



УДК 539.193/194;535/.33/34

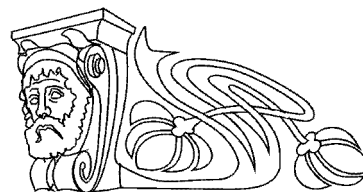
ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ИЗОМЕРИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Д. Элькин¹, Е. А. Эрман², Д. М. Нуралиева²

¹Саратовский государственный университет

E-mail: elkinmd@mail.ru

²Астраханский государственный университет



В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний мономера и димера транс- и цис-изомеров акриловой кислоты. Рассмотрено влияние ангармонических резонансных эффектов и межмолекулярного взаимодействия на положение и интенсивность колебательных полос в спектрах ИК и КР.

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

Rotational Isomeric and Vibrational Spectra of Monomers and Dimers for Acrylic Acid

M. D. Elkin, E. A. Erman, D. M. Nuralieva

In frame of method DFT/b3LYP modelling calculation of geometrical structure and vibrational spectra for monomers and dimers of trans- and cis- isomers of acrylic acid are carried out. The influence of anharmonic resonance effects and intermolecular interaction on state and intensities of bands in IR and Raman spectra are researched.

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

Введение

Акриловая кислота ($H_2C=CHCOOH$) – простейший представитель класса карбоновых кислот. Два положения карбоксильной группы ($COOH$) относительно этиленового скелета (C_2H_3C) говорят о наличии транс- и цис- изомеров соединения, легко образующего димеры с водородными связями, что характерно для всех представителей класса карбоновых кислот.

Известно, что соединения, содержащие карбоксильный ($X-COOH$) фрагмент, за счет водородных связей легко образуют димеры. Вопрос об интерпретации колебательных спектров димеров карбоновых кислот в диапазоне выше 2600 см^{-1} даже простейших представителей класса карбоновых кислот до настоящего времени остается открытым [1, 2]).

Теоретическая интерпретация полос указанного диапазона на основании неэмпирических квантовых расчетов с учетом ангармонизма колебаний, проведенная в работах [3–8] для ряда

димеров муравьиной, уксусной кислот, малоновой, гликоликовой и бензойной кислот, показала, что выбор базиса неэмпирических квантовых методов существенно влияет на результаты предсказательных расчетов колебательных состояний валентных колебаний связей OH . Подробности изложены в диссертации [9], где предлагается методика предсказательных расчетов колебательных состояний димеров карбоновых кислот в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [10].

Вопросы спектральной идентификации мономеров и димеров акриловой кислоты поднимались неоднократно. Сошлемся на публикацию [11], где предпринята попытка теоретической и экспериментальной интерпретации колебательных спектров вращательных изомеров соединения. Однако задача интерпретации полос интересующего нас спектрального диапазона ($\sim 2600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) авторами не рассматривалась. Этот вопрос был предметом исследования в работе [12], где авторами предложена параметрическая модель построения контуров полос, основанная на преобразованиях Фурье.

В данной работе на примере акриловой кислоты предлагается методика предсказательных расчетов колебательных состояний мономеров и димеров карбоновых кислот, основанная на использовании ангармонических параметров адиабатического потенциала соединений, полученных из неэмпирических квантовых расчетов в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний

Оптимизация геометрии мономеров и димеров акриловой кислоты в рамках метода функционала плотности приводит к следующим значениям длин валентных связей и валентных углов. Для мономеров: $R_{OH} = 1.08\text{ \AA}$; $R_{C=C} = 1.33\text{ \AA}$; $R_{CC} = 1.48\text{ \AA}$; $A_{HCH} = 117.5^\circ$; $A_{CCC} = 124.4^\circ$ (120.7°); $A_{HCC} = 113.6^\circ$ (116.9°). Остальные валентные углы этиленового остова



падают в диапазон 121.2–121.9°. Для карбоксильного фрагмента: $R_{OH} = 0.97 \text{ \AA}$; $R_{C=O} = 1.21 \text{ \AA}$; $R_{CO} = 1.36 \text{ \AA}$; $A_{COH} = 106.7^\circ (106.9)$; $A_{OCO} = 122.4^\circ (122.6)$; $A_{CCO} = 113.5^\circ (111.2)$, в скобках приведены данные для цис-изомера. При образовании димера изменяются геометрические параметры карбоксильных групп. Длина связи $R_{C=O}$ и R_{OH} увеличивается $\sim 0.03 \text{ \AA}$. На столько же уменьшается длина связи R_{CO} . Как мы видим, на величины $\sim 2^\circ$ и 4° увеличивается значение углов A_{COH} и A_{OCO} соответственно.

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

где v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^a – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и кватерные силовые постоянные (параметры

Длина водородной связи попадает в интервал 1.67–1.68 Å. Выбор базиса сказывается на третьем знаке мантиссы для значений длин связей и втором для валентных углов. Иными словами, оценка геометрии акриловой кислоты может быть осуществлена в любом базисе метода функционала плотности DFT/B/3LYP, что совпадает с выводами работ [3–9].

Модельное квантовое уравнение для колебательной подсистемы молекулы во втором порядке теории возмущения имеет вид [13]:

разложения адиабатического потенциала молекулы).

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

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

Второе слагаемое выражения (2) позволяет оценить ангармоническое смещение фундаментальных частот колебаний при отсутствии ангармонических резонансов. Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармо-

ническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = 1/2\chi_{sr}$.

Выражения для ангармонических постоянных χ_{sr} для модельного гамильтониана (1), полученные путем контактного преобразования [14], имеют вид [13]:

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

Резонансные знаменатели для ангармонических постоянных в выражении (3) ограничивают область их применения. По умолчанию в технологии «Gaussian-03» значение энергетической щели между резонирующими

колебательными состояниями должно превышать 10 см^{-1} . В противном случае, схема (3) в алгоритме, заложенном в технологии «Gaussian-03», заменится на схему учета резонансов Ферми [15]:

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

Подробно данный вопрос обсуждался в публикациях [16,17], где предложена методика учета ангармонических резонансов в кислородосодержащих соединениях при использовании технологии «Gaussian-03».

Если пользоваться обычной схемой теории возмущения, то величину ангармонического сдвига фундаментальных полос в первом порядке теории возмущения будут задавать кватерные силовые постоянные. Кубические силовые постоянные будут определять ангармонические поправки следующих порядков, а также рас-

хождение резонирующих колебательных состояний (4).

Результаты модельных расчетов колебательных состояний мономеров и димеров акриловой кислоты в ангармоническом приближении теории молекул приведены в табл. 1, 2. Мономеры обладают симметрией C_s , димеры – C_{2h} . Для димеров имеет место правило альтернативного запрета. Симметричные колебания проявляются в спектрах КР, антисимметричные в спектрах ИК. В табл. 2 по этой причине выделен один столбец под расчетные значения интенсивностей.



Таблица 1

Интерпретация колебательных состояний мономеров акриловой кислоты

Форма колеб.	$\nu_{\text{эксп}} [11]$	Транс-изомер					Цис-изомер				
		ν_{Γ}	ν_{M}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{Γ}	ν_{M}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Тип симметрии A'											
ν_{OH}	3552с	3744	3557	3528	47	100	3735	3549	3519	45	115
ρ		3242	3094	3096	6.2	52	3241	3093	3098	5.1	51
ρ		3194	3049	3052	3.2	91	3191	3047	3055	4.3	93
ρ		3151	3009	3003	7.2	80	3149	3007	3001	6.3	68
$\nu_{\text{C=O}}$	1752ос	1814	1752	1781	337	48	1814	1752	1782	255	9.3
$\nu_{\text{C=C}}$	1625сл	1691	1636	1663	13	19	1701	1645	1677	32	41
α, β	1411с	1455	1410	1427	25	18	1452	1408	1418	76	11
$\nu_{\text{COH}}, \nu_{\text{CO}}$	1334сл	1373	1332	1324	35	1.3	1372	1331	1366	10	5.4
β		1319	1279	1291	1.9	12	1304	1265	1261	2.2	9.4
$\nu_{\text{COH}}, \nu_{\text{CO}}$	1191ср	1224	1188	1172	199	13	1173	1139	1137	367	3.0
β	1021ср	1041	1012	1026	90	2.1	1084	1054	1067	24	4.1
ν_{CC}	828сл	836	815	820	7.5	5.3	842	820	825	11	7.0
$\gamma_{\text{OCO}}, \nu_{\text{CC}}$	584сл	590	576	580	44	1.0	627	612	627	21	2.3
$\nu_{\text{CC=O}}$	525сл	534	522	526	7.3	3.1	495	484	488	22	1.4
ν_{CCC}		283	277	286	0.8	1.5	275	269	277	1.9	1.7
Тип симметрии A''											
$\chi_{\text{C=C}}$	989	1033	1005	1008	24	0.1	1026	998	1002	32	0.1
ρ_{CH_2}	974ср	994	968	982	36	0.7	1000	973	985	20	0.7
$\rho_{\text{C=O}}, \rho_{\text{OH}}$	818ср	839	817	824	47	3.5	833	812	820	52	3.1
ρ_{OH}		626	611	584	103	10	676	659	633	95	11
$\rho_{\text{C=O}}$	480сл	485	474	474	13	3.1	489	477	475	22	2.3
χ_{CC}	95	113	111	119	0.1	5.1	127	125	122	1.4	5.1

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК в Км/Моль , в спектрах КР в $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$ Качественная оценка интенсивности полос в ИК спектрах: с – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая.

Квантовые расчеты подтверждают предложенную в работе [11] интерпретацию вращательных изомеров акриловой кислоты. Для идентификации изомеров можно использовать интенсивные в ИК спектре полосы в диапазоне $1140\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, интерпретированные как колебания карбоксильного фрагмента, а также полосы, интерпретированные как деформационное колебание угла OSO карбоксильного фрагмента (γ_{OSO}).

Влиянием ангармонических резонансов можно пренебречь. Учет ангармонического смещения полос в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка хорошо согласуется с результатами процедуры масштабирования частот нормальных колебаний, предложенной в [9]. Ангармонизму в большей степени подвержено валентное колебание связи OH . Об этом свидетельствуют приведенные в табл. 3 значения кубических и квартичных силовых постоянных соответствующего нормального колебания. Выбор атомного базиса для предсказательной оценки параметров адиабати-

ческого потенциала не имеет принципиального значения. Этот факт наглядно проиллюстрирован данными, приведенными в табл. 3.

Образование димеров акриловой кислоты приводит к существенному смещению полос, интерпретированных как валентные колебания связей OH (ν_{OH}), в длинноволновую часть спектра. Согласно квантовым расчетам, гармоническое приближение для указанных полос указывает на интервал $3090\text{--}3280\text{ см}^{-1}$. В этот интервал попадают и валентные колебания связей OH этиленового остова. Учет ангармонизма колебаний указывает на диапазон $2710\text{--}2900\text{ см}^{-1}$. Такое расхождение расчетных значений, приведенных в табл. 2 для указанных колебаний, связано с модельными расчетами в разных атомных базисах. Общим является тот факт, что частоты валентных колебаний связей OH в димерах акриловой кислоты более чем 150 см^{-1} ниже частот валентных колебаний связей CH . На порядок возрастает интенсивность полос по сравнению с мономерами.



Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний димеров акриловой кислоты

Форма колеб.	Транс -изомер						Цис- изомер					
	ν_{Γ}	$\nu_{анг}$	Инт	ν_{Γ}	$\nu_{анг}$	Инт	ν_{Γ}	$\nu_{анг}$	Инт	ν_{Γ}	$\nu_{анг}$	Инт
	Тип симметрии AG											
$\nu_{ОН}$	3078	2723	501	3192	2862	623	3104	2716	570	3198	2776	634
$\nu_{C=O}$	1721	1669	221	1744	1679	291	1698	1654	9.6	1733	1680	13
$\nu_{C=C}$	1665	1638	1.7	1688	1641	7.9	1686	1643	155	1714	1670	227
$\beta_{COH, Q_{CO}}$	1478	1451	8.1	1522	1476	16	1475	1432	17	1513	1460	30
β, α	1430	1405	49	1449	1413	56	1431	1396	40	1448	1411	59
$\beta_{COH, Q_{CO}}$	1319	1293	11	1341	1306	25	1329	1301	13	1342	1312	17
β, α	1308	1297	32	1321	1299	65	1261	1237	18	1283	1255	21
α_{OCO}	627	620	2.2	631	624	2.5	647	643	1.8	650	644	2.6
$\beta_{CC=O}$	552	544	4.1	553	545	6.3	522	513	7.3	523	514	10
Тип симметрии AU												
ρ	1026	1014	45	1035	1015	60	1023	1002	43	1031	1006	63
ρ	999	986	69	1007	986	117	1002	984	41	1016	993	113
$\rho_{ОН}$	930	939	153	994	940	270	957	958	152	1006	988	269
$\rho_{C=O}$	824	817	8.1	836	824	21	825	817	25	837	826	32
Тип симметрии BG												
ρ	1026	1012	0.3	1035	1013	1.0	1023	1003	0.2	1031	1006	0.5
ρ	999	986	1.8	1007	986	6.6	1002	984	1.8	1016	993	7.4
$\rho_{ОН}$	879	891	0.3	948	891	0.6	908	913	0.4	964	956	1.1
$\rho_{C=O}$	824	818	4.4	835	825	11	825	818	4.5	833	840	11
Тип симметрии BU												
$\nu_{ОН}$	3185	2871	2746	3273	2943	3408	3204	2874	3091	3274	2899	3897
$\nu_{C=O}$	1750	1738	772	1781	1748	893	1746	1707	529	1780	1742	640
$\nu_{C=C}$	1677	1653	78	1700	1667	148	1684	1645	201	1711	1669	232
$\beta_{ОН, Q_{CO}}$	1471	1437	177	1497	1458	210	1466	1423	197	1491	1448	250
β, α	1422	1394	2.2	1438	1403	22	1421	1385	9.8	1436	1399	81
$\beta_{ОН, Q_{CO}}$	1325	1299	367	1348	1313	460	1331	1303	151	1343	1313	263
β, α	1307	1295	27	1320	1297	108	1270	1247	340	1289	1263	521
β	1063	1056	48	1071	1059	65	1083	1068	14	1091	1075	15
β, Q_{CC}	875	867	17	886	873	22	877	866	19	886	874	24
α_{OCO}	639	635	19	647	641	24	655	658	46	660	658	48
$\beta_{CC=O}$	559	552	57	562	553	70	534	530	22	539	533	26
β_{CCC}	334	335	41	343	337	50	336	339	52	344	342	63

В реальном эксперименте для димеров карбоновых кислот наблюдается широкая и сильная полоса в диапазоне $2600-3200\text{ см}^{-1}$, разделение которой на отдельные контуры зачастую затруднено. Проведенные модельные расчеты дают основание к применению неэмпирических квантовых методов для достоверного решения указанной задачи разделения контуров.

Отметим также, что в ряде базисов квантовые расчеты указывают на наличие резонансов Ферми между фундаментальным состоянием, интерпретированным как колебание связи ОН в димере, и обертоном состоянием, интерпретированном как сумма частот валентного колебания связи C=O и

деформационного колебания β_{COH} карбоксильного фрагмента. Подробно ситуация рассмотрена в [9]. О влиянии базиса неэмпирического расчета на предсказательные оценки параметров адиабатического потенциала и ангармонические постоянные, связанные с нормальным колебанием, отнесенным к связям ОН можно судить по данным, представленным в табл. 3. Качественная оценка сохраняется, количественное расхождение сказывается на ширине интервала предсказательных расчетов, что и иллюстрирует табл. 2.

Димеризация существенно сказывается на частотах неплоских деформационных колебаний связей ОН ($\rho_{ОН}$). В мономере это колебание



Таблица 3

Влияние атомного базиса на ангармонические параметры карбоксильной группы в мономере и димере акриловой кислоты

Параметры	6-31G(d)	6-311G(d)	6-31G(d)	311+G(d,p)
	Транс-димер		Цис-димер	
K_{q_s, q_s, q_s}	2105	2088	2088	2105
K_{p_a, p_a, q_s}	-735	-758	-739	-745
K_{p_s, p_s, q_s}	-799	-821	-799	-805
K_{q_a, q_a, q_s}	1758	1994	1849	1957
K_{q_s, q_s, q_s, q_s}	855	810	886	904
K_{p_a, p_a, q_s, q_s}	-564	-572	-557	-548
K_{p_s, p_s, q_s, q_s}	-616	-625	-603	-593
K_{q_a, q_a, q_s, q_s}	765	820	831	886
K_{p_a, p_a, q_a, q_a}	-487	-561	-509	-525
K_{p_s, p_s, q_a, q_a}	-533	-613	-553	-570
K_{q_a, q_a, q_a, q_a}	663	805	761	845
χ_{ss}	-300	-270	-278	-324
χ_s	-53	-52	-49	-64
χ_{aa}	-183	-221	-192	-246
χ_a	-130	-107	-112	-84
	Транс-изомер		Цис-изомер	
$K_{q, q, q}$	-2567	-2622	-2565	-2564
$K_{p, p, q}$	1790	1819	1547	1649
$K_{q, q, q, q}$	1519	1520	1521	1486
$K_{p, p, q, q}$	-1676	-1700	-1454	-1495
χ_{11}	-184	-196	-184	-180
χ_1	-22	-20	-20	-16

Примечание. q_s , q_a – симметричная и ассиметричная нормальные координаты фундаментальных колебаний, интерпретированных как валентные колебания связей ОН; p_s , p_a – симметричная и ассиметричная нормальные координаты фундаментальных колебаний, интерпретированных как неплоские деформационные колебания связей ОН. Размерность всех величин см^{-1} .

располагается в диапазоне $580\text{--}630\text{ см}^{-1}$. В димере попадает в интервал $870\text{--}980\text{ см}^{-1}$. Этот факт имеет место для димеров класса карбоновых кислот [6–11].

Согласно данным, приведенным в табл. 2, идентифицировать транс-форму димера можно по дублету полос в диапазоне $1640\text{--}1670\text{ см}^{-1}$, интерпретированных как колебания связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$. В спектре КР первая полоса имеет сильную интенсивность, вторая – слабую. Для цис-формы димера ситуация обратная. Идентификация димеров по остальным полосам затруднена ввиду близкого расположения одинаково интерпретированных полос и их слабой интенсивности.

Заключение

Результаты проведенных модельных расчетов геометрической и электронной структуры акриловой кислоты дают основание рекомендовать метод функционала плотности DFT/b3LYP для

построения структурно-динамических моделей соединений класса карбоновых кислот, оценки параметров адиабатического потенциала, интерпретации колебательных спектров, выявления признаков спектральной идентификации соединений.

Список литературы

1. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970. 550 с.
2. Flakus H. T., Tyl A. Polarized IR spectra of hydrogen bond in acetic acid crystals // Chemical Physics. 2007. Vol. 336. P. 36–50.
3. Matanovic L., Doslic N. Theoretical modeling of formic acid dimer infrared spectrum. Shaping the O-H stretch bond // Chemical Physics. 2007. Vol. 338. P. 121–126.
4. Olbert-Majrat A., Ahokas J., Lundell J., Pettersson M. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices // Chemical Physics Letters. 2009. Vol. 468. P. 176–183.



5. Durlak P., Latajka Z. Cal-Parinello molecular dynamics and density functional theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers // Chemical Physics Letters. 2009. Vol. 477. P. 249–264.
6. Гречухина О. Н., Шальнова Т. А., Элькин П. М. Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в соединениях, содержащих карбоксильные фрагменты // Проблемы оптической физики и биофотоники : материалы 12-й междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике. Саратов, 2009. С. 197–201.
7. Элькин Л. М., Лихтер А. М., Гречухина О. Н. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в димерах карбоновых кислот // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2009. № 1 (5). С. 52–58.
8. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Колесникова О. В. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот // Вестн. Сарат. гос. техн. ун-та. 2009. № 1(37). Вып. 1. С. 76–81.
9. Гречухина О. Н. Моделирование молекулярной динамики в димерах карбоновых кислот : дис.... канд. физ.-мат. наук. Астрахань, 2009. 156 с.
10. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburg, 2003. 302 p.
11. Charles S., Cullen F. C., Owen N. L., Williams O. A. Infrared spectrum and rotational isomerism of acrylic acid // J. Mol. Structure. 1987. Vol. 157. P. 17–29.
12. Benmalti M., Chamma D., Blaise P., Heri-Rousseau O. Theoretical interpretation of infrared lineshape of gaseous propynoic and acrylic acid dimers // J. Mol. Structure. 2006. Vol. 785. P. 27–31.
13. Пулин В. Ф., Элькин М. Д., Березин В. И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов, 2002. 564 с.
14. Nielsen H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // Handbook der Physik. 1953. Vol. 37. P. 173–313.
15. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949. 647 с.
16. Эрман Е. А., Элькин П. М., Гречухина О. Н. Информационная технология «Gaussian» и структурно-динамические модели кислородосодержащих соединений // Вестн. Сарат. гос. техн. ун-та. 2009. № 2 (39), вып. 2. С. 108–114.
17. Элькин П. М., Шальнова Т. А., Гречухина О. Н. Моделирование структуры и колебательных спектров кислородосодержащих соединений // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2009. Сер. Физика. Т. 9, вып. 1. С. 24–30.

УДК 539.193/194.535/33/34

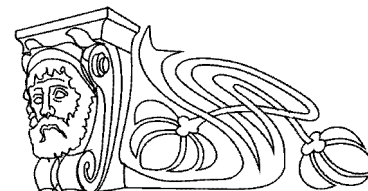
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ИЗОМЕРОВ И КОНФОРМЕРОВ ТРИНИТРОФЕНОЛА

П. М. Элькин¹, И. М. Уманский², Е. А. Джалмухамбетова³, О. М. Алыкова³

¹Энгельсский технологический институт
Саратовского государственного технического университета
E-mail: Pashaelkin@yandex.ru

²Саратовский государственный социально-экономический университет

³Астраханский государственный университет



На основании неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структуры тринитрофенола предложена интерпретация колебательных состояний соединения.

Ключевые слова: тринитрофенол, адиабатический потенциал, колебательные состояния, внутримолекулярное взаимодействие.

Interpretation of Vibrational State for Trinitrophenol Isomers and Conformers

P. M. Elkin, I. M. Umansky,
E. A. Djalmuhambetova, O. M. Alykova

On the base of modeling calculations of geometric and electronic structure for trinitrophenol the interpretation of vibrational spectra are proposed.

Key words: trinitrophenol, adiabatic potential, vibrational state, intermolecular interaction.

Введение

Тринитрофенол (мелинит, пикриновая кислота – $C_6H_3N_3O_7$) – бризантное взрывчатое вещество, близкое по взрывчатым характеристикам к нитротолуолу (рисунок). При этом по умолчанию речь идет о 1,3,5- тринитротолуоле (1,3,5-ТНТ) и тринитрофеноле (1,3,5-ТНФ), хотя возможны и иные изомеры. В отличие от ТНТ, изомеры ТНФ могут иметь конформеры, связанные с двумя положениями фрагмента СОН, разделенными потенциальным барьером. Для фенила и ряда гидроксифенилов исследования, связанные с оптимизацией модельных конформеров и оценкой параметров адиабатического потенциала, представлены, например, в публикации [1].