:** конформеры дизамещенных бензола, колебательные спектры орто-, мета-, и пара-карбоксызамещенных бензола, резонансные эффекты, ангармонизм колебаний.

**Key words:** conformational diasubstituted benzene, vibrational spectra of ortho-, meta-, and para-carboxyl substituted benzene, resonant effects, anharmonicity of vibration.

---

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

---

Целью данного сообщения является теоретическое исследование формы адиабатического потенциала замещенных дикарбоксизамещенных бензола ( $C_6H_4X_2$ ,  $X=COOH$ ), построение структурно-динамических моделей возможных конформеров таутомерных (орто-, мета-, пара-) форм соединения в рамках метода функционала плотности *DFT/B3LYP* [10].

Соединения, содержащие карбоксильный ( $X-COOH$ ) фрагмент, за счет водородных связей легко образуют димеры. Примером тому является муравьиная ( $X=H$ ) и уксусная ( $X=CH_3$ ) кислоты, колебательные спектры которых, подробно представленные в монографии [5], иллюстрируют спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия при образовании димеров. Однако, вопрос об интерпретации колебательных спектров, даже простейших представителей класса карбоновых кислот, до настоящего времени остается предметом научного спора. Сошлемся на работы [9, 12–13].

Модельные расчеты более сложных представителей данного класса соединений (ротамеров и конформеров малоновой, гликоликовой и бензойной кислот), представленные в публикациях [3, 6–7], показали, что выбор базиса неэмпирических квантовых методов существенно влияет на результаты предсказательных расчетов колебательных состояний карбоксильной группы. Подробности изложены в диссертации [2], где предлагается методика предсказательных расчетов колебательных состояний димеров карбоновых кислот в рамках метода функционала плотности *DFT/B3LYP*.

Наличие двух карбоксильных групп дает основание предполагать наличие полимеров дикарбоксибензола. Первый шаг такого исследования состоит в интерпретации колебательных спектров модельных конформеров орто-, мета- и паратаутомеров соединения.

**Моделирование колебательных состояний.** Исходные конформационные модели таутомеров дикарбоксибензола отличались различным положением плоскостей карбоксильных фрагментов относительно плоскости бензольного кольца. Критерием достоверности полученных геометрических параметров процедуре оптимизации служила воспроизводимость частот крутильных колебаний карбоксильных групп.

Для ортозамещенного таутомера указанные колебания воспроизводятся для неплоской конфигурации соединения (тип симметрии  $C_2$ ). Модельные расчеты указывают на нарушение компланарности бензольного кольца ( $\sim 2^\circ$ ), карбоксильного фрагмента ( $0,2^\circ$ ). Угол между плоскостью карбоксильного фрагмента и плоскостью соседнего бензольного фрагмента оценивается величиной  $D(OC=O; CCC) = \sim 38^\circ$ . Угол между плоскостями карбоксильных фрагментов  $D(OC=O; OC=O) = \sim 53^\circ$ . Двугранный угол  $D(C-C; CC; C-C) = \sim 15,7^\circ$ . Оценка двугранных углов, определяющих положение связи C-C относительно соседних связей кольца CC, приводит к величинам  $D(C-C; CC; CC) \sim 171,3^\circ$  и  $172,1^\circ$ .

Для мета- и паразамещенных карбоксибензола крутильные колебания карбоксильных групп воспроизводятся лишь для плоской конфигурации соединений, что приводит к трем конформерам для мета-таутомера (симметрии  $C_s$  и  $C_{2v}$ ) и двум конформерам паратаутомера (симметрии  $C_{2h}$  и  $C_{2v}$ ).

Оптимизация геометрии орто-, мета- и парадикарбоксизамещенных бензола в рамках метода функционала плотности приводит к следующим значениям длин валентных связей (Å) и валентных углов ( $^\circ$ ):  $Q_{CC} = 1,39-1,41$ ,  $Q_{C-C} = 1,49-1,50$ ,  $Q_{CH} = 1,08$ ,  $Q_{C=O} = 1,21$ ,  $Q_{CO} = 1,34-1,36$ ,  $Q_{OH} = 0,97$ ,  $A_{CCC} = 118,9-120,3$ ,  $A_{CC-C} = 117,8-122,2$ ,  $A_{CCH} = 118,6-121,2$ ,  $A_{CC=O} = 124,6-125,2$ ,  $A_{CCO} = 112,0-113,0$ ,  $A_{OC=O} = 122,2-123,0$ ,  $A_{COH} = 105,8-106,6$ . Влияние базиса квантового расчета на величину вычисленных значений геометрических параметров не выходит за границы указанных диапазонов.

Таким образом, оценка конформационной структуры дикарбоксизамещенных бензола может быть осуществлена в любом базисе метода функционала плотности *DFT/B3LYP*.

При анализе колебательных состояний использовалось модельное квантовое уравнение вида [13]:

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

где  $v_s$  – частоты гармонических колебаний,  $\text{см}^{-1}$ ;  $Q^a$  – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов;  $F_{srt}$  и  $F_{srtu}$  – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы).

Решением уравнения (1) в рамках теории возмущения при отсутствии ангармонических резонансов приводит к известному выражению для энергий колебательных уровней энергии молекулярной системы

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

Второе слагаемое выражения (2) дает оценку ангармоническому смещению фундаментальных частот колебаний. Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяют ангармоническими поправками  $X_{ss} = 2\chi_{ss}$  и  $X_s = 1/2 \chi_{sr}$

Если пренебречь кориолисовым взаимодействием, то выражения для ангармонических постоянных  $\chi_{sr}$  нормальных колебаний во втором порядке теории возмущения примут вид [4]:

$$\begin{aligned} X_{ss} &= 1/4 \{ 6F_{ssss} - 15(F_{ssr})^2/v_s - \Sigma(F_{ssr})^2/v_r(8v_s^2 - 3v_r^2)/(4v_s^2 - v_r^2) \} \\ X_{sr} &= 1/4 \{ F_{ssrr} - 6(F_{ssr}F_{srr}/v_s) - 4F_{ssr}^2v_s/(4v_s^2 - v_r^2) \} - (F_{ssk} - (F_{rrk})^2/v_k) \\ &\quad - F_{srk}v_k(v_k^2 - v_s^2 - v_r^2)/[(v_s + v_r + v_k)(v_s + v_r - v_k)(v_s - v_r + v_k)(v_s - v_r - v_k)] \} \end{aligned} \quad (3)$$

Резонансные знаменатели в выражении (3) ограничивают область их применения. Этот вопрос подробно рассмотрен в публикации [8].

Учет резонансного взаимодействия фундаментальных колебаний с обертонами состояниями (резонанс Ферми) оценивается с помощью соотношения [1]:

$$2E = (v_s + v_r + v_k) \pm \{ (F_{srk})^2(1 + \delta_{rk})/2 + \{ (v_s - v_r - v_k)^2 \}^{0.5} \} \quad (4)$$

Следует отметить, что соотношения (4) получены в предположении следующей группировки возмущающих слагаемых: кубические силовые постоянные являются возмущением первого порядка, квартичные – второго.

Если пользоваться обычной схемой теории возмущения, то величину ангармонического сдвига фундаментальных полос в первом порядке теории возмущения будут задавать первые слагаемые выражений (3) – квартичные силовые постоянные. Кубические силовые постоянные будут определять ангармонические поправки следующих порядков, а также расхождение резонирующих колебательных состояний. В табл. 1 представлена оценка вычисленных значений кубических и квартичных силовых постоянных, относящихся к нормальным колебаниям, интерпретированным как валентные колебания связей ОН( $v_1$  и  $v_{33}$ ).

В табл. 1  $v_4$  и  $v_{36}$  интерпретируются как валентные колебания связей С=О;  $v_7$ ,  $v_9$ ,  $v_{39}$ , и  $v_{41}$  – как деформационные колебания валентного угла  $\beta_{\text{COH}}$ ;  $v_{20}$  и  $v_{28}$  – как деформационные колебания валентного угла  $\gamma_{\text{OCO}}$ ;  $v_{21}$  и  $v_{30}$  – как неплоские деформационные колебания связи ОН карбоксильных фрагментов. Видно, что определяющим является взаимодействие валентных и неплоских деформационных колебаний связи ОН карбоксильной группы, что и определяет ангармоническое смещение частоты валентного колебания связи ОН в мономерах и димерах карбоновых кислот. Влиянием ангармонических резонансов (второе слагаемое в формуле (3) для недиагональной ангармонической постоянной  $X_{sr}$ ) в мономерах карбоновых кислот можно пренебречь, а для оценки ангармонического смещения полос фундаментальных колебаний можно использовать процедуры масштабирования. Такая ситуация имеет место и для других представителей класса карбоновых кислот [2, 3, 6–7].

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

Оценочные значения ангармонических силовых постоянных в дикарбоксибензолах

| s  | r  | t | F <sub>srt</sub> | s  | r  | t | u | F <sub>srtu</sub> | s  | r  | t  | u  | F <sub>srtu</sub> |
|----|----|---|------------------|----|----|---|---|-------------------|----|----|----|----|-------------------|
| 1  | 1  | 1 | 1804             | 1  | 1  | 1 | 1 | 754               | 33 | 33 | 4  | 4  | -10               |
| 4  | 4  | 1 | -10              | 4  | 4  | 1 | 1 | -10               | 33 | 33 | 7  | 7  | -84               |
| 7  | 1  | 1 | -70              | 7  | 7  | 1 | 1 | -84               | 33 | 33 | 9  | 9  | -176              |
| 9  | 1  | 1 | -47              | 9  | 9  | 1 | 1 | -176              | 33 | 33 | 11 | 11 | -22               |
| 11 | 1  | 1 | 9                | 11 | 11 | 1 | 1 | -22               | 33 | 33 | 14 | 14 | -64               |
| 14 | 1  | 1 | -14              | 14 | 14 | 1 | 1 | -64               | 33 | 33 | 20 | 20 | -93               |
| 14 | 14 | 1 | -94              | 20 | 20 | 1 | 1 | -93               | 33 | 33 | 21 | 21 | -741              |
| 20 | 20 | 1 | -136             | 21 | 21 | 1 | 1 | -741              | 33 | 33 | 28 | 28 | -15               |
| 21 | 21 | 1 | -1133            | 28 | 28 | 1 | 1 | -15               | 33 | 33 | 30 | 30 | -726              |
| 28 | 28 | 1 | -18              | 30 | 30 | 1 | 1 | -726              | 33 | 33 | 33 | 33 | 754               |
| 30 | 30 | 1 | -1115            | 33 | 33 | 1 | 1 | 754               | 36 | 36 | 33 | 33 | -10               |
| 33 | 33 | 1 | 1804             | 36 | 36 | 1 | 1 | -10               | 39 | 39 | 33 | 33 | -95               |
| 36 | 36 | 1 | -11              | 39 | 39 | 1 | 1 | -95               | 41 | 41 | 33 | 33 | -228              |
| 39 | 39 | 1 | -84              | 41 | 41 | 1 | 1 | -228              | 43 | 43 | 33 | 33 | -38               |
| 41 | 41 | 1 | -298             | 43 | 43 | 1 | 1 | -38               | 45 | 45 | 33 | 33 | -71               |
| 43 | 43 | 1 | -57              | 45 | 45 | 1 | 1 | -71               |    |    |    |    |                   |
| 45 | 45 | 1 | -101             |    |    |   |   |                   |    |    |    |    |                   |

Результаты интерпретации фундаментальных колебаний дикарбоксибензолов представлены в табл. 2–4.

Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний ортодикарбоксибензола

| Тип сим | Форма колебаний                                      | V <sub>эксп</sub> [15] | 6–31 G(d)      |                |      |      | 6–311+ G(d,p)  |                |      |      |
|---------|------------------------------------------------------|------------------------|----------------|----------------|------|------|----------------|----------------|------|------|
|         |                                                      |                        | v <sub>Г</sub> | v <sub>М</sub> | ИК   | КР   | v <sub>Г</sub> | v <sub>М</sub> | ИК   | КР   |
| A       | q <sub>ОН</sub>                                      | 3570*                  | 3688           | 3505           | 72,7 | 200  | 3761           | 3573           | 98,4 | 198  |
| B       | q <sub>ОН</sub>                                      |                        | 3687           | 3505           | 59,7 | 138  | 3761           | 3572           | 88,6 | 110  |
| A       | Q <sub>C=O</sub>                                     | 1760*                  | 1847           | 1784           | 279  | 42,9 | 1814           | 1753           | 358  | 68,9 |
| B       | Q <sub>C=O</sub>                                     |                        | 1827           | 1765           | 257  | 18,3 | 1794           | 1734           | 310  | 28,7 |
| B       | Q,β                                                  | 1596                   | 1653           | 1600           | 9,54 | 45,0 | 1635           | 1582           | 9,33 | 50,8 |
| A       | Q,β                                                  | 1584                   | 1636           | 1583           | 14,0 | 15,3 | 1618           | 1566           | 12,4 | 15,6 |
| A       | β <sub>СОН</sub>                                     | 1325*                  | 1391           | 1349           | 79,4 | 10,2 | 1363           | 1322           | 69,3 | 10,7 |
| B       | β <sub>СОН</sub>                                     | 1306                   | 1389           | 1347           | 114  | 4,82 | 1359           | 1318           | 126  | 3,18 |
| A       | β <sub>СОН</sub> , Q <sub>СС</sub>                   | 1171                   | 1225           | 1190           | 53,7 | 27,2 | 1210           | 1175           | 48,1 | 26,7 |
| B       | β <sub>СОН</sub> , Q <sub>СС</sub>                   | 1153                   | 1216           | 1181           | 395  | 3,33 | 1202           | 1168           | 340  | 1,83 |
| B       | β                                                    | 1139                   | 1170           | 1136           | 91,2 | 0,76 | 1158           | 1125           | 117  | 0,29 |
| A       | Q <sub>СО</sub> , β <sub>СОН</sub>                   | 1070                   | 1133           | 1102           | 20,0 | 1,98 | 1114           | 1082           | 23,1 | 2,83 |
| B       | γ                                                    | 1051                   | 1074           | 1044           | 132  | 0,74 | 1065           | 1036           | 202  | 0,43 |
| A       | β                                                    | 1009                   | 1072           | 1042           | 0,73 | 24,9 | 1062           | 1033           | 1,57 | 36,8 |
| A       | ρ <sub>СС</sub> , ρ <sub>ОН</sub> , ρ <sub>C=O</sub> | 777                    | 811            | 790            | 19,5 | 1,10 | 813            | 792            | 20,5 | 1,70 |
| B       | ρ, ρ <sub>ОН</sub> , ρ <sub>C=O</sub>                | 759                    | 754            | 736            | 134  | 1,07 | 752            | 733            | 132  | 0,31 |
| A       | ρ <sub>СС</sub> , ρ <sub>ОН</sub> , ρ <sub>C=O</sub> | 738                    | 752            | 733            | 24,1 | 16,5 | 750            | 731            | 21,7 | 23,6 |
| A       | γ <sub>СО</sub>                                      | 630*                   | 640            | 624            | 31,2 | 3,28 | 641            | 625            | 25,6 | 2,99 |
| B       | γ <sub>СО</sub>                                      |                        | 637            | 622            | 60,6 | 0,77 | 639            | 624            | 65,6 | 0,50 |
| B       | ρ <sub>ОН</sub>                                      | 570*                   | 628            | 613            | 119  | 6,58 | 602            | 588            | 116  | 2,39 |
| A       | ρ <sub>ОН</sub>                                      |                        | 617            | 602            | 18,7 | 4,65 | 598            | 584            | 24,3 | 2,07 |
| B       | β <sub>СС=O</sub> , ρ <sub>СС</sub>                  | 555                    | 563            | 550            | 18,8 | 0,58 | 564            | 550            | 19,1 | 0,36 |
| A       | β <sub>СС=O</sub> , ρ <sub>СС</sub>                  |                        | 545            | 532            | 10,6 | 3,89 | 545            | 532            | 14,9 | 3,68 |

Примечание: символом \* помечены экспериментальные данные из работы [7].

Таблица 3

## Интерпретация колебательных состояний конформеров метадикарбоксибензола

| Форма колебан                     | Конформер_1 |                |      |      |                |      |      | Тип сим | Конформер_2    |      |      |                |      |      | Конформер_3    |      |      |                |      |      |
|-----------------------------------|-------------|----------------|------|------|----------------|------|------|---------|----------------|------|------|----------------|------|------|----------------|------|------|----------------|------|------|
|                                   | Тип сим     | 6–31 G(d)      |      |      | 6–311+ G(d,p)  |      |      |         | 6–31 G(d)      |      |      | 6–311+ G(d,p)  |      |      | 6–31 G(d)      |      |      | 6–311+ G(d,p)  |      |      |
|                                   |             | ν <sub>М</sub> | ИК   | КР   | ν <sub>М</sub> | ИК   | КР   |         | ν <sub>М</sub> | ИК   | КР   | ν <sub>М</sub> | ИК   | КР   | ν <sub>М</sub> | ИК   | КР   | ν <sub>М</sub> | ИК   | КР   |
|                                   |             |                |      |      |                |      |      |         |                |      |      |                |      |      |                |      |      |                |      |      |
| q <sub>ОН</sub>                   | A'          | 3516           | 69,3 | 179  | 3580           | 88,1 | 171  | A1      | 3516           | 20,3 | 310  | 3581           | 22,6 | 282  | 3517           | 55,4 | 197  | 3582           | 83,8 | 190  |
| q <sub>ОН</sub>                   | A'          | 3515           | 88,4 | 156  | 3580           | 128  | 127  | B2      | 3516           | 137  | 32,1 | 3581           | 193  | 22,4 | 3516           | 102  | 127  | 3582           | 132  | 99,1 |
| Q <sub>C=O</sub>                  | A'          | 1763           | 301  | 52,0 | 1730           | 343  | 98,9 | A1      | 1770           | 539  | 77,7 | 1739           | 697  | 124  | 1764           | 115  | 104  | 1732           | 119  | 174  |
| Q <sub>C=O</sub>                  | A'          | 1760           | 289  | 59,1 | 1727           | 434  | 83,4 | B2      | 1761           | 5,12 | 28,7 | 1728           | 16,3 | 49,3 | 1759           | 513  | 7,86 | 1725           | 712  | 11,9 |
| Q,β                               | A'          | 1607           | 32,1 | 62,5 | 1590           | 33,1 | 73,1 | B2      | 1609           | 53,4 | 76,1 | 1591           | 56,6 | 90,2 | 1605           | 13,2 | 48,3 | 1588           | 12,8 | 55,2 |
| β,Q                               | A'          | 1434           | 32,1 | 8,24 | 1418           | 30,6 | 6,36 | A1      | 1442           | 0,93 | 17,4 | 1424           | 2,48 | 13,8 | 1425           | 4,02 | 1,33 | 1410           | 3,51 | 1,42 |
| β <sub>СОН</sub> ,Q <sub>СО</sub> | A'          | 1363           | 73,9 | 24,7 | 1334           | 67,6 | 24,5 | A1      | 1355           | 10,7 | 21,6 | 1327           | 3,43 | 24,4 | 1369           | 175  | 26,1 | 1339           | 199  | 24,7 |
| β <sub>СОН</sub> ,Q <sub>СО</sub> | A'          | 1344           | 140  | 5,51 | 1315           | 78,4 | 5,07 | B2      | 1345           | 174  | 2,15 | 1318           | 86,6 | 1,55 | 1344           | 118  | 5,68 | 1317           | 61,4 | 0,04 |
| Q,β                               | A'          | 1333           | 5,29 | 1,87 | 1313           | 66,3 | 1,86 | B2      | 1331           | 14,3 | 1,09 | 1310           | 87,6 | 0,97 | 1332           | 0,19 | 4,65 | 1310           | 37,1 | 9,01 |
| β <sub>СОН</sub> ,β               | A'          | 1198           | 81,5 | 41,4 | 1184           | 68,8 | 41,1 | A1      | 1197           | 4,08 | 36,9 | 1183           | 3,66 | 36,2 | 1201           | 297  | 54,9 | 1186           | 253  | 54,1 |
| β <sub>СОН</sub> ,β               | A'          | 1172           | 85,4 | 11,1 | 1162           | 24,5 | 5,83 | B2      | 1176           | 105  | 11,9 | 1166           | 38,9 | 6,14 | 1168           | 12,9 | 8,54 | 1158           | 0,17 | 5,21 |
| β <sub>СОН</sub> ,β               | A'          | 1157           | 426  | 5,87 | 1139           | 470  | 7,34 | B2      | 1154           | 676  | 5,47 | 1134           | 769  | 6,96 | 1155           | 128  | 0,26 | 1138           | 135  | 2,05 |
| β <sub>СОН</sub> ,β               | A'          | 1111           | 81,4 | 0,43 | 1092           | 112  | 0,44 | A1      | 1104           | 10,7 | 0,07 | 1089           | 0,02 | 1,61 | 1121           | 113  | 1,04 | 1107           | 125  | 0,52 |
| β                                 | A'          | 1077           | 88,2 | 0,82 | 1063           | 131  | 1,26 | A1      | 1093           | 19,4 | 2,79 | 1077           | 46,1 | 1,59 | 1073           | 152  | 0,54 | 1059           | 232  | 1,17 |
| ρ <sub>ОН</sub> ,ρ <sub>СО</sub>  | A"          | 726            | 161  | 0,49 | 729            | 154  | 0,06 | B1      | 725            | 162  | 1,06 | 728            | 152  | 0,02 | 727            | 161  | 0,07 | 730            | 154  | 0,23 |
| γ <sub>ОСО</sub>                  | A'          | 628            | 39,3 | 0,64 | 629            | 51,6 | 0,69 | A1      | 624            | 1,38 | 4,41 | 626            | 1,54 | 4,69 | 628            | 46,1 | 0,52 | 630            | 42,6 | 1,16 |
| γ <sub>ОСО</sub>                  | A'          | 624            | 90,9 | 2,53 | 626            | 71,2 | 2,72 | B2      | 624            | 140, | 1,10 | 627            | 132  | 0,62 | 627            | 60,0 | 0,00 | 629            | 57,1 | 0,01 |
| ρ <sub>ОН</sub>                   | A"          | 618            | 0,03 | 11,0 | 577            | 0,76 | 3,35 | A2      | 620            | 0,00 | 12,4 | 579            | 0,00 | 4,07 | 614            | 0,00 | 9,22 | 576            | 0,00 | 2,62 |
| ρ <sub>ОН</sub>                   | A"          | 585            | 141  | 3,67 | 555            | 164  | 1,09 | B1      | 582            | 146  | 2,27 | 552            | 170  | 0,57 | 586            | 137  | 5,29 | 555            | 160  | 1,80 |

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 4

## Интерпретация колебательных состояний конформеров парадикарбоксибензола

| Форма колебан           | Конформер_1 |           |      |               |      |         | Конформер_2 |      |      |               |      |      |
|-------------------------|-------------|-----------|------|---------------|------|---------|-------------|------|------|---------------|------|------|
|                         | Тип сим     | 6–31 G(d) |      | 6–311+ G(d,p) |      | Тип сим | 6–31 G(d)   |      |      | 6–311+ G(d,p) |      |      |
|                         |             | $\nu_M$   | Инт  | $\nu_M$       | Инт  |         | $\nu_M$     | ИК   | КР   | $\nu_M$       | ИК   | КР   |
| $q_{OH}$                | AG          | 3514      | 364  | 3579          | 322  | A1      | 3514        | 2,86 | 336  | 3581          | 6,34 | 298  |
| $q_{OH}$                | BU          | 3514      | 164  | 3579          | 224  | B2      | 3514        | 161  | 29,2 | 3580          | 217  | 24,9 |
| $Q_{C=O}$               | AG          | 1763      | 166  | 1731          | 259  | A1      | 1762        | 387  | 157  | 1732          | 470  | 243  |
| $Q_{C=O}$               | BU          | 1759      | 602  | 1725          | 800  | B2      | 1761        | 197  | 11,8 | 1728          | 304  | 20,9 |
| $Q, \beta$              | AG          | 1617      | 238  | 1599          | 260  | A1      | 1617        | 0,38 | 232  | 1599          | 0,47 | 252  |
| $\beta$                 | BU          | 1407      | 57,9 | 1391          | 46,9 | A1      | 1409        | 32,3 | 8,87 | 1393          | 28,7 | 6,72 |
| $\beta_{COH}, Q_{CC}$   | AG          | 1359      | 37,4 | 1328          | 34,7 | A1      | 1358        | 16,2 | 31,7 | 1327          | 31,1 | 30,5 |
| $\beta_{COH}, Q_{CC}$   | BU          | 1350      | 241  | 1321          | 242  | B2      | 1349        | 232  | 0,82 | 1320          | 209  | 1,52 |
| $\beta_{COH}, \beta$    | AG          | 1195      | 38,0 | 1181          | 23,8 | A1      | 1194        | 109  | 32,9 | 1181          | 79,5 | 19,7 |
| $\beta_{COH}, \beta$    | BU          | 1178      | 527  | 1164          | 464  | B2      | 1178        | 381  | 6,56 | 1163          | 332  | 5,25 |
| $\beta$                 | AG          | 1167      | 50,0 | 1154          | 71,4 | A1      | 1169        | 80,9 | 44,4 | 1155          | 106  | 65,5 |
| $Q_{CO}$                | AG          | 1091      | 8,22 | 1073          | 12,1 | B2      | 1097        | 118  | 0,03 | 1079          | 175  | 0,00 |
| $Q_{CO}$                | BU          | 1089      | 244  | 1072          | 359  | A1      | 1083        | 108  | 4,01 | 1065          | 160  | 7,26 |
| $\gamma$                | BU          | 1011      | 23,5 | 1007          | 36,8 | B2      | 1011        | 17,5 | 0,00 | 1008          | 26,5 | 0,00 |
| $\gamma$                | AG          | 800       | 31,0 | 795           | 39,4 | A1      | 799         | 0,39 | 30,4 | 795           | 0,00 | 38,8 |
| $\rho_{C=O}, \rho_{CC}$ | AU          | 727       | 168  | 730           | 157  | B1      | 726         | 167  | 0,23 | 730           | 156  | 0,15 |
| $\gamma_{OCO}$          | BU          | 702       | 109  | 702           | 102  | B2      | 702         | 97,4 | 1,76 | 701           | 92,1 | 1,59 |
| $\rho_{OH}$             | AU          | 613       | 131  | 577           | 134  | B1      | 612         | 132  | 0,29 | 575           | 134  | 0,18 |
| $\rho_{OH}$             | BG          | 586       | 16,4 | 557           | 5,55 | A2      | 586         | 0,00 | 16,2 | 557           | 0,00 | 5,45 |
| $\beta_{CC=O}$          | BU          | 491       | 31,1 | 489           | 26,7 | B2      | 473         | 37,3 | 0,05 | 473           | 33,3 | 0,00 |
| $\beta_{CCO}$           | BU          | 453       | 26,9 | 453           | 26,4 | A1      | 462         | 10,6 | 0,24 | 462           | 11,3 | 0,21 |
| $\rho_{CC}$             | AU          | 440       | 22,1 | 435           | 36,8 | B1      | 440         | 23,1 | 0    | 435           | 38,1 | 0    |

Поскольку основной интерес представляет спектральная идентификация конформеров каждого таутомера, то в таблице приводятся расчетные данные для интенсивных в ИК- и КР-спектрах полос, интерпретированных как колебания карбоксильного фрагмента (полосы, соответствующие валентным колебаниям связей СН, не рассматриваются).

Для идентификации паратаутомера можно использовать интенсивную в КР-спектре полосу в диапазоне  $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ , интерпретируемую как валентное колебание связей СС ( $Q_{CC}$ ) бензольного кольца. В остальных таутомерах она на порядок ниже. В ИК-спектре это касается как полосы  $\sim 1090 \text{ см}^{-1}$ , интерпретируемой как валентное колебание связи СО ( $Q_{CO}$ ) карбоксильного фрагмента, так и полосы  $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ , интерпретируемой как деформационное колебание валентного угла  $\gamma_{OCO}$ . В паратаутомере заметны по интенсивности низкочастотные полосы в диапазоне  $450\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ . Для пара- и метатаутомера в диапазоне  $8750\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$  нет полос, пригодных для спектральной идентификации, в ортатаутомере можно использовать полосу  $\sim 1010 \text{ см}^{-1}$  ( $\beta$ ), заметную в КР-спектре соединения. Идентификация таутомеров дикарбоксибензолов по остальным приведенным в таблице данным затруднена, поскольку сильные по интенсивности полосы в диапазоне  $1100\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$  разделены щелью порядка  $\sim 25\text{--}50 \text{ см}^{-1}$ . Выбор базиса расчета смещает расчетные значения частот нормальных колебаний в таких же размерах. Дополнительную информацию по идентификации таутомеров дизамещенных бензола можно извлечь из работы [15], где предпринята попытка системного анализа данного класса соединений на основе анализа экспериментальных данных по колебательным спектрам соединений и теоретической интерпретации полос, проведенной по классической схеме решения обратных задач. Однако следует учитывать, что имеет место делокализация колебаний карбоксильного и бензольного фрагментов в диапазоне ниже  $1400 \text{ см}^{-1}$ .

Идентификация конформеров мета- и парадикарбоксибензола может быть осуществлена по характеру интенсивности полос плоских деформационных колебаний карбоксильного фрагмента. Однако мы не располагаем экспериментальными данными по колебательным спектрам этих таутомеров, поэтому представленные данные следует рассматривать как предсказательные результаты.

Результаты проведенного численного эксперимента, его совпадение с общими закономерностями поведения фундаментальных колебательных состояний в дизамещенных бензола дают основание использовать методы функционала плотности для построения структурно-динамических моделей данного класса соединений.

#### Библиографический список

1. *Герцберг, Г. Х.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул [Текст] / Г. Х. Герцберг. – М. : ИЛ, 1949.
2. *Гречухина, О. Н.* Моделирование молекулярной динамики в димерах карбоновых кислот [Текст] : дис. ... канд. физ.-мат. наук / О. Н. Гречухина. – Астрахань, 2009.
3. *Гречухина, О. Н.* Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в соединениях, содержащих карбоксильные фрагменты [Текст] / О. Н. Гречухина, Т. А. Шальнова, П. М. Элькин // Материалы XII Междунар. молодеж. науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике. – Саратов, 2009. – С. 197–201.
4. *Пулин, В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов [Текст] / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : Изд-во СГТУ, 2002. – 564 с.
5. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул [Текст] / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
6. *Элькин, Л. М.* Моделирование межмолекулярного взаимодействия в димерах карбоновых кислот [Текст] / Л. М. Элькин, А. М. Лихтер, О. Н. Гречухина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 1 (5). – С. 52–58.
7. *Элькин, М. Д.* Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, О. В. Колесникова [Текст] // Вестник СГТУ. – 2009. – № 1 (37), вып. 1. – С. 76–81.
8. *Элькин, П. М.* Моделирование структуры и колебательных спектров кислородосодержащих соединений [Текст] / П. М. Элькин, Т. А. Шальнова, О. Н. Гречухина // Известия СГТУ. – 2009. – Т. 9, № 1. – С. 24–30. – (Новая серия. Физика).
9. *Durlak, P.* Cal-Parinello molecular dynamics and density functional Theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers [Text] / P. Durlak, Z. Latajka // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 477. – P. 249–264.
10. *Frisch, M. J.* Gaussian 03. Revision B.03 [Text] / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburg PA : Gaussian Inc., 2003.
11. *Green, J. H. S.* Vibrational spectra of substituted benzenes [Text] / J. H. S. Green, D. J. Harrison // Spectrochimica. Acta. – 1970. – Vol. 26A, № 8. – P. 1925–1948.
12. *Matanovic, L.* Theoretical modeling of formic acid dimer infrared spectrum. Shaping the O-H stretch bond [Text] / L. Matanovic, N. Doslic // Chemical Physics. – 2007. – Vol. 338. – P. 121–126.
13. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared [Text] / H. H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1953. – Vol. 37. – P. 173–313.
14. *Olbert-Majrat, A.* Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices [Text] / A. Olbert-Majrat, J. Ahokas, J. Lundell, M. Pettersson // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 468. – P. 176–183.
15. *Sanchez, E.* Vibrational spectra of some o-substituted benzoic acid derivatives [Text] / E. Sanchez, J. L. Nariez, F. Martinez // J. Mol. Struct. – 1986. – Vol. 142. – P. 45–48.