

---

## 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].

При решении подобной задачи возникают вопросы учета ангармонических резонансов, оценки влияния межмолекулярного взаимодействия, выбора конформационных моделей [1]. Это традиционные задачи молекулярного моделирования.

**Построение структурно-динамических моделей соединений.** Решение механической ангармонической задачи осуществлялось в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка [2], модельный гамильтониан которой имеет вид

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} [P_i^2 + (\omega_i Q^i)^2] + [F_{ijk} Q^i Q^j Q^k] + [F_{ijkl} Q^i Q^j Q^k Q^l] \quad (1)$$

Решением уравнения (1) является известное выражение

$$E^{(v)} = \omega_i (v_i + 1/2) + \chi_{ij} (v_i + 1/2)(v_j + 1/2)(1 + \delta_{ij}/2) \quad (2)$$

Здесь  $\omega_i$  – частоты гармонических колебаний,  $v$  – колебательные квантовые числа,  $\chi_{ij}$  – ангармонические постоянные, которые позволяет оценить информационная технология Gaussian – 3 [12]. При отсутствии ангармонических резонансов сдвиг полос фундаментальных колебаний определяется ангармоническими поправками [9, 10]:

$$X_{ii} = \frac{9}{4} \chi_{ii}; \quad X_i = \frac{3}{4} \sum_r \chi_{ir} \quad (3)$$

Структура исследуемых соединений представлена на рисунке.

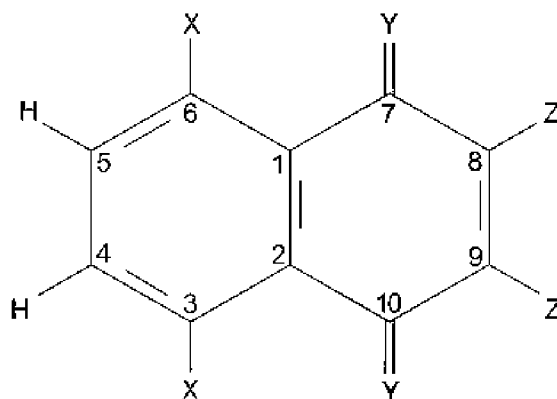


Рис. Структурная формула полифенилов: нафталин (X,Y,Z=H); 1,4-нафтахинон (X,Z=H; Y=O); нафтазарин (X=OH; Y=O; Z=H); спиназарин (X,Z=OH; Y=O)

Результаты оптимизации геометрии для полифенильных циклов сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными в таблице 1. Расхождение с длинами связей бензольного кольца достигает 0,8 Å, искажение углов не превышает 2,5°. Длина связи C=O в 1,4-нафтохиноне, нафтазарине, спиназорине равны соответственно 1,22, 1,24, 1,25 Å. Валентные углы между этими связями и кольцевыми попадают в диапазон 117–123°. Длины связей гидроксильных групп в спиназарине ~ 1,32 Å, углы меняются в диапазоне 104,9–106,9°. Влияние атомного базиса сказывается во втором знаке мантиссы для валентных углов и третьем для валентных связей. Отметим, что нафталин имеет группу симметрии  $D_{2h}$ , остальные соединения имеют симметрию  $C_{2v}$ .

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

**Геометрические параметры фенильных циклов нафталина ( $C_{10}H_8$ ),  
1,4-нафтохинона ( $C_{10}H_6O_2$ ), нафтазарина ( $C_{10}H_6O_4$ ) и спиназарина ( $C_{10}H_6O_6$ )**

| Связи<br>углы | $C_{10}H_8$ |        | $C_{10}H_6O_2$ |        | $C_{10}H_6O_4$ | $C_{10}H_6O_6$ |
|---------------|-------------|--------|----------------|--------|----------------|----------------|
|               | Эксп.[11]   | Расчет | Эксп[14]       | Расчет | Расчет         | Расчет         |
| R(1,2)        | 1,41        | 1,43   | 1,41           | 1,41   | 1,42           | 1,43           |
| R(1,6)        | 1,41        | 1,42   | 1,39           | 1,40   | 1,40           | 1,40           |
| R(1,7)        | 1,43        | 1,42   | 1,47           | 1,49   | 1,46           | 1,46           |
| R(3,4)        | 1,36        | 1,37   | 1,38           | 1,39   | 1,42           | 1,42           |
| R(4,5)        | 1,42        | 1,41   | 1,4            | 1,40   | 1,37           | 1,37           |
| R(7,8)        | 1,36        | 1,37   | 1,48           | 1,48   | 1,48           | 1,47           |
| R(8,9)        | 1,42        | 1,41   | 1,34           | 1,34   | 1,34           | 1,36           |
| A(2,1,6)      | 119,3       | 118,8  | 119            | 119,81 | 119,9          | 120,1          |
| A(2,1,7)      | 119,3       | 118,8  | 121            | 120,61 | 120,8          | 119,6          |
| A(2,3,4)      | 120,3       | 120,9  | 120            | 120,02 | 119,1          | 119,1          |
| A(3,4,5)      | 120,5       | 120,3  | 121,2          | 120,16 | 120,9          | 120,8          |
| A(1,7,8)      | 120,3       | 120,9  | 118            | 117,08 | 117,7          | 119,7          |
| A(7,8,9)      | 120,5       | 120,3  | 122            | 122,31 | 121,9          | 120,6          |

Таким образом, если рассматривать 1,4-нафтохинон, нафтазарин и спиназорин как кислородозамещенные нафталина, то изменение геометрической структуры сопряженных фенильных колец не оказывает существенного влияния на кинематическую часть модельного гамилтониана.

В смещении колебательных полос доминирующую роль играют кинематические параметры (массы атомов и длины валентных связей) и электродонорные свойства заместителей, каковыми являются атом кислорода или гидроксильная группа. Для этого необходимо сопоставить результаты модельных расчетов колебательных спектров соединений. Такие данные представлены в таблицах 2, 3.

Таблица 2

**Интерпретация спектра фундаментальных колебаний полифенилов**

| Тип<br>Сим. | 1,4-нафтохинон |                   |                  |                  |      |      | Нафталин           |                   |                  |                    |      |
|-------------|----------------|-------------------|------------------|------------------|------|------|--------------------|-------------------|------------------|--------------------|------|
|             | Форма          | $\nu_{\text{жс}}$ | $\nu_{\text{г}}$ | $\nu_{\text{м}}$ | ИК   | КР   | Форма              | $\nu_{\text{жс}}$ | $\nu_{\text{г}}$ | $\nu_{\text{анг}}$ | I    |
| A1          | $Q_{C=O}$      | 1685              | 1736             | 1678             | 14,1 | 213  | $q_{CH}$           | 3031              | 3164             | 3029               | 265  |
| A1          | $Q, \beta$     | 1604              | 1667             | 1612             | 29,3 | 8,74 | $Q, \beta, \gamma$ | 1624              | 1671             | 1629               | 7,97 |
| A1          | $Q, \beta$     | 1560              | 1614             | 1562             | 0,34 | 6,00 | $Q, \beta, \gamma$ | 1577              | 1613             | 1576               | 31,7 |
| A1          | $\beta_{C=O}$  | 372               | 375              | 367              | 14,6 | 2,22 | $Q, \beta, \gamma$ | 1460              | 1491             | 1467               | 61,8 |
| A1          | $Q, \beta$     | 1460              | 1506             | 1459             | 0,32 | 0,31 | $Q, \beta, \gamma$ | 1438              | 1492             | 1464               | 3,21 |
| A1          | $Q, \beta$     | 1325              | 1359             | 1318             | 12,2 | 1,53 | $Q, \beta, \gamma$ | 1376              | 1398             | 1364               | 158  |
| A1          | $Q, \beta$     | 1292              | 1313             | 1274             | 259  | 30,3 | $Q, \beta, \gamma$ | 1239              | 1270             | 1247               | 3,97 |
| A1          | $\beta$        | 1159              | 1186             | 1152             | 0,18 | 9,57 | $Q, \beta, \gamma$ | 1158              | 1172             | 1155               | 8,91 |
| A1          | $\beta$        | 1144              | 1162             | 1129             | 30,0 | 49,0 | $Q, \beta, \gamma$ | 1145              | 1185             | 1171               | 1,44 |
| A1          | $\beta$        | 1052              | 1070             | 1040             | 17,2 | 7,81 | $Q, \beta, \gamma$ | 1025              | 1046             | 1033               | 32,6 |
| A1          | $Q$            | 1021              | 1035             | 1007             | 38,6 | 22,3 | $Q, \beta, \gamma$ | 938               | 951              | 939                | 0,01 |
| A1          | $\gamma_{CCC}$ | 692               | 703              | 686              | 1,51 | 8,96 | $Q, \beta, \gamma$ | 758               | 773              | 761                | 38,1 |
| A1          | $\gamma_{CCC}$ | 555               | 555              | 542              | 13,7 | 11,6 | $\gamma$           | 512               | 520              | 515                | 15,9 |
| A1          | $\gamma_{CCC}$ | 449               | 452              | 442              | 7,47 | 7,66 | $\gamma$           | 506               | 519              | 513                | 8,54 |

# ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:

управление и высокие технологии № 4 (8) 2009

|    |               |      |      |      |       |      |                    |      |      |      |      |
|----|---------------|------|------|------|-------|------|--------------------|------|------|------|------|
| A2 | $\rho_{CH}$   | —    | 1030 | 1002 | 0,00  | 0,40 | $\rho, \chi$       | 970  | 993  | 979  | 0,00 |
| A2 | $\rho_{CH}$   | —    | 1026 | 998  | 0,00  | 0,15 | $\rho, \chi$       | 958  | 974  | 965  | 3,02 |
| A2 | $\rho_{CH}$   | —    | 930  | 905  | 0,00  | 1,50 | $\rho, \chi$       | 848  | 849  | 830  | 0,00 |
| A2 | $\rho_{C=O}$  | 810  | 828  | 807  | 0,00  | 0,58 | $\rho, \chi$       | 782  | 798  | 787  | 114  |
| A2 | $\chi$        | —    | 702  | 685  | 0,00  | 1,39 | $\rho, \chi$       | 581  | 635  | 627  | 0,00 |
| A2 | $\chi$        | —    | 480  | 469  | 0,00  | 1,15 | $\rho, \chi$       | 476  | 488  | 479  | 21,7 |
| A2 | $\chi$        | 269* | 267  | 262  | 0,00  | 1,31 | $\chi$             | 195  | 186  | 181  | 0,00 |
| A2 | xx            | —    | 124  | 122  | 0,00  | 1,93 | $\chi$             | 170  | 174  | 172  | 2,59 |
| B1 | $\rho_{CH}$   | 982  | 1008 | 980  | 0,64  | 0,03 | $\rho, \chi$       | 980  | 1000 | 981  | 0,07 |
| B1 | $\rho_{CH}$   | 860  | 886  | 863  | 25,7  | 1,18 | $\rho, \chi$       | 943  | 957  | 946  | 0,37 |
| B1 | $\rho_{C=O}$  | 615  | 617  | 603  | 2,90  | 5,13 | $\rho, \chi$       | 878  | 897  | 883  | 2,08 |
| B1 | $\rho_{CH}$   | 769  | 784  | 764  | 83,5  | 0,04 | $\rho, \chi$       | 782  | 787  | 774  | 1,72 |
| B1 | $\chi$        | 414* | 421  | 412  | 0,76  | 0,28 | $\rho, \chi$       | 717  | 729  | 717  | 1,55 |
| B1 | $\rho_{CC}$   | —    | 187  | 184  | 0,04  | 1,63 | $\chi$             | 461  | 480  | 472  | 0,15 |
| B1 | $\chi$        | —    | 84   | 82   | 10,81 | 0,13 | $\chi$             | 386  | 396  | 387  | 2,65 |
| B2 | $Q_{C=O}$     | 1675 | 1741 | 1683 | 336   | 0,22 | $q_{CH}$           | 3032 | 3160 | 3028 | 1,04 |
| B2 | $Q, \beta$    | 1586 | 1634 | 1581 | 61,1  | 62,3 | $Q, \beta, \gamma$ | 1592 | 1641 | 1604 | 4,88 |
| B2 | $Q, \beta$    | 1454 | 1486 | 1439 | 0,02  | 2,21 | $Q, \beta, \gamma$ | 1506 | 1549 | 1513 | 9,08 |
| B2 | $Q, \beta$    | 1374 | 1389 | 1347 | 2,76  | 20,0 | $Q, \beta, \gamma$ | 1387 | 1418 | 1390 | 5,08 |
| B2 | $\beta_{C=O}$ | 598* | 600  | 586  | 0,05  | 1,30 | $Q, \beta, \gamma$ | 1361 | 1391 | 1364 | 1,47 |
| B2 | $Q, \beta$    | 1296 | 1306 | 1268 | 1,51  | 5,98 | $Q, \beta, \gamma$ | 1267 | 1287 | 1277 | 7,04 |
| B2 | $\beta$       | 1224 | 1250 | 1214 | 0,07  | 5,91 | $Q, \beta, \gamma$ | 1210 | 1232 | 1214 | 1,17 |
| B2 | $Q, \beta$    | 1113 | 1133 | 1101 | 10,4  | 1,44 | $Q, \beta, \gamma$ | 1138 | 1169 | 1152 | 0,88 |
| B2 | $\gamma$      | 1058 | 1076 | 1046 | 4,91  | 0,34 | $Q, \beta, \gamma$ | 1128 | 1151 | 1135 | 4,78 |
| B2 | $\gamma$      | 774* | 793  | 773  | 0,01  | 0,12 | $Q, \beta, \gamma$ | 1011 | 1036 | 1018 | 7,07 |
| B2 | $\gamma$      | 750  | 766  | 746  | 3,77  | 1,49 | $Q, \beta, \gamma$ | 753  | 809  | 799  | 0,21 |
| B2 | $\gamma$      | 449* | 452  | 442  | 0,07  | 0,66 | $\gamma$           | 618  | 636  | 630  | 3,45 |
| B2 | $\gamma$      | 269  | 268  | 262  | 0,21  | 2,61 | $\gamma$           | 359  | 366  | 366  | 1,41 |

Таблица 3

## Интерпретация колебательных состояний нафтазарина

| Форма                 | $v_{жс}$ | $v_T$ | $v_M$ | ИК   | КР   | Форма                | $v_{жс}$ | $v_T$ | $v_M$ | ИК   | КР   |
|-----------------------|----------|-------|-------|------|------|----------------------|----------|-------|-------|------|------|
| Тип симметрии A1      |          |       |       |      |      | Тип симметрии B2     |          |       |       |      |      |
| $q_{OH}$              | 3080     | 3308  | 3154  | 147  | 255, | $q_{OH}$             | 3080     | 3313  | 3159  | 39,9 | 15,5 |
| $q_{CH}$              | 3065     | 3204  | 3058  | 2,12 | 222  | $q_{CH}$             | 3080     | 3190  | 3046  | 1,47 | 92,4 |
| $q_{CH}$              | 3040     | 3196  | 3051  | 4,86 | 237  | $q_{CH}$             | 3065     | 3179  | 3035  | 0,65 | 96,1 |
| $Q, Q_{C=O}$          | 1651     | 1706  | 1650  | 5,32 | 152  | $Q_{C=O}$            | 1617     | 1668  | 1614  | 459  | 0,28 |
| $Q, \beta$            | 1599     | 1646  | 1592  | 1,32 | 67,1 | $Q, \beta_{OH}$      | 1581     | 1629  | 1576  | 16,3 | 55,7 |
| $Q_{C=O}, \beta_{OH}$ | 1564     | 1617  | 1565  | 174  | 42,7 | $\beta, \beta_{OH}$  | 1448     | 1495  | 1448  | 276  | 0,39 |
| $\beta_{OH}, Q$       | 1457     | 1513  | 1466  | 0,13 | 50,0 | $\gamma, \beta_{OH}$ | 1396     | 1421  | 1378  | 108, | 26,6 |
| $Q, \beta$            | 1409     | 1438  | 1394  | 25,9 | 224  | —                    | —        | —     | —     | —    | —    |
| $Q, \beta_{OH}$       | 1325     | 1381  | 1339  | 171  | 2,76 | $\gamma, \beta_{OH}$ | 1343     | 1388  | 1346  | 107  | 0,60 |
| $Q_{CO}$              | 1262     | 1316  | 1277  | 47,9 | 26,9 | $Q_{CO}$             | 1303     | 1349  | 1308  | 10,9 | 5,39 |
| $Q, \beta$            | 1227     | 1251  | 1215  | 100  | 144  | $\beta$              | 1239     | 1259  | 1222  | 230  | 2,51 |
| B                     | 1144     | 1160  | 1128  | 98,3 | 21,5 | $\beta$              | 1092     | 1110  | 1079  | 3,02 | 3,97 |
| B                     | 1097     | 1112  | 1081  | 41,2 | 28,5 | $Q, \gamma$          | 943      | 960   | 935   | 15,4 | 0,02 |
| Q                     | 948      | 962   | 936   | 0,57 | 32,7 | $\gamma$             | 762      | 773   | 753   | 3,80 | 0,03 |
| Q                     | 622      | 622   | 607   | 13,7 | 52,4 | $\gamma$             | 720      | 739   | 721   | 4,18 | 1,44 |

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

|                       |     |      |     |      |      |                           |     |     |     |      |      |
|-----------------------|-----|------|-----|------|------|---------------------------|-----|-----|-----|------|------|
| $\gamma, \beta_{C=O}$ | 465 | 463  | 452 | 41,8 | 10,7 | $\beta_{CO}, \beta_{C=O}$ | 622 | 645 | 630 | 13,2 | 0,07 |
| $\Gamma$              | 456 | 471  | 460 | 1,86 | 20,6 | $\beta_{CO}, \beta_{C=O}$ | 490 | 502 | 491 | 9,76 | 2,36 |
| $\gamma, \beta_{CO}$  | 421 | 427  | 417 | 0,05 | 0,81 | $\gamma$                  |     | 408 | 399 | 0,58 | 7,27 |
| $\beta_{CO}$          | —   | 359  | 351 | 0,05 | 3,40 | $\gamma$                  |     | 294 | 288 | 4,60 | 0,34 |
| Тип симметрии A2      |     |      |     |      |      | Тип симметрии B1          |     |     |     |      |      |
| $\rho_{CH}$           | —   | 1023 | 995 | 0,00 | 0,29 | $\rho_{OH}$               | 871 | 883 | 860 | 102  | 1,29 |
| $\rho_{CH}$           | —   | 980  | 954 | 0,00 | 0,00 | $\rho_{CH}$               | 820 | 859 | 836 | 0,01 | 1,17 |
| $\rho_{OH}$           | 820 | 846  | 825 | 0,00 | 1,77 | $\rho_{CH}$               | 824 | 839 | 818 | 147  | 0,78 |
| $\rho_{C=O}, \chi$    | 780 | 783  | 764 | 0,00 | 1,31 | $\rho_{CO}, \rho_{C=O}$   | 622 | 646 | 631 | 23,5 | 1,52 |
| $\rho_{CO}, \chi$     | —   | 707  | 690 | 0,00 | 0,82 | $\rho_{CO}, \rho_{C=O}$   | 553 | 551 | 538 | 0,99 | 0,68 |
| $\rho_{CC}$           | 465 | 471  | 461 | 0,00 | 2,09 | $\rho_{CC}$               | —   | 187 | 184 | 0,07 | 0,41 |
| $\chi$                | —   | 373  | 365 | 0,00 | 0,81 | $\chi$                    | —   | 177 | 173 | 0,02 | 0,71 |
| $\chi$                | —   | 293  | 287 | 0,00 | 1,49 | $\chi$                    | —   | 106 | 104 | 5,60 | 0,03 |
| $\chi\chi$            | —   | 115  | 113 | 0,00 | 0,06 | —                         | —   | —   | —   | —    | —    |

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

Сопоставление результатов представленных в приведенных выше таблицах с имеющимися экспериментальными данными (в конденсированном состоянии [7, с. 13–16]) по колебательным спектрам соединений позволяет сделать следующие выводы.

1. Используемый метод DFT позволяет осуществить надежную интерпретацию фундаментальных колебательных состояний и хорошо согласуется с отнесением частот, предложенным в работах [7, с. 13–16]. Имеющиеся отдельные расхождения можно объяснить тем, что эксперимент проведен для кристалла или расплава, а квантовые расчеты соответствуют свободной молекуле. Тем не менее в 1,4-нафтохиноне удалось интерпретировать полосы в низкочастотном диапазоне (помечено \*). Использование ангармонического приближения теории молекулярных колебаний существенно улучшает согласие с экспериментом. Особенно это касается валентных и деформационных колебаний связей СН и ОН.

2. Замена атомов водорода кислородом в параположении одного фенильного кольца (переход от нафталина к 1,4-нафтохинону) существенно сказывается на плоских деформационных колебаниях углеродного каркаса–сопряженных фенильных колец ( $\gamma$ ) и неплоских крутильных колебаниях ( $\chi$ ). Особенно это касается несимметричных колебаний. Для диапазона выше  $1150 \text{ см}^{-1}$  смещение полос, интерпретированных как валентные колебания связей СС и деформационных колебаний связей СН, не претерпевает существенного изменения, однако заметно отличаются интенсивностью. Напомним, что для нафталина, имеющего симметрию  $D_{2h}$  (у молекулы есть центр симметрии), имеет место правило альтернативного запрета на интенсивности [7] – колебания типов симметрии  $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$  проявляются в КР-спектрах,  $A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$  в ИК-спектрах ( $A1 \sim A_g + B_{3g}, B2 \sim B_{1u} + B_{2u}, A2 \sim A_u + B_{3u}, B1 \sim B_{1g} + B_{2g}$ ).

3. Замена атомов водорода в параположениях второго сопряженного шестичленного цикла 1,4-нафтохинона на гидроксильные группы приводит к молекуле нафтазарина. При этом частота валентного колебания связи О–Н снижается более чем на  $300 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с соответствующей частотой гидроксильной группы в спиназарине [10], что может иметь место при наличии внутримолекулярного взаимодействия с атомом кислорода соседнего кольца. Действительно, результаты оптимизации геометрии нафтазарина для связи О–Н---О=С (между фрагментами  $X=OH$  и  $Y$ , см. рис.) дают значение  $1,7 \text{ \AA}$  ( $R_{O-H} = 1,74 \text{ \AA}$  в спиназарине [10]), что характерно для водородных связей. Прослеживается характеристичность полос валентных колебаний связи С=О по частоте ( $\sim 1680 \text{ см}^{-1}$  в 1,4-нафтохиноне,  $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$  в нафтазарине) и сильных по интенсивности в ИК-спектрах для антисимметрич-

ных колебаний (тип В2) и в КР-спектрах для симметричных (тип А1). Указанные полосы могут быть использованы для идентификации соединений. Характер поведения остальных полос таким качеством не обладает. Более того, полосы, интерпретированные как валентные ( $Q_{CO}$ ) и деформационные ( $\beta_{OH}$ ) колебания гидроксильного фрагмента попадают в диапазон ( $1250\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ ) валентных колебаний связей фенильных колец и деформационных колебаний связей СН. Здесь имеет место делокализация форм нормальных колебаний, что характерно для указанного диапазона и в нафталине ( $Q, \beta, \gamma$ ). Этот факт подтверждается и расчетами, представленными в монографии [7].

4. Замена двух атомов водорода гидроксильными группами в положениях Z (рис.) приводит к молекуле спиназарина. Для этого соединения имеются экспериментальные данные лишь для полос в области свыше  $1600\text{ см}^{-1}$ , поэтому квантовомеханические расчеты носят предсказательный характер. В работе [16] представлены такие расчеты, выполненные в различных атомных базисах. Характерным являются сильная интенсивность валентных колебаний связей ОН гидроксильной группы в положении Z (рис.). Согласно расчетам для симметричного колебания этот факт имеет место в КР-спектре, для антисимметричного колебания – в ИК-спектре. Частоты колебаний, согласно квантовым расчетам, практически не разделяются ( $\nu_m \sim 3450\text{--}3452\text{ см}^{-1}$ ). Как и в нафтазарине, валентные колебания связей СО деформационные колебания гидроксильных групп ( $\beta_{OH}$ ) спиназарина попадают в диапазон деформационных колебаний полифенильного остова.

5. Полученную оценку гармонического силового поля следует считать достоверной, операцию масштабирования частот – качественной оценкой ангармоничности колебаний. Возможности неэмпирических квантовых методов позволяют избавиться от процедуры масштабирования гармонических силовых полей и осуществлять расчеты данного класса соединений в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.

Для данного класса соединений методы функционала плотности DFT/B3LYP позволяют осуществить предсказательные расчеты геометрической структуры молекул, конформационных свойств различных по своей функциональности молекулярных фрагментов, дать интерпретацию фундаментальных колебательных состояний. Модельные расчеты позволяют проанализировать наличие внутримолекулярного взаимодействия, выяснить его механизм и характер проявления в колебательных спектрах, выявить полосы для спектральной идентификации соединений.

#### 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 молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Наука, 1983. – 342 с.
3. *Кон, В.* Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336–348.
4. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. И. Симкин, Р. М. Мендяев. – Ростов н/Д : Феникс, 1997. – 386 с.
5. *Попл, Дж. А.* Квантово-химические модели / Дж. А. Попл // УФН. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 349–356.
6. *Пулин, В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 548 с.
7. *Свердлов, М. А.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
8. *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.

---

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

---

9. Элькин, П. М. Квантовохимический расчет нормальных колебаний молекул пятичленных налькоген-гетероциклических соединений с учетом ангармонизма / П. М. Элькин, Е. А. Эрман, О. В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 2. – С. 170–175.

10. Элькин, М. Д. Компьютерное моделирование геометрической структуры и колебательных состояний спиназарина / М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, И. И. Гордеев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 3 (7).

11. Якубовская, А. Я. Спиназарин и этилспиназарин – пигменты морского ежа *Scaphechinus mirabilis* / А. Я. Якубовская, Н. Д. Похилло, Н. П. Мищенко, В. Ф. Ануфриев // Известия АН РФ. – 2007. – № 4. – С. 788–791. – (Сер. хим.).

12. Frisch, M. J. GAUSSIAN 03. Revision A.7 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. // Pittsburgh (PA) : Gaussian Inc., 2003.

13. Girlando, A. Normal coordinate analysis of fused-ring p-quinones: in plane vibrations of 1,4-naphthoquinone and 9,10-anthraquinone / A. Girlando, D. Ragazzon, C. Pecule // Spectrochim. Acta. – Vol. 36A. – P. 1053–1058.

14. Nonella M. Structures and harmonic force field of 1,4-naphthoquinone and naphthalene: a density functional study // Journal of Molecular structure. – 1996. – Vol. 132. – P. 7–21.

15. Paul, S. O. The Fourier Transform Raman and infrared spectra naphthazarine / S. O. Paul, C. J. H. Schutte, P. J. Hendra // Spectrochimica Acta. – Vol. 46A. – P. 323–329.

16. Stenman, F. On vibrational spectrum 1,4-naphthoquinone / F. Stenman, J. Rasanen // Spectrochimica Acta. – Vol. 29A. – P. 405–410.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

### МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. 1. МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА

**П.М. Элькин, Т.А. Шальнова, Е.Ю. Степанович**

*Проведены модельные расчеты колебательных состояний димера муравьиной кислоты. Показано, что при интерпретации колебательных состояний карбоксильного фрагмента следует учитывать ангармонические резонансы. Предложена методика такого учета для карбоновых кислот.*

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

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

Несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования геометрической и электронной структуры муравьиной кислоты (*Formic acid*), вопрос об интерпретации колебательных состояний вещества в различных конденсированных состояниях до сих пор остается открытым [2, 3, 5, 6].

Отметим, что такие же проблемы возникают при построении структурно-динамических моделей более сложных представителей данного ряда соединений – карбоновых кислот (Х-СООН). В основном это касается интерпретации колебаний карбоксильной группы (СООН). Именно этот фрагмент отвечает за образование димеров с водородной связью. Часть фундаментальных колебаний этого фрагмента меняется при переходе от мономера к димеру, что и фиксирует спектральный эксперимент, осуществленный для газового (ИК-спектры) и жидкого (КР-спектры) состояний вещества [6].