
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 539.193/.194;535/33.34

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИМЕРАХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

*О.Н. Гречухина, Е.А. Джалмухамбетова,
А.М. Лихтер, П.М. Элькин*

В приближении функционала плотности DFT/B3LYP проведен теоретический анализ колебательных спектров бензойной кислоты в ангармоническом приближении. Оценено влияние межмолекулярного взаимодействия в димерах соединения.

Ключевые слова: колебательные спектры, бензойная кислота, резонансные эффекты, ангармонизм колебаний, водородная связь.

Key words: vibrational spectra, benzoic acid, isatin, dimer, anharmonicity, hydrogen bonding.

Построению структурно-динамических моделей карбоновых кислот уделено достаточно внимания в научной литературе. Достаточно сослаться на монографии [1, 7]. Однако надежность оценки гармонического силового поля даже для таких простейших из них, как муравьиная и уксусная кислоты [7], не раз подвергалась сомнению, поскольку осуществлялась в рамках метода решения обратных механических задач, неоднозначность в решении которых зависит как от выбора исходного гармонического поля, так и от метода решения обратных задач [2, 6].

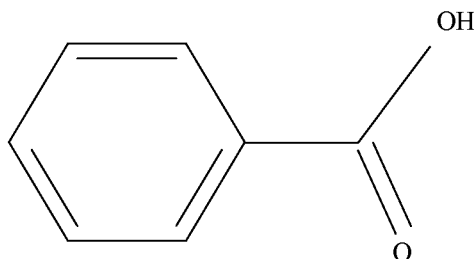


Рис. 1. Структурная формула бензойной кислоты

Соединения, содержащие карбоксильный (X-COOH) фрагмент, за счет водородных связей легко образуют димеры и в реальных условиях находятся в конденсированном состоянии. Проявление межмолекулярного взаимодействия ярко проявляется в колебательных спектрах этого класса соединений и зависит от электронного строения базового фрагмента карбоксильной кислоты (X = H, CH₃, CH₂OH, CH₂COOH, C₆H₅). Для первых из перечисленных кислот теоретическая интерпретация колебательных состояний мономеров и димеров на основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний представлена в работах [4, 8]. Такие расчеты позволяют выяснить влияние ангармонических резонансных эффектов [3] для построения структурно-динамических моделей сложных молекулярных систем.

Данное исследование касается построения структурно-динамических моделей мономера и димера бензойной кислоты (X = C₆H₅). Для оценки геометрической и электронной структуры соединения использовались модельные неэмпирические расчеты параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний [5] в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP с различными базисными наборами: от 6-31 G(d) до 6-311++ G(d, p) [9].

Анализ колебательных состояний. Полные экспериментальные данные по ИК- и КР-колебательным спектрам бензойной кислоты и ее шести дейтерозамещенным аналогам в кристаллическом состоянии представлены в работе [11]. Предлагаемая в этой работе теоретическая интерпретация спектра фундаментальных колебаний касалась диапазона ниже 1700 см^{-1} и проведена по методике решения обратных задач для мономеров соединения.

Таблица 1

Интерпретация фундаментальных колебаний бензойной кислоты

Форма колебаний	ν_{exp} [10–12]	Минимум				Максимум			
		ν_{h}	ν_{anh}	ИК	КР	ν_{h}	ν_{anh}	ИК	КР
Фенольный фрагмент									
ρ_{CH}	3090	3211	3071	2,21	107	3234	3095	3,75	121
ρ_{CH}	–	3202	3073	4,71	84,9	3228	3097	6,88	112
ρ_{CH}	3068	3187	3045	12,4	131	3210	3097	25,0	156
ρ_{CH}	–	3177	3054	10,7	100	3200	3079	17,96	109
ρ_{CH}	3050	3165	3002	0,38	53,6	3188	3043	0,57	60,2
Q_{CC}, β	1605ср	1642	1602	17,31	62,0	1663	1622	19,3	79,7
Q_{CC}, β	1585ср	1622	1582	4,67	3,87	1642	1604	5,65	5,90
β_{CCN}	1500сл	1523	1493	1,39	0,66	1543	1511	2,38	1,16
β_{CCN}	1455с	1480	1455	14,8	1,33	1498	1472	17,4	1,70
$Q_{\text{C-C}}$	1325с	1363	1326	84,8	8,29	1395	1363	134	14,7
β_{CCN}	–	1350	1319	4,52	0,88	1368	1333	22,2	2,86
β_{CCN}	1291с	1339	1316	1,92	0,15	1353	1329	4,43	0,78
β_{CCN}	1187ср	1189	1166	111	12,0	1202	1179	169	21,7
β_{CCN}	1130ср	1184	1171	0,43	5,33	1195	1182	2,29	8,24
β_{CCN}	1026ср	1090	1064	57,1	0,20	1104	1076	116	0,32
Q_{CC}	–	1045	1029	11,04	7,99	1054	1037	20,2	14,9
Q_{CC}, γ	1000сл	1016	1002	0,33	24,1	1021	1007	0,89	42,4
γ_{CCC}	–	775	766	8,06	12,82	778	769	10,4	16,7
γ_{CCC}	615	629	623	0,12	5,92	634	628	1,17	6,56
γ_{CCC}	384	383	379	4,83	3,76	385	381	5,54	4,03
β_{CCC}	–	214	212	1,33	0,06	217	221	1,53	0,09
ρ_{CH}	1000сл	1000	977	0,03	0,07	1018	1036	0,35	0,46
ρ_{CH}	–	982	972	0,04	0,00	1003	1004	0,12	0,04
ρ_{CH}	935сл	954	939	1,14	0,00	963	951	1,83	2,37
ρ_{CH}	854сл	861	848	0,04	0,01	869	856	0,10	5,36
ρ_{CH}	810ср	817	800	0,02	0,12	830	811	0,35	0,82
ρ_{CC}	703с	727	712	1239	0,08	733	717	150	0,59
χ_{CC}	680ср	698	677	1,25	0,01	707	708	14,9	1,07
χ_{CC}	425сл	432	423	6,58	0,14	437	433	12,1	0,94
χ_{CC}	418	414	401	0,26	0,00	417	410	0,61	0,05
ρ_{CC}	191	158	152	0,44	1,69	160	156	0,98	3,13
Карбоксильный фрагмент									
ρ_{OH}	3570	3699	3496	57,6	137	3772	3577	99,4	160
$Q_{\text{C=O}}$	1760с	1785	1751	295	54,8	1820	1786	403	95,3
β_{COH}	1180сл	1211	1186	64,4	12,9	1224	1197	180	24,7
Q_{CO}	1073ср	1114	1088	40,9	0,98	1129	1106	54,1	1,61
γ_{OCO}	630	635	629	49,1	0,24	643	637	53,0	0,49
ρ_{OH}	570с	576	543	64,0	2,51	620	599	75,8	8,08
β_{COO}	490	496	481	5,72	0,93	498	501	6,51	1,14

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в ИК-спектрах в км/моль , интенсивности в КР-спектрах в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$ Качественная оценка интенсивности полос ИК-спектров по экспериментальным данным: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Оценка влияния различных заместителей на положение полос в колебательных спектрах ряда ортозамещенных бензойной кислоты предпринята в публикации [14]. Эксперимент осуществлен для микрокристаллического порошкового состояния исследуемого образца в диапазоне 1800–100 см⁻¹.

Возможность оценить влияние межмолекулярного взаимодействия в бензойной кислоте при образовании димера на смещение и интенсивность полос в ИК-спектрах предоставляет эксперимент в изолированных матрицах. В работе [13] он представлен спектрограммами в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Полной интерпретации колебательных состояний авторы не приводят.

Оптимизация геометрии мономера бензойной кислоты показывает, что низкочастотное крутильное колебание плоскости карбоксильного фрагмента относительно плоскости фенильного кольца воспроизводится в случае плоской равновесной конфигурации. При этом геометрические параметры фенильного фрагмента при замещении атома водорода в бензоле на карбоксильную группу COOH не претерпевают существенных для колебательной спектроскопии изменений. Длины связей R_{CC} и R_{CH} отличаются от аналогичных значений в бензоле не более, чем на 0,005 Å, углы A_{CCC} и A_{CCH} не более, чем на 0,06°. Влияние базиса расчета укладывается в указанные границы. Для карбоксильной группы: R_{CC} = 1,49 Å; R_{C=O} = 1,21 Å; R_{CO} = 1,36 Å; R_{OH} = 0,97 Å; A_{CC=O} = 125,1°; A_{CCO} = 113,1°; A_{OCO} = 121,8°; A_{COH} = 106,3°. Разброс для последнего угла достигает 0,8°. Для сравнения A_{OCO} в мономере муравьиной и уксусной кислотах, по данным микроволновой спектроскопии [7] составляет соответственно 124,9° и 121°.

Таблица 2

**Влияние базиса на положение фундаментальных состояний
карбоксильного фрагмента в мономере бензойной кислоты**

Форма колебаний	Минимум				Максимум			
	vh	vanh	ИК	КР	vh	vanh	ИК	КР
6–31 G(p); 6–31 G(d, p); 6–311 G(d); 6–311 G(d, p)								
q _{OH}	3700	3499	57,6	152	3771	3573	87,8	160
Q _{C=O}	1802	1769	295	54,8	1820	1786	334	55,9
ρ _{OH}	597	561	64,0	7,30	620	587	66,1	8,08
6–31+ G(p); 6–31+ G(d, p); 6–311+ G(d); 6–311+ G(d, p)								
q _{OH}	3699	3496	66,2	137	3772	3577	99,4	145
Q _{C=O}	1785	1725	383	91,83	1791	1758	403	95,3
ρ _{OH}	578	564	69,5	2,52	611	599	74,9	2,71
6–31++ G(p); 6–31++ G(d, p); 6–311++ G(d); 6–311++ G(d, p)								
q _{OH}	3699	3496	66,2	137	3772	3577	99,4	145
Q _{C=O}	1785	1751	383	91,5	1791	1758	403	94,8
ρ _{OH}	576	543	70,4	2,51	613	592	75,8	2,71
6–31 G(d); 6–31+ G(d); 6–31++ G(d)								
q _{OH}	3699	3496	71,5	141	3700	3499	85,9	154
Q _{C=O}	1791	1758	298	55,0	1820	1786	386	95,3
ρ _{OH}	611	543	64,0	2,53	614	569	70,4	7,96
6–31 G(d,p); 6–31+ G(d, p); 6–31++ G(d, p)								
q _{OH}	3766	3570	75,6	140	3768	3570	95,6	153
Q _{C=O}	1789	1756	295	54,8	1819	1784	383	95,2
ρ _{OH}	596	545	65,2	2,52	607	561	71,5	8,08
6–311 G(d); 6–311+ G(d); 6–311++ G(d)								
q _{OH}	3738	3527	57,6	145	3742	3528	66,2	160
Q _{C=O}	1786	1753	334	55,9	1804	1771	403	91,9
ρ _{OH}	594	587	66,1	2,71	620	599	75,8	7,73
6–311 G(d, p); 6–311+ G(d, p); 6–311++ G(d, p)								
q _{OH}	3771	3573	87,8	137	3772	3577	99,4	152
Q _{C=O}	1785	1751	326	55,6	1802	1769	395	91,8
ρ _{OH}	576	564	64,2	2,51	597	592	71,3	7,30

Результаты модельных расчетов фундаментальных состояний мономера бензойной кислоты приведены в табл. 1. Весь набор из 39 фундаментальных колебаний разделен на две части. Первая часть интерпретируется как колебания фенильного фрагмента, что полностью согласуется с характером поведения фундаментальных частот колебаний монозамещенных бензола, предложенным в работе [10]. Вторая – карбоксильного фрагмента.

Табл. 2 иллюстрирует влияние базиса неэмпирического расчета. В нее включены лишь те колебания из второй части табл. 1, для которых расчетные значения отличаются на величину более 15 см^{-1} .

Сравнение соответствующих колебаний карбоксильной группы для мономера бензойной, муравьиной и уксусной кислот [7] указывает на заметное различие в положении полос, соответствующих валентному колебанию связи CO (Q_{CO}) и неплоскому деформационному колебанию связи OH (ρ_{OH}). Смещение полос может достигать $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. Остальные колебания карбоксильного фрагмента можно считать характеристическими по частоте, форме колебаний и интенсивности. Именно по ним следует идентифицировать карбоксильную группу.

Полное дейтерозамещение в мономере бензойной кислоты приводит к следующей интерпретации колебаний фрагмента COOD: $Q_{OH} - 2681 \text{ см}^{-1}$ (2620 см^{-1}); $Q_{C=O} - 1798 \text{ см}^{-1}$ (1750 см^{-1}); $Q_{CO} - 1280 \text{ см}^{-1}$ (1275 см^{-1}); $\beta_{COH} - 998 \text{ см}^{-1}$ (980 см^{-1}); $\gamma_{OCO} - 588 \text{ см}^{-1}$ (580 см^{-1}); $\beta_{CCO} - 477 \text{ см}^{-1}$ (460 см^{-1}). В скобках указаны экспериментальные значения фундаментальных колебательных состояний, оцененные по спектрограмме из работы [7].

Результаты модельных расчетов колебательных состояний для карбоксильных фрагментов димера бензойной кислоты представлены в табл. 3. Характер поведения полос, соответствующих валентному колебанию связи OH (q_{OH}) и неплоским деформационным колебаниям этой связи (ρ_{OH}), подтверждают наличие водородных связей в димерах соединения. Смещение полос достигает 500 см^{-1} для валентного колебания связей OH и 450 см^{-1} для неплоских деформационных колебаний. На порядок увеличивается интенсивность линий.

Таблица 3

Влияние базиса на положение фундаментальных состояний карбоксильного фрагмента в димере бензойной кислоты

Тип сим.	Форма колебаний	ν_{exp}^* [10]	Минимум			Максимум		
			ν_h	ν_m	КР/ИК	ν_h	ν_m	КР/ИК
Ag	q_{OH}	2957	2993	2862	1030	3176	3032	1158
Ag	$Q_{C=O}$	1634c	1685	1630	320	1700	1644	355
Ag	β_{COH}	1290c	1304	1266	133	1324	1285	165
Ag	Q_{CO}	1131cp	1151	1118	17,7	1157	1124	22,26
Ag	γ_{OCO}	–	665	649	0,47	669	652	0,84
Ag	β_{CCO}	–	512	500	1,59	513	501	1,68
Au	ρ_{OH}	935c	921	896	187	1036	1008	246
Bg	ρ_{OH}	854cl	861	838	0,01	965	939	0,38
Bu	q_{OH}	3110	3103	2965	4600	3252	3103	6448
Bu	$Q_{C=O}$	1690c	1731	1674	984	1741	1683	1028
Bu	β_{COH}	1291c	1311	1273	417	1331	1292	737
Bu	Q_{CO}	1130cp	1147	1115	12,2	1153	1120	25,0
Bu	γ_{OCO}	664cp	675	658	45,3	679	662	53,1
Bu	β_{CCO}	550c	544	532	79,8	549	536	116

Примечание. *Интерпретация колебаний согласно монографии [7]

Заметному смещению подвергаются интенсивные полосы, интерпретированные как валентные колебания связи C=O ($\sim 70 \text{ см}^{-1}$) и плоские деформационные колебания связей OH (β_{COH}). Существенно увеличивается их интенсивность как в ИК-, так и КР-спектрах. Приведенные полосы идентифицируют димер бензойной кислоты. Характеристики остальных ко-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

лебаний карбоксильных фрагментов также претерпевают изменения при образования димера, но они не столь существенны для задач идентификации.

Отметим, что в димерах бензойной кислоты имеет место правило альтернативного проявления колебаний в ИК- и КР-спектрах. Дублеты колебательных состояний, интерпретированные как колебания бензольного фрагмента, различаются в обоих спектрах на величину, не превышающую 30 см^{-1} . Этот факт дает основание утверждать, что влияние димеризации на колебательные спектры бензойной кислоты имеет локальный характер, а предлагаемую в табл. 1 интерпретацию колебательных состояний мономера бензола, основанную на неэмпирических квантовых расчетах и статистической обработке экспериментальных данных по колебательным спектрам монозамещенных бензола [10], следует считать достоверной. Исключение составляет валентное колебание связи C-C , соединяющей бензольный и карбоксильный фрагмент. Анализ формы колебаний для указанной частоты в мономере бензойной кислоты позволяет интерпретировать ее как деформационное колебание связи OH . В димере бензойной кислоты к колебанию связей C-C отнесен дублет $\sim 1325 \text{ см}^{-1}$.

В димере бензойной кислоты имеют место более 130 резонансов типа Ферми и более 50 резонансов Дарлинг-Деннисона [12]. За исключением резонанса между частотой валентного колебания $\nu_6 = 3088 \text{ см}^{-1}$ связи OH (тип симметрии Ag) и обертонами, составленными из состояний, интерпретированных как колебания $\text{Q}_{\text{C=O}}$ ($\nu_{63} = 1745 \text{ см}^{-1}$), Q_{CC} ($\nu_{65} = 1624 \text{ см}^{-1}$), Q_{β} ($\nu_{68} = 1466 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{69,70} = 1350 \text{ см}^{-1}$) типа симметрии Bu , расхождение резонирующих состояний вписывается в рамки адиабатической теории возмущения второго порядка. Для указанных резонирующих состояний (щель между которыми не превышает 10 см^{-1}) квантовые расчеты разводят к двум колебательным состояниям: 2728 и 3025 см^{-1} . Для этой области спектра экспериментальные данные отсутствуют, поэтому мы ориентировались на отнесения для димера муравьиной кислоты (см. табл. 3).

1. Неэмпирические квантовые DFT методы расчета геометрической и электронной структуры позволяют осуществлять предсказательные расчеты молекулярных параметров димеров карбоновых кислот и интерпретировать спектры указанных соединений в конденсированном состоянии. При проведении предсказательных расчетов спектра фундаментальных колебаний и оценке гармонического силового поля предпочтение следует отдать базисам $6-311 \text{ G(d,p)}$, $6-311+ \text{ G(d, p)}$, $6-311++ \text{ G(d, p)}$.

2. Достоверность интерпретации колебательных состояний требует осуществления численных расчетов в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Особенно это касается соединений, в которых расстояния между колебательными состояниями сравнимы с величинами ангармонического сдвига. Относится к таковым и бензойная кислота, где в гармоническом приближении имеет место отсутствие характеристичности деформационных колебаний по форме.

3. За исключением частоты валентного колебания связи OH карбоксильного фрагмента имеет место зависимость частот колебаний карбоксильной группы (COOH) в низкочастотном диапазоне спектра от основного молекулярного фрагмента ($\text{X} = \text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , CH_2OH). Поэтому схема переноса гармонических параметров адиабатического потенциала карбоксильной группы из одних соединений в более сложные с целью интерпретации колебательного спектра требует дополнительного обоснования. Таковым следует считать неэмпирические квантовые расчеты.

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. *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.
3. *Браун, П. А.* Введение в теорию колебательных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1983. – 223 с.

4. *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.
5. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. И. Симкин, Р. М. Меняев. – Ростов н/Д : Феникс, 1997. – 386 с.
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, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
8. *Элькин, М. Д.* Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, В. Ф. Пулин, О. В. Колесникова // Вестник Саратов. гос. техн. ун-та. – 2009. – № 1 (37). – С. 109–114.
9. *Gaussian 03.* Revision B.3 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburg PA : Gaussian Inc., 2003
10. *Green, J. H. S.* Vibrational spectra of monosubstituted benzenes / J. H. S. Green, D. J. Harrison // Spectrochimica. Acta. – 1970. – Vol. 26A, № 8. – P. 1925–1948.
11. *Kim, Y.* Vibrational spectra, normal vibrations and infrared intensities of six isotopic benzoic acids / Y. Kim, K. Machida // Spectrochimica acta. – 1986. – Vol. 42A, № 8. – P. 881–889.
12. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared. // Handbook der Physik. – 1953. – Vol. 37. – P. 173–313.
13. *Reva, I. D.* An infrared study on matrix-isolated benzoic acid / I. D. Reva, S. G. Stepanian // J. Molecular Structure. – 1995. – Vol. 349. – P. 337–340.
14. *Sanchez, E.* Vibrational spectra of some o-substituted benzoic acid derivatives / E. Sanchez, J. L. Munez, P. Martinez // J. Molecular Structure. – 1986. – Vol. 142. – P. 45–48.

УДК 330.44

СОВРЕМЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ

М.А. Кузнецов, С.С. Пономарев

В статье приводятся способы классификации систем поддержки принятия решений (СППР) по нескольким признакам. Рассматриваются возможные сферы применения СППР и существующие на российском рынке программные продукты. Кратко анализируется их функциональность. Приводятся факторы, позволяющие определить возможность использования СППР.

Ключевые слова: система поддержки принятия решения (СППР).

Key words: decision support system (DSS).

Задача принятия обоснованного решения в настоящее время поддерживается с помощью ряда программных систем. Сложность классификации подобных программных продуктов обусловлена различными подходами при проектировании этих систем. Они объединены по функциональному назначению, но сильно различаются по методологии. Кроме того, данные системы должны тесно интегрироваться с другими подсистемами, такими как сбор и хранение информации, анализ данных, логический вывод по цепочке правил и т.д. Выделить подсистему принятия решений от остальных подсистем в составе комплексного программного продукта бывает достаточно сложно.

Использование систем поддержки принятия решения (СППР) требует учета многих различных факторов: технических, экономических, экологических, социальных, психологиче-