

Химические науки

УДК 543.421/.424

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ НИТРО- И КАРБОНЕНАСЫЩЕННЫХ СИСТЕМ⁵⁴

А. С. Люткин, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова (Ярославль, Россия), E-mail: andrewstudent@rambler.ru

Т.Н. Орлова, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова (Ярославль, Россия).

Т.И. Буракова, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова (Ярославль, Россия).

Аннотация. Статья посвящена квантово-химическому моделированию инфракрасных колебательных спектров разнообразных нитро- и карбоненасыщенных соединений, а также сопоставлению теоретических спектров с практическими.

Ключевые слова. Инфракрасный анализ, ИК-спектры, квантово-химическое моделирование.

MODELING OF IR-SPECTRA OF NITRO- AND CARBOUNSATURATED SYSTEMS

Abstract. The article is devoted to quantum-chemical modelling of infrared vibrational spectra of various nitro- or carbon unsaturated compounds, as well as a comparison of theoretical spectra with practical ones.

Keywords: Infrared analysis, IR spectra, quantum-chemical modelling..

Современная наука обладает достаточно мощными инструментами проведения исследования физико-химических процессов – методами компьютерной химии. Они позволяют оценивать направление протекания химических реакции, рассчитывать распределение зарядов в молекулах, определять равновесную геометрию сложных молекул и молекулярных комплексов, вычислять энергию межмолекулярных взаимодействий, а также позволяет предсказывать спектральные свойства веществ. Применение методов компьютерной химии, по сравнению с экспериментальными исследованиями, часто не уступает им в точности. Это дает возможность сократить время, необходимое для оптимального планирования экспериментов, проверки и подтверждения результатов расчетов, а затем и для принятия решений о направлении совершенствования технологии в промышленности.

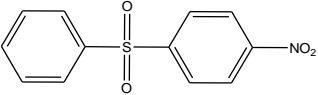
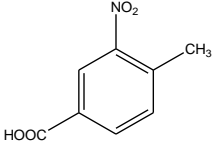
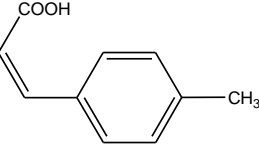
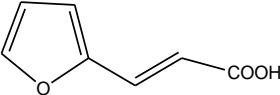
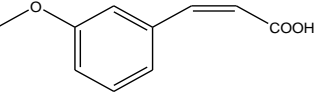
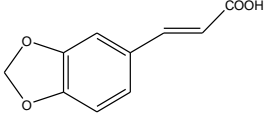
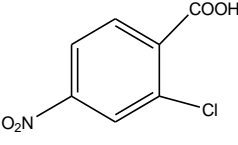
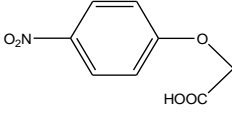
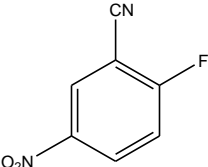
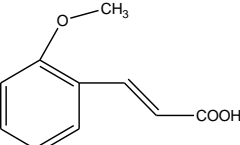
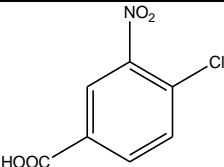
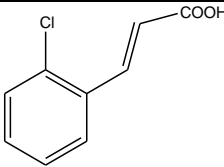
Инфракрасный анализ (ИК-анализ) – это один из наиболее универсальных физико-химических методов идентификации веществ, позволяющий выявлять наличие различных функциональных групп в молекуле и следить за ходом химической реакции. Нами были выбраны вещества, содержащие разнообразные функциональные группы. Исследуемые соединения активно используются в различных производственных сферах, таких как сель-

⁵⁴ Рецензент: В.В. Плахтиский, доктор химических наук, профессор кафедры органической и аналитической химии.

скохозияственная, косметическая, фармацевтическая и многие другие отрасли. (Таблица 1). [1,2]

Изучение спектральных характеристик исследуемых веществ является важной задачей, поэтому целью настоящей работы является построение модельных инфракрасных спектров (ИК-спектров) соединений, представленных в таблице 1, и проведение сравнительного анализа с экспериментальными данными. Важнейшей задачей для колебательных спектров является интерпретация аналитического сигнала, т.е. установление какой фрагмент молекулы участвует в его формировании. Эффективным методом для этого является квантово-химическое моделирование.

Таблица 1. Исследуемые вещества.

№	Название вещества	Формула вещества	№	Название вещества	Формула вещества
1	1-(4-нитрофенилсульфонил)бензол		7	3-нитро-4-метилбензойная кислота	
2	β -толилпропионовая кислота		8	Фурил-3-пропеновая кислота	
3	m-метоксифенилпропеновая кислота		9	1,3-диоксоланфенил-5-пропеновая кислота	
4	2-хлор-4-нитробензойная кислота		10	n-нитрофенилоксоэтановая кислота	
5	2-фтор-5-нитробензонитрил		11	o-метоксифенилпропеновая кислота	
6	3-нитро-4-хлорбензойная кислота		12	o-хлорфенилпропеновая кислота	

С использованием программы PC Gamess [3,4,6] нами были рассчитаны энергетические, электронные и ИК-спектральные характеристики изучаемых объектов. В качестве последних были вычислены колебательные частоты различных функциональных групп, для чего был выполнен расчет гессиана - матрицы вторых производных по энергии системы (параметр $hssend=.t.$ в группе $\$statpt$).

Особенностью программы Facio Ver. 19.1.4 [5], которую мы выбрали в качестве визуализатора ИК-спектров, является то, что она позволяет демонстрировать результаты расчетов, выполненных лишь определенными методами. Вследствие этого мы использовали полуэмпирические методы AM1 и PM3, а также неэмпирические методы RHF с использованием базисных наборов 3-21G, 6-31G(d) и 6-311G(d) и метод DFT с использованием базисного набора 6-31G(d) и различных функционалов плотности: BLYP, B3LYP и B3PW91. Все расчеты проводились в газовой фазе без учета влияния растворителей. Моделирование ИК-спектров проводилось в интервале $4000-0 \text{ см}^{-1}$, но вследствие того, что область $600-0 \text{ см}^{-1}$ не дает характеристических пиков для идентификации функциональных групп, то, соответственно, мы ее не учитывали.

ИК-анализ исследуемых веществ проводили на приборе PerkinElmer Spectrum N65 FT-IR Spectrometr на приставке Universal ATR Sampling Accessory методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Рабочий интервал прибора составляет $4000-600 \text{ см}^{-1}$. В настоящее время метод НПВО является одним из наиболее востребованных и перспективных. Он позволяет в значительной степени снизить время пробоподготовки исследуемых образцов по сравнению с традиционными способами снятия ИК-спектров таких, как анализ на пропускание в вазелиновом масле и в бромиде калия. Для каждого из веществ проводилась полная идентификация полученного спектра, и все пики соотносились с соответствующими функциональными группами. Для полученных в ходе квантово-химических расчетов спектров также была проведена их полная идентификация и сравнение с данными экспериментальных исследований - ИК-спектрами соответствующих соединений. На основе экспериментальных и теоретических спектров нами были рассчитаны корреляции для каждого пика в исследуемом веществе (1) и средняя корреляция для каждого метода расчета (2):

$$\text{————— (1)}$$

,где K - корреляция, ИК (экспер.) – значения экспериментальных частот ИК-спектров, ИК (теор.) – значения рассчитанных частот ИК-спектров.

$$\text{— (2)}$$

,где K - средняя корреляция; N_k - количество числовых значений корреляции.

Результаты эксперимента показали (Таблица 2), что наиболее близкие к экспериментальным данным характеристики были получены методом DFT с использованием функционала плотности B3PW91- расхождение значений отдельных частот для расчетных и экспериментальных данных составило не более 50 см^{-1} . Для других методов расчета расхождения для отдельных пиков составили 100 см^{-1} и более. Это можно объяснить несовершенством базисных наборов. В некоторых случаях следует отметить, что в области $3200-2900 \text{ см}^{-1}$ также происходило смещение пиков на 100 и более см^{-1} . Так это можно объяснить отсутствием водородных связей в модельных соединениях.

Таблица 2. Средние корреляции для исследуемых веществ.

Вещество	Средняя корреляция для соответствующего метода							
	AM1	PM3	HF/ 6-31G (d)	HF/ 6- 311G (d)	HF/ 3-21G	BLYP/ 6-31D	B3LYP/ 6-31D	B3PW91/ 6-31G(d)
1	0,988	0,992	0,989	0,956	0,972	0,984	1,057	0,995
2	1,019	0,988	0,994	0,984	0,991	0,988	1,005	0,993
3	0,981	0,979	0,989	0,987	0,992	0,996	1,007	0,993
4	0,973	0,999	0,986	0,983	0,994	0,945	1,009	0,985
5	1,033	0,985	1,028	0,969	0,980	0,996	0,986	1,003
6	0,978	1,024	0,979	0,986	0,986	0,988	1,010	1,005
7	0,954	0,957	0,985	0,963	0,967	0,949	0,973	0,983
8	0,974	0,980	0,984	0,967	0,992	0,998	0,999	1,002
9	0,978	0,991	0,971	0,994	0,991	0,997	0,997	0,992
10	0,990	0,991	0,986	1,021	0,998	0,984	1,004	0,995
11	0,987	0,988	0,985	0,991	0,992	0,979	0,981	0,990
12	0,974	0,994	1,021	1,027	1,017	1,014	0,994	1,005

Таким образом, можно сделать вывод о применимости метода теории функционала плотности B3PW91/6-31G(d) для изучения спектральных характеристик разнообразных нитро- и карбо ненасыщенных соединений.

Литература:

1. Производные акриловой кислоты: патент 2039044 // Империял Кемикал Индастриз ПЛС (GB)
2. Способ получения производных акриловой кислоты и их стереоизомеров: патент 1819259 // Государственное патентное ведомство СССР (ГосПатент СССР)
3. Granovsky A.A. PC GAMESS version 7.1, <http://classic.chem.msu.su/>
4. David Young, J. Computational Chemistry, 2001, 2.3 p 334
5. Suenaga M., J. Comput. Chem. Jpn., 2008, Vol. 7, No. 1 pp. 33-53
6. Schmidt. M.W., J. Comput. Chem. 1993, 14,; p.1347–1363

References:

1. Proizvodnye akrilovoj kisloty: patent 2039044 // Imperial Kemikal Indastriz PLS (GB)
2. Sposob poluchenija proizvodnyh akrilovoj kisloty i ih stereoisomerov: patent 1819259 // Gosudarstvennoe patentnoe vedomstvo SSSR (GosPatent SSSR)
3. Granovsky A.A. PC GAMESS version 7.1, <http://classic.chem.msu.su/>
4. David Young, J. Computational Chemistry, 2001, 2.3 p 334
5. Suenaga M., J. Comput. Chem. Jpn., 2008, Vol. 7, No. 1 pp. 33-53
6. Schmidt. M.W., J. Comput. Chem. 1993, 14,; p.1347–1363



Сведения об авторе

Андрей Сергеевич **Люткин**, аспирант, Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова (Ярославль, Россия).

Татьяна Николаевна **Орлова**, кандидат химических наук, доцент, Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова (Ярославль, Россия).

Т.И. **Буракова**, студентка 3 курса, Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова (Ярославль, Россия).