
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

5. Грибов, Л. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул / Л. А. Грибов, В. А. Дементьев. – М. : Наука, 1981. – 356 с.
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, № 1. – 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. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах : дис. ... канд. физ.-мат. наук / П. М. Элькин. – Саратов, 2005.
10. Элькин, П. М. Метрические соотношения для естественных колебательных координат в задачах обертоновой спектроскопии / П. М. Элькин, В. И. Пулин, В. И. Березин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72, № 5. – С. 694–696.
11. Элькин, П. М. Расчет колебаний фенилдихлорарсина, фенилдихлорфосфина и анализ их структурных параметров / П. М. Элькин, К. Е. Успенский, О. В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т. 71, № 5. – С. 696–698.
12. Frisch, M. J. Gaussian 03. Revision B.03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
13. Green, J. H. S. Vibrational spectra of benzene derivatives / J. H. S. Green, W. Kynaston // Spectrochimica Acta. – 1969. – Vol. 25A. – P. 1677–1684.
14. Schindlbauer, H. Die Schwingungsspektren von Phenyldichlorphosphin, Diphenylchlorphosphin und Phenyldichlorarsin / H. Schindlbauer, H. Stenzenberger // Spectrochimica Acta. – 1970. – Vol. 26A. – P. 1707–1712.
15. Stenzenberger, H. Die Schwingungsspektren von Phenylphosphin, Phenylarsin, Diphenylphosphin und Diphenylarsin / H. Stenzenberger, H. Schindlbauer // Spectrochimica Acta. – 1970. – Vol. 26A. – P. 1713–1721.

УДК 539.194: 541.183.12

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович, В.И. Березин

Проведены модельные расчеты колебательных состояний димера малоновой кислоты. Показано, что при интерпретации колебательных состояний дикарбоксильного фрагмента следует учитывать ангармонические резонансы. Предложена методика такого учета для малоновых кислот.

Ключевые слова: димеры, малоновая кислота, колебательные спектры, ангармонические резонансы, межмолекулярное взаимодействие.

Key words: dimer, malonic acid, vibrational spectra, anharmonic resonances, intermolecular interaction.

Малоновая кислота относится к группе дикарбоксильных кислот. Наличие двух карбоксильных групп способствует образованию димеров и полимеров различных конформаций.

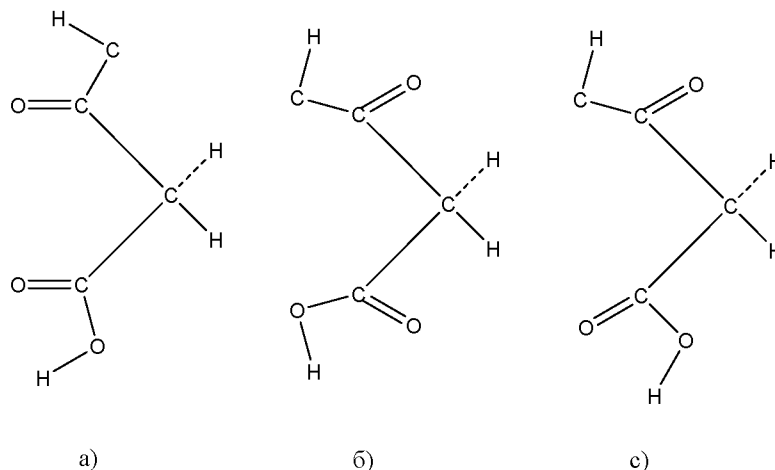


Рис. Модели мономера малоновой кислоты

Литературные данные по колебательным спектрам и геометрической структуре соединения весьма ограничены. Сошлемся на работы [12, 14, 15], содержащие интерпретацию имеющихся экспериментальных данных на основании неэмпирических квантовых расчетов электронной структуры в рамках метода Хартри – Фока [6]. Как показано в монографии [7], такие расчеты могут дать лишь качественную оценку гармонического силового поля свободных молекул, а для предсказательных расчетов следует использовать методы функционала плотности, к примеру, DFT/b3LYP [13].

Исследовано семь предполагаемых моделей мономера (ротамеры) малоновой кислоты. Три плоские модели представлены на рисунке. Остальные четыре модели получаются поворотом плоскостей карбоксильных фрагментов COOH относительно мостика CCC.

Оптимизация геометрии приводит к пяти моделям. Первые три остаются плоскими и обладают симметрией C_{2v} (M1 и M2 модель) и C_s (M3 модель). Две оставшиеся являются неплоскими, одна из которых (четвертая модель M4) имеет симметрию C_2 . Для ротамера M4 значение двугранного угла между плоскостями карбоксильных фрагментов составляет $95,6^\circ$, угол между мостиком CCC и плоскостью карбоксильного фрагмента $51,9^\circ$, угол между плоскостью фрагмента CH_2 и плоскостью мостика $88,6^\circ$. Для второго неплоского ротамера (симметрии C_1) указанные углы принимают, соответственно, следующие значения: $79,2^\circ$, $(75,4^\circ \text{ и } 172,3^\circ)$, $89,4^\circ$. При этом для плоских моделей (M1, M2, M3) не воспроизводятся частоты крутильных колебаний плоскостей карбоксильных фрагментов относительно связей CC (отрицательные значения $\sim 80 \text{ см}^{-1}$).

Анализ модельных расчетов. Результаты оптимизации геометрии мономеров малоновой кислоты приведены в таблице 1. При любой конформации плоскостей карбоксильных групп относительно мостика CCC изменения значений длин валентных связей касается второго знака мантиссы. Для деформационных углов изменение достигает 8° . Влияние базиса сказывается только на мантиссе числа.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

Расчетные значения геометрических параметров мономера и димера малоновой кислоты

Параметры	Мономер		Димер			
	Мин	Макс	М4	М4 М4	Мин	Макс
R _{CC}	1,52	1,52	1,51	1,52	1,51	1,52
R _{C=O}	1,20	1,21	1,21	1,23	1,22	1,23
R _{CO}	1,34	1,36	1,32	1,35	1,31	1,32
R _{CH}	1,09	1,10	1,09	1,1	1,09	1,1
R _{OH}	0,98	0,98	0,98	1,01	1,0	1,1
A _{CC=O}	121,0	128,4	122,1	122,7	117,8	125,3
A _{OCO}	122,8	123,6	125,2	125,2	124,6	125,2
A _{CCC}	111,6	125,3	111,7	113,4	111,7	124,3
A _{SSH}	106,4	110,7	107,5	109,2	106,7	109,2
A _{HCH}	104,1	109,2	108,3	109,2	104,0	108,3
A _{COH}	105,3	106,4	106,4	110,2	109,7	110,2

Примечание. Для димера сопоставлены расчетные данные, выполненные в базисе 6–31 G(d,p) для цепи из трех мономеров

При моделировании колебательных состояний различных ротамеров малониковой кислоты осуществлялся для различных базисных наборов (от 6–31 G(d) до 6–311++ G(d,p)) [13]. Как указано выше, возникла проблема описания частот внутреннего вращения (крутильные колебания фрагмента COOH относительно углеродного мостика CCC).

В классической методике определения системы силовых постоянных молекулы крутильные колебания фрагментов не рассматривались. Их влиянием на силовые постоянные пренебрегали [2, 8].

В подходе, основанном на использовании квантово-механических методов оценки параметров адиабатического потенциала, это обременительное предположение не используется, а по воспроизведению частот крутильных колебаний делается вывод о конформационных свойствах соединения. Сошлемся, к примеру, на работы [3, 9], в которых представлены предварительные данные теоретического исследования колебательных состояний мономеров и димеров ряда карбоновых кислот.

Следует учесть, что заложенный в программный продукт алгоритм численного расчета частот крутильных колебаний нередко приводит к трудно интерпретируемым результатам. В основном это касается диапазона ниже 100 см⁻¹. На это нами было указано в серии статей [4, 10, 11].

Тем не менее представляется интересным сопоставить расчетные значения молекулярных параметров колебательных спектров (частот фундаментальных колебаний и интенсивностей в ИК- и КР-спектрах) исследуемых молекулярных моделей. В таблице 2 представленное сопоставление ограничено базисом 6–31 G(d). Крутильные колебания не приводятся.

Таблица 2

Сопоставление вычисленных значений фундаментальных колебательных состояний ротамеров малоновой кислоты

Сим сим	Форма колеб	ν_{exp}^* []	Ротамер-M1			Ротамер-M2			Ротамер-M3			Ротамер-M4			Ротамер-M5		
			ν_r	ИК	КР	ν_h	ИК	КР	ν_r	ИК	КР	ν_r	ИК	КР	ν_r	ИК	КР
A1	q_{OH}	3048	3686	8,30	246	3673	32,1	154	3688	48,5	137	3688	42,9	131	3689	50,9	113
B2	q_{OH}	3042	3686	91,9	8,67	3672	66,1	82,5	3672	47,7	119	3687	68,6	90,0	3685	55,0	127
B1	q_{CH}	2954	3105	0,05	57,8	3112	0,06	53,9	3109	0,00	55,8	3157	0,56	53,0	3143	0,54	54,7
A1	q_{CH}	2995	3074	0,05	89,5	3082	0,17	84,1	3078	0,01	86,5	3103	0,02	77,1	3092	0,98	84,8
A1	$Q_{C=O}$	1735	1900	477	10,1	1846	264,	5,95	1874	325	4,59	1873	37,9	9,80	1869	322	6,45
B2	$Q_{C=O}$	1703	1851	0,30	0,24	1831	353	4,49	1840	246	5,93	1851	605	0,73	1854	236	4,50
A1	β_{CH2}	1436	1461	25,5	12,9	1458	1,41	6,18	1458	16,0	10,2	1479	15,6	10,1	1477	27,9	10,7
B2	β_{CH2}	1414	1446	168	0,06	1397	23,0	1,04	1424	103	1,92	1397	68,8	0,25	1414	144	0,72
A1	β_{HOC}	1397	1364	1,39	2,92	1415	115	4,41	1401	22,4	0,90	1375	58,2	0,78	1388	21,1	1,61
B2	β_{HOC}	1312	1305	11,5	2,76	1347	14,0	0,27	1314	1,77	4,57	1319	0,65	0,29	1309	5,66	3,88
A2	β_{CH2}	1216	1235	0,00	5,92	1263	0,00	4,56	1249	0,00	5,20	1262	64,4	15,4	1252	82,7	9,33
A1	Q_{OC}	1173	1190	121	4,01	1199	35,8	2,73	1219	263	2,53	1197	251,6	0,60	1180	157	1,01
B2	Q_{OC}	—	1115	434	0,51	1236	400	3,48	1146	243	0,95	1158	170	0,95	1160	261	1,71
B1	β_{CH2}	962	982	19,8	0,25	962	18,1	0,01	973	19,05	0,18	962	13,8	0,19	966	4,20	0,48
B2	Q_{CC}	935	946	0,09	0,02	927	1,47	0,95	941	2,00	0,71	903	7,60	4,01	919	4,92	2,88
A1	Q_{CC}	847	875	6,32	11,3	845	2,99	9,78	860	6,01	9,50	902	2,42	6,68	900	18,5	8,33
A2	ρ_{OH}	—	696	0,00	1,61	734	0,00	0,58	727	56,5	1,66	747	0,45	6,14	744	18,5	6,25
B1	ρ_{OH}	—	668	234	0,21	709	249	2,60	676	184	0,82	690	119	0,04	682	119	1,95
A1	γ_{OCO}	—	686	4,03	2,96	650	101	2,82	672	32,9	3,95	649	156	6,91	652	118	4,03
B2	γ_{OCO}	592	598	114	5,58	619	53,6	0,78	607	107	2,95	607	84,6	4,04	600	100	4,40
A2	ρ_{CC}	574	580	0,00	11,3	581	0,00	9,54	582	0,21	10,5	550	9,70	0,61	536	10,1	2,28
B1	ρ_{CC}	—	441	21,5	0,65	432	17,5	0,77	437	19,3	0,75	510	2,62	3,35	522	9,96	3,85
A1	β_{OCC}	429	381	2,98	1,54	411	3,52	5,38	397	1,43	3,12	402	1,05	2,92	403	2,51	0,67
B2	β_{OCC}	—	364	0,10	0,68	332	1,42	0,61	348	0,40	0,63	391	4,48	0,20	367	3,13	0,85
A1	γ_{CCC}	—	188	1,20	0,02	214	0,51	0,05	200	2,32	0,03	154	0,01	1,31	156	1,75	0,87

Примечание. Частоты в см^{-1} , интенсивности в ИК-спектрах в км/моль , интенсивности КР спектров $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$

СИСТЕ

Таблица 3

Интерпретация фундаментальных колебаний карбоксильного фрагмента в димере малоновой кислоты

Форма колеб	Модель_1				Модель_2				Модель_3				Модель_4			
	ν_T	ν_M	ИК	КР	ν_T	ν_M	ИК	КР	ν_T	ν_M	ИК	КР	ν_T	ν_M	ИК	КР
q_{OH}	3672	3491	98,7	254	3688	3506	87,4	200	3688	3505	87,8	216	3688	3506	57,7	121
q_{OH}	3672	3491	0,45	2,67	3688	3506	15,4	95,1	3688	3505	14,6	100	3688	3505	58,3	112
q_{OH}	3220	3074	1272	0,67	3210	3064	1041	1,45	3205	3059	1258	4,96	3224	3077	1771	9,41
q_{OH}	3191	3046	5634	1,66	3179	3035	6090	0,10	3175	3031	5725	6,58	3193	3048	4794	12,7
q_{OH}	3104	2966	1,74	1034	3092	2954	0,03	1033	3085	2948	5,18	895	3105	2966	138	576
q_{OH}	3102	2964	7,89	260	3089	2952	0,30	259	3082	2945	38,4	251	3102	2964	0,08	80,3
ρ_{OH}	988	961	385	0,02	992	965	342	0,01	992	966	349	0,01	983	956	92,5	0,30
ρ_{OH}	984	957	0,00	0,00	984	958	0,00	0,25	989	962	0,00	0,08	976	949	131	0,26
ρ_{OH}	940	915	0,00	0,29	943	918	0,00	0,01	946	921	0,00	0,24	933	908	3,58	3,57
ρ_{OH}	939	914	3,18	0,15	943	918	5,21	0,41	945	920	2,69	0,15	931	906	5,57	5,86

Мы не располагаем полными экспериментальными данными по колебательным спектрам малоновой кислоты для паров и в замороженных матрицах, что позволило бы оценить предсказательные возможности различных базисов и дать надежное отнесение для фундаментальных колебательных состояний различных ротамеров соединения. Такой эксперимент имеется для кристаллического состояния [12, 15]. Он и приведен в таблице 2.

Как следует из таблицы 2, для ряда колебаний имеет место расхождение в предсказательной оценке фундаментальных колебательных состояний для различных ротамеров, достигающее $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Однако это не влияет на интерпретацию колебательного спектра. При образовании димеров следует ожидать существенного изменения частот колебаний карбоксильной группы $\nu_{\text{ОН}}$ и $\rho_{\text{ОН}}$, соответствующих валентному и неплоскому деформационному колебаниям связи ОН.

Несовпадение рассчитанных экспериментальных частот валентных колебаний связей ОН дает основание предполагать наличие в димерах малоновой кислоты межмолекулярного взаимодействия по типу водородных связей. Однако, прежде чем перейти к анализу численного эксперимента для димеров малоновой кислоты, следует оценить влияние ангармонических эффектов на поведение колебательных состояний сначала для мономера.

В теоретическом плане такой анализ возможен только для ротамеров, расчет параметров адиабатического потенциала в которых в гармоническом приближении не приводит к отрицательным значениям крутильных колебаний. Поэтому дальше речь пойдет о ротамере М4. Для остальных ротамеров качественную оценку влияния ангармонизма колебаний можно получить, воспользовавшись процедурой масштабирования [5] или введя в рассмотрение спектроскопические массы [8]. Отметим только, что такая качественная оценка возможна лишь в отсутствии ангармонических резонансов для высокочастотной области колебательного спектра молекул, куда попадают валентные колебания связей Х-Н ($X = \text{C}, \text{O}, \text{N}, \text{P}$) [8].

Согласно алгоритму, заложенному в технологию Gaussian, резонансное взаимодействие фиксируется, по умолчанию, лишь при наличии энергетической щели между резонирующими состояниями менее 10 см^{-1} . В противном случае ангармоническое смещение полос рассчитывается по обычной схеме теории возмущения. Возмущением являются кубические и квартичные силовые постоянные.

Для ротамеров малоновой кислоты согласно модельным расчетам общим является факт отсутствия резонансного взаимодействия между фундаментальными состояниями, интерпретированными как колебания связей ОН и обертонами, что дает возможность оценить ангармоническое смещение указанных полос в мономерах М1–М5 по масштабирующему соотношению, использованному в работах [4, 10, 11]: $\nu_m = \nu_h(a\nu_h + b)$, где $a = -8,4 \cdot 10^{-6}$; $b = 0,9813$. В таблице 4 такая оценка приведена для ротамера М4. Совпадение с ангармоническим расчетом можно считать вполне удовлетворительным.

Фундаментальные состояния, интерпретированные как валентные колебания связей СН, имеют резонансное взаимодействие с обертоном, состоящим из фундаментального колебания, интерпретированного как валентное колебание связи С=О и деформационного колебания связи СН. Проявляется такое взаимодействие в базисах, учитывающих диффузионные эффекты. Однако расхождение линий дублета невелико $\sim 150 \text{ см}^{-1}$, что достигается качественной оценкой в рамках операции масштабирования.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 4

Интерпретация колебательных состояний ротамера-М4 малоновой кислоты

Тип Сим	Форма колеб	ν_{exp}^* []	Минимум					Максимум				
			ν_{Γ}	ν_{M}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{Γ}	ν_{M}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
A	q_{OH}	3048	3687	3505	3488	36,3	129	3761	3573	3563	64,9	143
B	q_{OH}	3042	3687	3504	3488	50,4	70,1	3760	3572	3562	97,5	96,3
B	q_{CH}	2954	3134	2994	2989	0,49	45,9	3157	3015	3006	1,12	53,0
A	q_{CH}	2995	3082	2945	2955	0,01	77,1	3103	2964	2974	0,38	93,7
A	$q_{\text{C=O}}$	1735	1836	1774	1804	36,4	9,46	1873	1808	1839	47,6	21,7
B	$q_{\text{C=O}}$	1703	1813	1752	1785	599	0,68	1851	1788	1822	781	1,10
A	β_{CH_2}	1436	1453	1408	1417	15,0	5,70	1479	1433	1439	18,0	10,1
A	β_{CH_2}	1414	1366	1325	1288	51,3	0,24	1397	1354	1395	90,2	1,64
B	Q_{CC}	1397	1348	1308	1313	38,7	0,59	1375	1334	1376	66,3	0,86
B	β_{CH_2}	1312	1305	1266	1272	0,02	0,28	1319	1279	1293	8,68	0,64
A	β_{HOC}	1216	1242	1206	1203	43,3	10,7	1268	1231	1230	71,1	15,4
B	β_{HOC}	1173	1176	1142	1132	242	0,58	1197	1163	1160	280	1,87
A	Q_{OC}	—	1144	1112	1113	166	0,72	1158	1125	1129	199	1,77
B	β_{CH_2}	962	956	930	936	12,1	0,10	963	937	945	16,0	0,20
B	Q_{OC}	935	897	873	874	7,17	3,00	903	879	881	13,4	4,01
A	Q_{CC}	847	895	871	872	2,42	5,89	902	878	879	6,77	8,08
A	ρ_{CC}	—	739	721	727	0,01	6,10	754	735	740	0,87	8,65
B	ρ_{OH}	—	669	653	643	95,7	0,01	699	681	675	130	0,13
A	ρ_{OH}	—	627	612	602	152	1,98	655	639	635	167	6,93
B	γ_{OCO}	592	605	590	601	84,6	2,41	614	599	611	92,6	4,19
B	ρ_{CC}	574	543	530	525	9,70	0,37	555	542	543	26,1	0,67
A	γ_{OCO}	—	506	495	501	0,44	1,78	514	502	511	2,62	3,44
A	β_{CCO}	429	402	393	401	0,73	2,82	406	397	403	1,15	3,00
B	β_{CCO}	—	388	380	382	3,92	0,18	392	384	386	5,22	0,29
A	γ_{CCC}	—	153	149	153	0,00	0,94	154	151	155	0,06	1,32
A	χ	—	52	51	50	1,71	1,43	53	54	53	2,28	1,72
B	χ	—	28	27	41	1,20	0,52	41	42	41	2,13	058

Для фундаментальных состояний в диапазоне $1800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ согласно проведенным модельным расчетам имеют место свыше 20-ти резонансных взаимодействий с обертонами и составными состояниями фундаментальных колебаний низкочастотной области. Однако смещение полос, вызванное указанными ангармоническими резонансами, редко достигают величины $\sim 30\text{ см}^{-1}$. Исключение составляют деформационные колебания β_{CH_2} , и касается это базиса 6–31 G(d). Поэтому для предсказательных расчетов колебательных состояний указанного фрагмента предпочтение следует отдать базисам 6–311 G(d,p), 6–311+ G(d,p), 6–311++ G(d,p). Расчетные значения частот фундаментальных колебаний и интенсивностей соответствующих полос различаются незначительно. Структурно-динамическая модель димера малоновой кислоты может быть построена для неплоских конформаций мономеров, где возможно решение ангармонической задачи.

Вместе с тем в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний, введя предположение о свободном или почти свободном внутреннем вращении карбоксильных фрагментов относительно связи СС углеродного мостика [1], можно дать численную оценку влияния механизма межмолекулярного взаимодействия в димерах малоновой кислоты.

Поскольку в мономере две карбоксильные группы, то был выполнен модельный расчет таких молекулярных структур, в которых димеризация касается обоих карбоксильных фрагментов. Результаты оптимизации геометрии представлены в таблице 1.

При переходе от мономера к димеру наибольшее изменение имеет место для валентного угла A_{COH} ($\sim 4^\circ$). Изменением длин валентных связей можно пренебречь. В последних двух столбцах таблицы сравнение для расчетных значений валентных связей и углов в разных ротамерах.

Для плоских моделей димера не воспроизводятся крутильные колебания карбоксильных фрагментов. Для остальных колебательных состояний в таблице 3 сопоставлены результаты расчета молекулярной структуры из трех мономеров в базисе 6–31 G(d). Для оценки ангармонического смещения карбоксильных фрагментов применена операция масштабирования.

Межмолекулярное взаимодействие между карбоксильными фрагментами следует отнести к типу водородной связи. Снижение частоты валентных колебаний связей OH (ν_{OH}) достигает 600 см^{-1} . Частота неплоского деформационного колебания связи OH (ρ_{OH}) увеличивается на величину $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность полос определяется конформацией карбоксильных фрагментов относительно углеродного мостика CCC. Именно указанные колебания идентифицируют наличие димера. Остальные колебания карбоксильных групп сохраняют свою характеристичность по частоте. Их смещение может достигать $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от рассматриваемой модели димера (β_{COH}), существенно может меняться и интенсивность соответствующих полос.

Однако идентификация конформационных моделей димеров малоновой кислоты по этим колебаниям затруднена, поскольку деформационные колебания β_{COH} попадают в тот же частотный диапазон, что деформационные колебания фрагмента CH_2 .

Методика построения структурно-динамических моделей карбоновых кислот на основе неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала, предложенная в работах [3, 9], подтвердила свою работоспособность.

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.
2. *Браун, П. А.* Введение в теорию колебательных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Ленинград : Изд-во ЛГУ, 1983. – 223 с.
3. *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.
4. *Джалмухамбетова, Е. А.* Структурно-динамические модели и колебательные спектры дибензогетероциклов (флуорен, дибензофуран, дибензотиофен, карбозол) / Е. А. Джалмухамбетова, М. Д. Элькин // Вестник СГТУ. – 2007. – № 2 (25), вып. 2. – С. 7–12.
5. *Краснощечков, С. В.* Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля / С. В. Краснощечков, Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
6. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. И. Симкин, Р. М. Мендяев. – Ростов н/Д : Феникс, 1997. – 386 с.
7. *Пулин, В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ. – 2002. – 548 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, 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.
10. *Элькин, П. М.* Анализ колебательных спектров метилзамещенных урацила в ангармоническом приближении / П. М. Элькин, М. А. Эрман, О. В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73, № 4. – С. 431–436.
11. *Элькин, П. М.* Теоретический анализ таутомерных форм пурина / П. М. Элькин, О. В. Пулин, Е. А. Джалмухамбетова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 1. – С. 23–27.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

12. *Bougeard, D.* Vibrational spectra and dynamics of crystalline malonic acid at room temperature / D. Bougeard, J. Villepin, A. Novak // *Spectrochimica Acta*. – 1988. – Vol. 44A, № 12. – P. 1281–1285.
13. *Frisch, M. J.* Caussian 03. Revision B.03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2003.
14. *Merchan, M.* An ab initio study of intermolecular hydrogen bonding. I malonic acid and its mino-anion / M. Merchan, F. Tomas, I. Nebot-Gil // *J. Molecular Structure*. – 1984. – Vol. 109. – P. 51–60.
15. *Tarakeshwar, P.* Conformation and vibrations of dicarboxylic acids. An ab initio study / P. Tarakeshwar, S. Manogaran // *J. Molecular Struct.* – 1996. – Vol. 362. – P. 77–99.

УДК 539.193/.194;535/33.34

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПОЛИФЕНИЛОВ

**М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович,
Е.А. Джалмухамбетова, И.И. Гордеев**

В рамках функционала плотности DFT/B3LYP проведен теоретический анализ конформационной структуры и колебательных спектров ряда полифенилов: нафталина, 1,4-нафтохинона, нафтазарина, спиназарина. Показана возможность образования внутримолекулярной водородной связи в соединениях.

Ключевые слова: колебательные спектры, конформация, нафталин, нафтохинон, нафтазарин, спиназарин, водородная связь.

Key words: vibrational spectra, spinasarine, internal hydrogen bonding.

Соединения, содержащие нафтозариновый фрагмент, известны как биологически активные соединения и лекарственные препараты. Отметим среди них эхинохром – субстанцию кардиологического и офтальмологического запатентованного препарата [11], а также спиназарин, этилспиназарин, этилмомпаин, этилизомомпаин. Эксперимент для них (ЯМР, масс-спектрометрия, ИК-спектры) крайне ограничен и не дает возможности построить структурно-динамические модели указанных соединений, как это принято в молекулярной динамике. Реальный выход из положения – привлечь неэмпирические методы квантовой механики молекул (квантовой химии) [3–5], как это продемонстрировано, к примеру, в монографии [6]. Для предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных состояний циклических и полициклических соединений предпочтение следует отдать методу функционала плотности *DFT/B3LYP*+*G(d,p)* [12]. Достоверность получаемой информации может быть подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных данных по геометрической и электронной структуре тех соединений нафтазаринового ряда, для которых имеется надежная интерпретация колебательных спектров, отражающая внутримолекулярную динамику соединений. К числу таких соединений относятся 1,4-нафтохинон, нафтазарин. Для полноты подобного исследования имеет смысл начать с известного полифенила – нафталина, соединения, колебательные спектры которого хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. В этом случае можно вести речь о влиянии различных заместителей на структуру сопряженных ароматических колец соединений полифенилового ряда [11].