

---

---

## ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:

управление и высокие технологии № 1 (9) 2010

---

---

9. Элькин, М. Д. Проявление межмолекулярного взаимодействия в димерах урацила / М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, О. Н. Гречухина // Известия СГТУ. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 24–30.

10. Элькин, П. М. Методы оптической физики в экологическом мониторинге фосфорорганических соединений / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, А. С. Кладиева // Вестник СГТУ. – 2007. – № 2 (25), вып. 2. – С. 176–181.

11. Ernest, H. FT-IR analysis of chemical warfare agents / H. Ernest, Jr. Braue, M. G. Pannella // *Micromol. Chem.* – 1988. – Vol. 94, № 1. – P. 11–16.

12. Frisch, M. J. Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.

13. Nielsen, H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // *Handbook der Physik*. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.

УДК 539.193/.194;535/33.34

### СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЭТИЛСПИНАЗАРИНА И ЭХИНОХРОМА

**М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович,  
Э.К. Костерина, В.И. Березин**

*В рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP дан анализ адиабатического потенциала этилспиназарина и эхинохрома, предложены структурно-динамические модели соединений. Выявлен механизм внутримолекулярного взаимодействия.*

**Ключевые слова:** колебательные спектры, конформация, этилспиназарин, эхинохром, водородная связь.

**Key words:** vibrational spectra, ethylspinasarine, ehinohrome, conformation, internal hydrogen bonding.

Информация о структуре и биологической активности сопутствующих эхинохрому субстанции кардиологического и офтальмологического лекарственного препарата, пигментов является основой стандартизации лекарственного препарата, а также фактором, определяющим его качество.

Один из пигментов – этилспиназарин – в природных источниках зачастую присутствует вместе со спиназарином (2,3,5,8-пентагидрокси-1,4-нафтохинон). Это утверждение авторами работы [6] сделано на основании анализа спектральных данных при исследовании спиртового экстракта морского ежа *Scophechinus mirabilis*. Для этого в ИК-спектрах соединений были использованы четыре полосы в диапазоне 3600–1600 см<sup>-1</sup>, что явно недостаточно для идентификации соединений по их колебательным спектрам. Действительно, в этот частотный диапазон попадают колебания связей СН (этилспиназарин), валентные колебания связей ОН гидроксильной группы, валентные колебания связей С=О, колебания сопряженных шестичленных циклов, а также деформационные и валентные колебания этилового фрагмента. Поэтому для решения задач идентификации соединений, имеющих нафтазаринный, гидроксильный и этиловый молекулярные фрагменты, необходимо осуществить предсказательные модельные расчеты конформационной структуры и колебательных состояний. Достоверность результатов таких расчетов продемонстрирована нами в работах [3, 4] на примере таких полициклов, как нафталин, 1,4-нафтохинон, нафтазарин, спиназарин. Доказательством является хорошее совпадение квантовохимических расчетов колебатель-

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ных состояний и экспериментальных данных по колебательным спектрам. Для таких расчетов лучшими предсказательными свойствами обладает метод функционала плотности DFT/b3LYP/6-311+G(d,p) [7].

Цель данного сообщения – построение структурно-динамических моделей этилспиназарина (2,3,5,8-пентагидрокси-6-этил-1,4-нафтохинон) и эхинохрома (2,3,5,7,8-пентагидрокси-6-этил-1,4-нафтохинон), анализ влияния внутримолекулярного взаимодействия на положение полос в колебательных спектрах, выделение спектральных показателей для идентификации соединений.

**Модельные расчеты структуры и спектра соединений.** Структура исследуемых соединений представлена на рис.

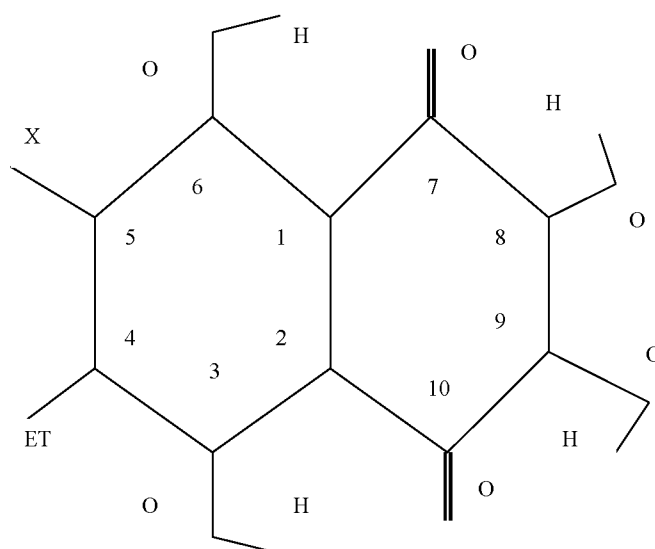


Рис. Структурная формула: этилспиназарин (X = H), эхинохром (X = OH)

Их можно рассматривать как этил- и гидроксизамещенные спиназарина, для которого оптимизированные геометрические параметры сопоставлены в работе [3, 4] с другими соединениями нафтазаринового ряда. Результаты модельных расчетов для углеродного остова соединений, представленные в табл. 1, показывают, что замещение приводит к изменению геометрии шестичленных сопряженных циклов, не выходящему за рамки точности расчетных методов функционала плотности при любом атомном базисе. При этом надо учитывать, что спиназарин обладает симметрией  $C_{2v}$ , этил спиназарин –  $C_s$ , а эхинохром принадлежит группе симметрии  $C_1$ . Это результат замещения атома водорода связи СН в этилспиназарине на гидроксильную группу. Модельные расчеты эхинохрома для конфигурации симметрии  $C_{2v}$  не воспроизводят частоты крутильных колебаний. Три мнимые частоты по абсолютной величине выходят за пределы ошибок численных методов компьютерной технологии Gaussian [7] для низкочастотных колебаний. Однако относительная некопланарность фрагментов колец углеродного остова не превышает  $2^\circ$ . Для гидроксильных групп значения геометрических параметров меняются в диапазонах:  $R_{CO} = 1,34\text{--}1,35 \text{ \AA}$ ;  $R_{OH} = 0,97\text{--}1,0 \text{ \AA}$ ;  $A_{COH} = 104,8\text{--}106,9^\circ$ , для этилового фрагмента:  $R_{CO} = 1,44\text{--}1,45 \text{ \AA}$ ,  $R_{CC} = 1,51\text{--}1,52 \text{ \AA}$ ,  $R_{CH} = 1,09\text{--}1,1 \text{ \AA}$ ,  $A_{COC} = 119,4\text{--}120^\circ$ . Валентные углы этого фрагмента отличаются от тетраэдрических не более чем  $3^\circ$ . Такие изменения дают основание предполагать, что в колебательных спектрах будет проявляться характеристичность колебаний этого фрагмента по частоте.

Результаты численного эксперимента, положенные в основу интерпретации колебательных состояний эхинохрома, приведены в табл. 1–4. Поскольку экспериментальные дан-

ные из работы [6] носят качественный характер, то указанная интерпретация была осуществлена путем сопоставления расчетных данных по колебательным состояниям спиназарина, этилспиназарина, эхинохрома. Структурно-динамическая модель спиназарина предложена в публикации [4]. Достоверность предложенной интерпретации колебательного спектра аргументировалась тем, что неэмпирические квантовые расчеты адиабатического потенциала в рамках метода *DFT/b3LYP* хорошо согласуются с экспериментальными данными по колебательным спектрам родственного по электронной структуре соединения, каковым является нафтазарин [9]. Спиназарин рассматривался как ортозамещенный (атомы водорода на гидроксильные группы) нафтазарин. По той же логике в табл. 1 сопоставлена интерпретация колебательных состояний спиназарина и этилспиназарина (как результат замещения атома водорода на этаноловый фрагмент).

Таблица 1

**Оптимизированные геометрические параметры спиназарина, этилспиназарина и эхинохрома**

Связи	Спиназарин	Этилспиназарин	Эхинохром	Валентные углы	Спиназарин	Этилспиназарин	Эхинохром
R(1,2)	1,43	1,43	1,42	A(2,1,6)	120,1	119,3	119,6
R(1,6)	1,40	1,40	1,39	A(2,1,7)	119,6	120,0	120,5
R(1,7)	1,46	1,44	1,4	A(2,3,4)	119,1	118,9	120,1
R(3,4)	1,42	1,44	1,43	A(3,4,5)	120,8	120,0	119,2
R(4,5)	1,37	1,38	1,38	A(1,7,8)	119,7	119,4	119,3
R(7,8)	1,47	1,47	1,46	A(7,8,9)	120,6	120,9	120,4
R(8,9)	1,36	1,36	1,36	A(2,1,6)	120,1	119,3	119,6

Характер поведения частот фундаментальных колебаний углеродного остова соответствует теории молекулярных колебаний в циклических соединениях [1], а для этанолового фрагмента (табл. 2) сопоставление с экспериментом подтверждает выводы диссертации [8].

Согласно приведенным расчетным данным идентифицирующим признаком является перераспределение интенсивностей полос колебаний гидроксильных групп (дублет в диапазоне 3400–3330  $\text{cm}^{-1}$ ). Налицо и смещение полос  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ .

В диапазоне 1700–1200  $\text{cm}^{-1}$ , куда попадают валентные колебания углеродного остова, валентные колебания связей C=O, деформационные колебания связей гидроксильных фрагментов и связей C-H, такая идентификация затруднена, поскольку энергетическая щель между полосами сравнима с критерием точности расчетов в задачах идентификации соединений [2]. Кроме того, имеет место делокализация колебаний циклического остова и гидроксильных фрагментов, а также валентных колебаний связей C=O. При интерпретации последних, в первую очередь, учитывалась интенсивность полос. В ИК-спектрах многоатомных молекул, содержащих данный фрагмент, соответствующая полоса, как правило, в числе наиболее интенсивных.

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 2

**Интерпретация колебательных состояний этилспиназарина**

Форма колеб.					Форма колеб.				
	$v_T$	$v_M$	ИК	КР		$v_T$	$v_M$	ИК	КР
Колебания типа симметрии A'					$\gamma$	579	565	1,59	18,9
qoh	3662	3482	108	136	$\gamma$	546	533	0,82	18,7
qoh	3638	3460	148	140	$\gamma$	485	474	1,44	12,5
qoh	3347	3190	87,2	64,3	$\gamma$	458	447	26,3	5,33
qoh	3332	3177	128	163	$\beta_{C=O}$	435	425	35,5	4,00
q	3223	3076	1,57	99,0	$\gamma$	405	396	2,72	1,79
$\beta, Q_{CO}$	1228	1193	200	0,02	$\beta_{CO}$	356	348	4,62	5,24
Q, $Q_{C=O}$	1724	1667	122	202	$\beta_{CO}$	338	331	4,88	0,15
Q, $Q_{CO, \beta}$	1663	1609	69,9	128	$\beta_{CO}$	297	291	22,7	0,03
$Q_{C=O, \beta}$	1623	1571	288	60,8	$\gamma$	270	265	0,11	8,88
Q, $Q_{C=O}$	1618	1566	413	16,5	$\gamma$	238	233	7,90	1,73
Q, $\beta_{OH}$	1608	1556	93,6	187	Колебания типа симметрии A''				
$\beta, \beta_{OH}$	1479	1433	125	265	$\rho_{CH}$	858	835	10,8	0,24
$\beta, \beta_{OH}$	1448	1404	106	55,1	$\rho_{OH}$	796	776	150	0,53
$\beta_e, \beta_{OH}$	1444	1400	122	120	$\rho_{OH}$	780	761	61,8	1,17
$\beta_{OH, \beta_e}$	1429	1386	44,6	43,2	$\rho_{C=O, \chi}$	748	729	0,38	0,15
$\beta_e, \beta_{OH}$	1424	1380	60,8	44,0	$\rho_{C=O, \chi}$	708	691	4,73	0,37
$\beta_{OH}$	1395	1352	426	32,8	$\rho_{C=O, \chi}$	641	625	8,59	1,05
$\beta_{OH, \beta}$	1356	1315	128	154	$\rho_{OH}$	602	587	56,2	0,86
$\beta_{OH, \beta}$	1337	1297	373	12,4	$\rho_{OH, \rho_{CO}}$	585	571	101	0,91
$\beta_{OH, \beta_{CO}}$	1325	1286	215	9,18	$\rho_{OH, \rho_{CO}}$	562	549	0,33	0,99
$Q_{CO, \beta_{OH}}$	1322	1283	830	18,0	$\rho_{OH, \rho_{CO}}$	556	543	31,1	2,17
$\beta_{OH}$	1261	1224	765	124	$\rho_{CO, \rho_{CO}}$	472	461	0,18	0,74
$\beta, \beta_{OH}$	1217	1181	54,3	13,1	$\rho_{CO}$	327	320	0,00	0,06
$\beta_{C=O}$	1129	1097	30,8	10,1	$\rho_{CC}$	284	278	0,21	0,01
$\beta_{OH}$	1070	1040	34,9	19,2	x	164	161	1,73	0,00
Q, $\gamma, q_{CO}$	998	971	64,9	7,64	x	149	146	0,01	0,18
$\beta_{C=O}$	869	846	0,96	11,0	x	122	120	0,01	0,08
$\beta_{C=O}$	823	802	28,2	5,96	xx, x	89	87	0,40	0,29
$\gamma, \beta_{CO}$	709	691	13,7	2,06	x	85	83	0,03	0,54
$\gamma$	644	628	15,6	14,3	xx	39	38	0,44	0,84

Таблица 3

**Интерпретация колебаний этилового фрагмента в этилспиназарине и эхинохроме**

Тип Сим	Форма Колеб.	Этанол вэкс. [12]	Этилспиназарин				Эхинохром			
			$v_T$	$v_M$	ИК	КР	$v_T$	$v_M$	ИК	КР
A''	$q_{CH}$	2975	3120	2980	21,7	46,4	3118	2978	25,8	33,9
A'	$q_{CH}$	2950	3110	2971	18,2	103	3104	2966	23,9	96,8
A''	$q_{CH}$	2920	3054	2919	19,2	56,3	3085	2947	6,04	53,9
A'	$q_{CH}$		3042	2908	17,9	215	3038	2904	21,1	218
A'	$q_{CH}$	2880	3013	2880	22,3	119	3025	2892	31,0	75,5
A'	$\beta_{CH}$	1480	1524	1476	94,6	44,5	1523	1475	0,97	10,6
A'	$\beta_{CH}$	1474	1511	1464	227	33,2	1507	1460	231	56,8
A'	$\beta_{CH}$	1450	1501	1454	14,9	14,1	1488	1441	169	400
A''	$\beta_{CH}$	1422	1485	1439	8,44	11,3	1482	1436	2,92	9,35
A'	$\beta_{CH}$	1381	1404	1361	64,2	40,5	1426	1382	9,28	54,9
A''	$\beta_{CH}$	1273	1307	1268	1,16	8,45	1302	1263	46,2	23,3
A''	$\beta_{CH}$	1149	1176	1143	4,11	0,99	1172	1139	14,9	11,7

## ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:

управление и высокие технологии № 1 (9) 2010

A'	$\beta_{CH}$	1099	1139	1107	3,71	27,7	1131	1099	13,8	18,3
A'	$Q_{CC}, Q_{CO}$	1050	1033	1005	85,8	6,90	1026	998	104	8,84
A'	$\beta_{CH}, Q_{CO}$	880	917	893	38,5	4,71	891	868	58,6	13,6
A''	$\beta_{CH}, \rho_{CH}$	802	831	809	6,99	0,90	824	803	2,48	1,16
A'	$\beta_{OCC}, \gamma$	—	336	328	1,73	2,51	317	310	5,20	5,40
A''	xx,x	—	259	253	0,73	0,32	266	261	1,44	3,08
A''	x	—	246	241	0,01	0,18	241	236	1,73	1,67
A'	$\beta_{CO}, \beta_{CO}$	—	112	110	0,54	0,61	192	188	3,08	2,24
A''	xx <sub>OCC</sub> ,x	—	110	108	1,07	0,02	42	41	0,19	0,78

Отметим, что частоты валентных колебаний связи C=O заметно снижено по сравнению с таковыми в циклических соединениях [5].

Интерпретация колебательных состояний эхинохрома представлена в табл. 4.

Таблица 4

Интерпретация колебательных состояний эхинохрома

Форма колеб	$\nu_r$	$\nu_m$	ИК	КР	Форма колеб	$\nu_r$	$\nu_m$	ИК	КР
q <sub>OH</sub>	3750	3562	141	90,2	$\beta_{C=O}, \beta_{CO}$	845	824	46,2	0,06
q <sub>oh</sub>	3670	3489	106	145	$\beta_e$	824	803	2,48	1,16
q <sub>oh</sub>	3641	3462	139	129	$\rho_{CO}, \beta_{CO}$	800	780	15,3	9,06
q <sub>oh</sub>	3371	3214	108	125	$\rho_{OH}$	785	765	190	0,02
q <sub>oh</sub>	3314	3160	145	141	$\rho_{OH}$	780	760	1,93	1,81
q	3118	2978	25,8	33	$\rho_{OH}, \gamma$	756	737	18,2	1,28
q	3104	2966	23,9	96,8	$\rho_{C=O}$	741	722	3,11	1,50
q	3085	2947	6,04	53,9	$\rho_{CO}$	704	687	3,36	9,48
q	3038	2904	21,1	218	$\rho_{CO}$	676	660	2,37	0,92
q	3025	2892	31,0	75,5	$\rho_{CO}, \rho_{C=O}$	619	605	7,23	2,63
Q, $\beta_{OH}$	1724	1667	127	173	$\rho_{OH}, x$	594	579	6,76	11,4
Q <sub>C=O</sub> , Q	1663	1609	55,1	117	$\rho_{CO}, \rho_{OH}, x$	589	575	109	2,40
Q, $\beta_{OH}$	1630	1578	226	120	$\gamma, \beta_{CO}$	563	550	2,87	1,22
Q <sub>C=O}</sub>	1622	1569	143	97,2	$\rho_{C=O}, \rho_{CO}$	561	548	1,68	6,32
Q	1609	1557	204	187	$\rho_{OH}$	555	542	68,1	1,90
$\beta_e, \beta_{OH}, Q$	1523	1475	0,97	10,6	$\rho_{OH}$	542	529	1,27	39,4
$\beta_e$	1507	1460	231	56,8	$\rho_{CO}$	505	494	2,31	5,64
$\beta_{OH}, \beta_e$	1503	1456	2,89	9,45	$\rho_{OH}$	484	473	114	1,51
$\beta_e$	1488	1441	169	400	$\gamma$	468	458	22,1	11,6
$\beta_e$	1482	1436	2,92	9,35	$\rho_{OH}$	447	437	6,37	4,51
$\beta_e, \gamma, \beta_{OH}$	1466	1421	305	28,0	$\beta_{C=O}$	434	424	36,1	3,45
$\beta_e, \beta_{OH}$	1432	1388	73,4	66,5	$\beta_{C=O}, \gamma$	389	381	1,45	3,19
$\beta_e$	1426	1382	9,28	54,9	$\rho_{CC}, \rho_{CO}$	382	373	3,32	3,28
$\beta_e, \beta_{OH}$	1421	1377	24,6	57,4	$\beta_{CO}$	355	347	9,77	0,30
$\beta_e, \beta_{OH}$	1405	1362	0,52	5,83	$\beta_{CO}$	346	339	0,08	2,51
$\beta_{OH}$	1387	1345	496	3,82	$\gamma, \beta_{OCC}$	317	310	5,20	5,40
$\beta_{OH}$	1378	1337	209	20,5	$\rho_{CO}$	312	306	3,27	0,88
$\beta_{OH}$	1347	1307	345	63,5	$\rho_{CO}$	298	291	5,35	0,85
q <sub>CO}, <math>\gamma</math></sub>	1331	1291	410	24,7	$\beta_{CO}$	293	287	14,2	0,30
$\beta_{OH}$	1325	1285	620	21,6	$\rho_{CC}, x$	280	274	0,40	0,22
$\beta_e$	1302	1263	46,2	23,3	$\beta_{OCC}$	266	261	1,44	3,08
$\beta_{OH}$	1292	1254	718	38,7	xx	241	236	1,73	1,67
$\beta_{OH}, Q$	1260	1223	426	107	xx, $\beta_{OCC}$	221	216	8,1	2,20
Q <sub>CO}</sub>	1203	1168	7,04	16,6	x, $\beta_{OCC}$	192	188	3,08	2,24

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Qco	1192	1157	44,6	18,7	ρсс,х	160	157	0,44	0,08
βe	1172	1139	14,9	11,7	х	150	147	0,36	0,41
βe	1131	1099	13,8	18,3	х	126	123	0,03	0,14
Qco	1092	1061	8,58	39,5	х	104	102	0,16	0,25
γ,βoh	1056	1027	34,1	16,8	х	78	76	0,29	0,81
Qcc, Qco	1026	998	104	8,84	xx, х	59	57	1,06	1,29
qco	1005	977	143	0,16	xx	42	41	0,19	0,78
Qco	891	868	58,6	13,6	xx	30	30	3,28	2,62

*Примечание.* Частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в ИК-спектрах в Км/Моль, в КР-спектрах –  $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$  Обозначения колебаний соответствует принятому в работах [2, 4].

Основной идентификационный признак связан с наличием дополнительной гидроксильной группы, которая заместила атом водорода в этилспиназарине. Частота валентного колебания этого фрагмента существенно ( $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ ) выше аналогичных колебаний гидроксильных групп этилспиназарина и эхинохрома, не участвующих во внутримолекулярном взаимодействии. Полоса интенсивна в обоих спектрах. Использование остальных полос в задачах идентификации соединений затруднено по причинам, указанным выше для этилспиназарина.

Сопоставление отнесений колебаний этанольного фрагмента в этилспиназарине и эхинохроме указывает на характеричность колебаний по частоте для деформационных колебаний связей СН. Судить о характеричности интенсивностей не представляется возможным ввиду делокализации форм колебаний состояний в частотном диапазоне  $1500\text{--}1380 \text{ см}^{-1}$ .

На основании проведенных модельных расчетов геометрической и электронной структуры соединений нафтазаринового ряда, анализа характера поведения полос в колебательных спектрах сделан вывод о достоверности предсказательных расчетов конформационных свойств и колебательных состояний этилспиназарина и эхинохрома. Выделены спектральные идентификационные признаки, по которым можно осуществлять стандартизацию лекарственных препаратов, содержащих указанные соединения.

### Библиографический список

1. *Березин, В. И.* Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. И. Березин. – Саратов, 1983. – 336 с.
2. *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.
3. *Элькин, М. Д.* Компьютерное моделирование геометрической структуры и колебательных состояний полифенилов / М. Д. Элькин, Е. Ю. Степанович, Е. А. Джалмухамбетова // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 4 (8). – С. 36–43.
4. *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). – С. 48–54.
5. *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
6. *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.).
7. *Frisch, M. J.* Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh: Gaussian Inc., 2003.
8. *Mikawa, Y.* Polarized infrared spectra of crystals of ethyl alcohol / Y. Mikawa, J. W. Brasch, R. J. Jakobsen // Spectrochimica Acta. – 1971. – Vol. 27A. – P. 529–539.

---

---

## ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ: управление и высокие технологии № 1 (9) 2010

---

---

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

УДК 539.194: 541.183.12

### МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ЗОМАНА

**М.Д. Элькин, С.И. Татаринов, А.С. Кладиева**

*На основании модельных неэмпирических расчетов параметров адиабатического потенциала зомана показана возможность предсказательных расчетов ИК- и КР-спектров высокотоксичных фосфорорганических соединений.*

**Ключевые слова:** колебательные спектры, зоман, конформеры зомана, DFT-методы, адиабатический потенциал, ангармоничность.

**Key words:** vibrational spectra, soman, conformation, DFT-methods, adiabatic potential, anharmonicity.

Использование оптического эксперимента, в первую очередь колебательных спектров молекул в различных фазовых агрегатных состояниях, для изучения свойств высокотоксичных фосфорорганических соединений продиктовано предсказательными возможностями теоретических методов колебательной спектроскопии.

На этом пути четко прослеживаются два подхода. Первый из них, заявленный в работе [6], опирается на известный фрагментарный метод анализа колебательных состояний сложных молекулярных соединений [4]. Метод использует библиотеку изученных молекулярных фрагментов, для которых имеется полный набор экспериментальных данных в ИК- и КР-спектрах, подтвержденных теоретической интерпретацией фундаментальных колебаний. До недавнего времени он был доминирующим в арсенале теоретических методов ИК-спектроскопии при осуществлении предсказательных расчетов сложных молекулярных систем. На то были веские причины, главная из которых – недостаточная точность имеющихся квантовых методов расчета электронной структуры молекулярных соединений для оценки гармонических силовых постоянных.

Отметим, что в периодической литературе по физике молекул информация, связанная с интерпретацией экспериментальных данных в колебательных спектрах на основании теоретических расчетов фундаментальных колебаний, нередко оказывалась противоречивой. Особенно это касается расчетов в рамках классического метода решения прямых и обратных задач теории молекулярных колебаний [8]. Причины такой ситуации подробно описаны в диссертации [1].

Достоверность базы данных молекулярных параметров фрагментарного метода [4] нуждается в дополнительном подтверждении. Таковым на сегодняшний день следует считать неэмпирические квантовые методы, в том числе и DFT-методы [14]. Отдельные результаты таких исследований представлены, к примеру, в монографии [7].

Тонким местом фрагментарного подхода [4] считается методика сшивки фрагментов, а также база данных метода для циклических фрагментов. В последнем случае возникает проблема зависимых координат. Нельзя списывать со счетов и определенный произвол при формировании базы данных фрагментарного подхода для силовых постоянных и электрооптических параметров изученных молекулярных фрагментов. Кроме того, подход редко ис-