



В качестве способа регенерации нами испытана технология переосаждения насыщенного сорбента, которая заключается в следующем: сорбент, насыщенный шестивалентным хромом, растворяется в разбавленном растворе серной кислоты, затем добавляется раствор сульфата железа (II) для восстановления хрома (VI) и образовавшийся раствор используют для получения нового сорбента путем осаждения щелочью с последующей сушкой. Маточный раствор, оставшийся после осаждения гидроксидов, отправляется на первую стадию очистки гальваностокков. Таким образом, технология использования и регенерации сорбентов становится безотходной. Потеря обменной емкости за счет увеличения в новом сорбенте соединений хрома (III) не наблюдалось (по крайней мере, при проведении трех циклов очистки – переосаждение). К сожалению, сорбент, полученный из гальваношлама, не удается растворить в серной кислоте в течение нескольких суток, что объясняется наличием в его составе ферритов металлов, поэтому данная методика пригодна только для работы с синтезированными оксигидроксидами железа (III).

#### Благодарности

Автор выражает благодарность сотрудникам Государственного научно-исследовательского

института промышленной экологии Нижнего Поволжья за помощь в проведении исследований с соединениями мышьяка и сотрудникам НПФ «Гальтек» за промышленные испытания полученных сорбентов.

#### Список литературы

1. Зеленин В. И., Сагалова М. С., Сухарев С. Б., Денисова Э. И. К вопросу о химизме сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, вып. 1. С. 113–116.
2. Toyohisa F., Gjergj D., Jun S., Atsushi S. Removal of Anionic Metal Ions from Wastewater by Hydroxide-type Adsorbents // The Chinese J. of Process Engineering. 2006. Vol. 6, № 3. June. P. 357–362.
3. Елисеев Д. А. Физико-химические основы процесса разделения «арсенита натрия гидролизного» на базовые компоненты : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2008. 21 с.
4. Никифоров А. Ю., Кадникова Н. В., Ильина Л. А., Никифоров И. А. Применение гидроксида железа (III) в качестве адсорбента для извлечения хрома (VI) из производственных стоков // Коллоидный журн. 2000. Т. 62, № 4. С. 511–514.
5. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. 2-е изд., перераб. и доп. М., 2002. С. 181–185.

УДК 539.193/194:535/33.34

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КОНФОРМЕРОВ И ДИМЕРОВ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Д. Элькин<sup>1</sup>, А. Н. Панкратов<sup>1</sup>, О. М. Алыкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет

E-mail: elkinmd@mail.ru

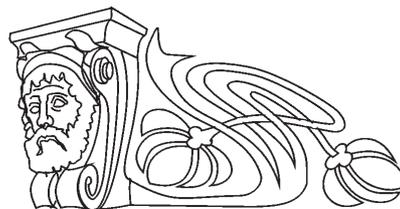
E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

<sup>2</sup>Астраханский государственный университет

E-mail: olga-alykova@mail.ru

На основании квантовохимических расчетов геометрической и электронной структуры молекул, колебательных спектров конформеров и водородносвязанных циклических димеров ацетилсалициловой кислоты предложены структурно-динамические модели названных молекулярных систем.

**Ключевые слова:** ацетилсалициловая кислота, колебательные спектры, адиабатический потенциал, ангармоническое смещение, водородная связь.



## Molecular Structure and Vibrational Spectra Modeling for the Conformers and Dimers of Acetylsalicylic Acid

M. D. Elkin, A. N. Pankratov, O. M. Alykova

On the base of quantum chemical computations of the molecules spatial and electronic structure, as well as of vibrational spectra of the conformers and hydrogen-bonded cyclic dimers of acetyl-



salicylic acid, structural dynamic models for the above molecular systems have been proposed.

**Key words:** acetylsalicylic acid, vibrational spectra, adiabatic potential, anharmonic shift, hydrogen bond.

Ацетилсалициловая кислота (АСК, аспирин) известна в практической медицине как лекар-

ственный препарат широкого спектра действия. Эти свойства можно связать с наличием в молекуле АСК фармакофорного фрагмента, возникающего при замене атома водорода гидроксильной группы салициловой кислоты (2-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СООН) на ацетильную группу СH<sub>3</sub>СО (рисунок).

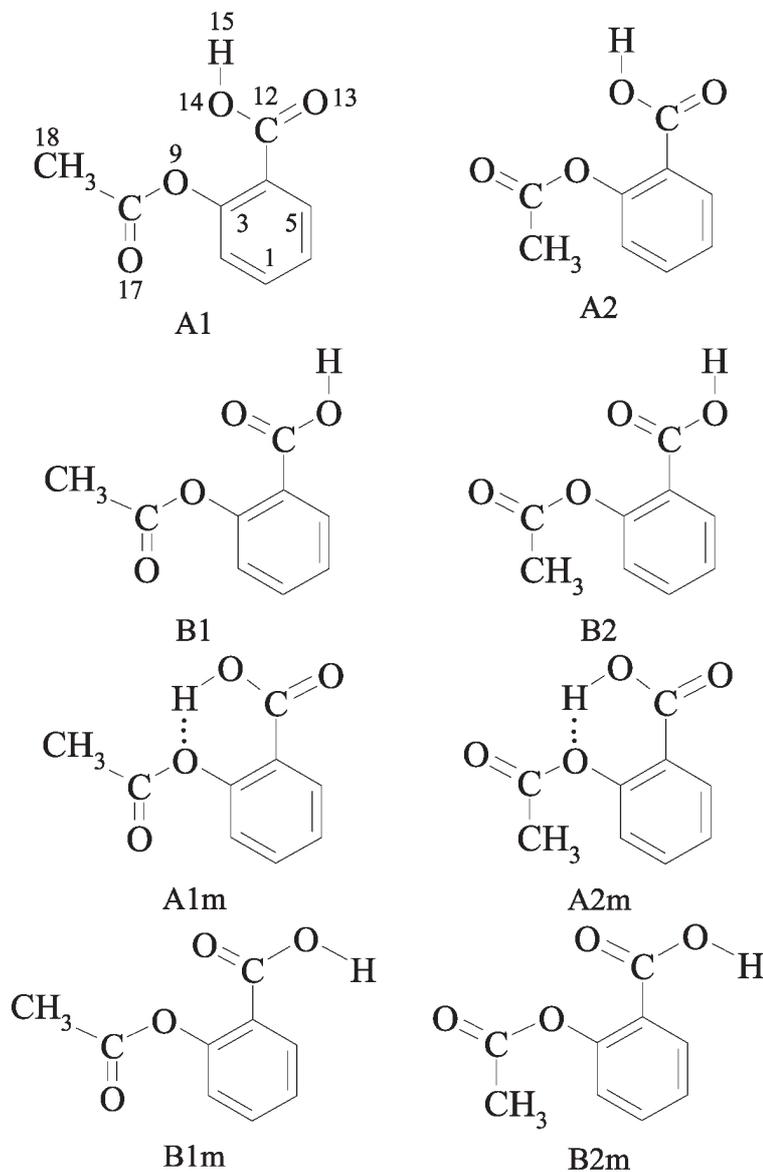


Рис. Конформеры молекулы ацетилсалициловой кислоты

Отметим, что АСК, как и все представители класса карбоновых кислот, в реальных условиях образуют димеры, для которых характерна сложная структура полос в высокочастотном диапазоне колебательного спектра. Интерпретация этих полос является до настоящего времени предметом научных дискуссий. Достаточно сослаться на публикации [1–5]. Не составляет исключения и АСК [6–8].

Принадлежность к *орто*-замещенным бензойным кислотам, для которых возможно проявление внутримолекулярного взаимодействия между карбоксильной группой СООН и заместителем, создает дополнительные трудности в интерпретации высокочастотного диапазона колебательного спектра (>2500 см<sup>-1</sup>). Построение структурно-динамических моделей конформеров таких соединений стало предметом ряда



научных публикаций. Подробности отражены в работах [9–13].

Цель настоящей работы – построение структурно-динамических моделей возможных конформеров и водородносвязанных циклических димеров АСК на основании квантовохимических оценок параметров адиабатического потенциала в рамках метода теории функционала плотности DFT в варианте В3LYP, а также выявление признаков спектроскопической идентификации соединений.

$$2H = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2)/2 + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/4} P_\beta \mu^{1/4} + 1/3 F_{rst} Q^r Q^s Q^t + 1/12 F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u. \quad (2)$$

Выражения для ангармонических констант  $\chi_{sr}$  предложены в публикациях [10, 15].

$$\chi_{ss} = 1/16 F_{ssss} - 5/48 (F_{sss})^2 / v_s + 1/32 (F_{ssr})^2 (\Omega(s;s;-r) - \Omega(s;s;r) - 12\Omega(r;r;r)(1-\delta_{sr})), \quad (3)$$

$$\chi_{sr} = 1/16 F_{ssrr} - 1/8 (F_{ssr})^2 (\Omega(s;s;-r) + \Omega(s;s;r)(1-\delta_{sr})) + 3/8 (F_{srt})^2 (\Omega(s;r;t) - \Omega(s;r;-t) + \Omega(s;-r;t) - \Omega(s;-r;-t))(1-\delta_{sr})(1-\delta_{st})(1-\delta_{rt}) + L(a;sr)^2 / (1/(v_s+v_r) + 1/(v_s-v_r))/2. \quad (4)$$

В соотношениях (1)–(4)  $P_\alpha = L(a;sr)Q^s P_r$ ;  $L(a;sr)$  – постоянные Кориолиса,  $v_s$  – частоты гармонических колебаний ( $\text{см}^{-1}$ );  $Q^s$  – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов;  $F_{srt}$  и  $F_{srtu}$  – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала молекулы),  $\Omega(s;\pm r;\pm t) = (v_s \pm v_r \pm v_t)^{-1}$  – резонансные функции,  $n_s$  – набор квантовых чисел колебательного состояния.

Величина ангармонического сдвига полосы фундаментального колебания определяется величиной ангармонических поправок  $X_{ss} = 2\chi_{ss}$  и  $X_s = \chi_{sr}/2$ .

Оценка параметров адиабатического потенциала осуществлялась на уровне теории В3LYP/6-311G(d,p). Отметим, что использование базисов 6-311G(d) и 6-311+G(d,p) не сказывается на интерпретации фундаментальных состояний мономеров и димеров АСК. Смещение полос для валентных колебаний связей О–Н не превосходит величины  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ , для валентных колебаний связей С=О эта величина составляет  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ , для деформационных колебаний связей СН –  $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ . Порядок вычисленных значений интенсивностей полос сохраняется.

### Результаты и их обсуждение

Согласно результатам оптимизации геометрии возможных конформационных моделей АСК (табл. 1), связанных с различным взаимным расположением карбоксильной и ацетильной групп, для всех восьми планарных (без учета атомов водорода метильной группы) конформеров групп  $G_1$  (A1, B1, A2, B2) и  $G_2$  (A1m, B1m, A2m, B2m)

### Математическая модель расчета колебательных состояний

Для описания колебательных состояний воспользуемся известным соотношением

$$E_v = v_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

как решением модельного уравнения для описания колебаний ядерной подсистемы в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка [14]:

расстояние между атомами кислорода карбоксильной СООН (O13 и O14 на рис. 2) и ацетоксильной ОСОСН<sub>3</sub> (O9) групп превышает 2.5 Å. Между атомами водорода метильной группы и атомами кислорода карбоксильной группы расстояние превышает 3.1 Å. Для конформеров A1m и A2m группы  $G_2$  расстояние между атомом кислорода O9 ацетоксильного фрагмента и атомом водорода карбоксильной группы оценивается величинами 1.82 и 1.87 Å соответственно, что свидетельствует о наличии в каждом из названных ротамеров внутримолекулярной водородной связи. Это подтверждается тем, что расстояния Н···О существенно меньше граничного расстояния между ван-дер-ваальсовым и специфическим взаимодействием Н···О, равного 2.15 Å [16], а также тем, что имеет место сдвиг полосы валентного колебания связи О–Н карбоксильной группы на величину  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область (табл. 2).

Отметим, что крутильные колебания ацетоксильной группы ОСОСН<sub>3</sub> при расчетах во всех базисах воспроизводятся только при принадлежности конформеров к группе  $C_1$ . Попытка оптимизации исходной геометрии в предположении о группе симметрии  $C_s$  для конформеров АСК (плоскость бензольного кольца есть плоскость симметрии молекул) приводит к отрицательным значениям частот, достигающим абсолютной величины  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ . В связи со сказанным мы искусственно понижали симметрию молекул путем поворота ацетоксильного фрагмента на угол  $\sim 3\text{--}5^\circ$  относительно плоскости ароматического кольца.

Расчетные значения длин валентных связей бензольного остова и карбоксильной группы отличаются от аналогичных параметров бензойной



Таблица 1

**Некоторые валентные и двугранные углы (град) в конформерах мономера и в димерах ацетилсалициловой кислоты**

Углы	Мономеры $G_1$				Мономеры $G_2$				Циклические димеры			
	A1	A2	B1	B2	A1	B1	A2	B2	A1-A1	A2-A2	B1-B1	B2-B2
$C_2C_3O_9C_{16}$	107	95	109	97	55	77	88	92	-110	94	-108	97
$C_4C_3O_9C_{16}$	-76	-91	-75	-90	-128	-107	-96	-95	73	-93	75	-89
$C_3O_9C_{16}O_{17}$	-5	-11	180	-179	-4	-177	-13	-176	6	-179	9	179
$C_3C_4C_{12}O_{13}$	176	2	-163	23	169	167	35	44	-174	-159	-1	24
$O_{13}C_{12}O_{14}H_{15}$	-2	1	3	1	179	178	-170	-171	1	2	0	1
$O_9C_{16}O_{17}$	123	118	123	118	123	117	123	117	123	118	123	118
$O_9C_{16}C_{18}$	109	117	110	117	109	117	110	117	109	117	110	117
$O_{17}C_{16}C_{18}$	127	125	127	125	127	126	128	126	127	125	127	126
$C_4C_{12}O_{13}$	123	124	127	126	122	122	125	125	121	121	124	123
$C_4C_{12}O_{14}$	115	114	112	112	118	118	115	115	116	116	114	114
$O_{13}C_{12}O_{14}$	121	122	121	122	121	121	120	120	123	124	123	124
$C_{12}O_{14}H_{15}$	105	107	106	107	110	112	111	111	110	110	110	110

Примечание. Десятые доли градуса не приводятся, так как представлены величины в пределах разброса в разных базисах.

Таблица 2

**Интерпретация колебаний бензольного остова в конформерах мономера и в димерах ацетилсалициловой кислоты**

Форма колебания	$\nu_{\text{эксп}}$ [11]	$\nu_m$	A1		A2		B1		B2		ИК (димеры)			
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	A1-A1	A2-A2	B1-B1	B2-B2
$\varrho, \gamma, \beta$	1583	1566	4.1	8.5	8.7	8.1	26	16	29	14	0.6	4.8	107	92
$\varrho, \beta$	1290	1292	12	11	21	15	9.3	11	7.2	12	115	66	275	182
$\beta$	1159	1149	98	35	24	16	251	31	296	39	267	539	265	112
$\beta, \varrho_{CO}$	1120	1116	91	2.5	71	6.4	55	0.4	209	2.8	24	45	12	151
$\gamma, \beta$	1052	1079	11	1.4	3.2	0.5	109	16	13	30	50	17	136	75
$\varrho, \beta$	1022	1037	27	17	24	25	121	8.9	204	2.4	23	25	14	15
$\chi$	694	709	50	0.6	8.7	8.1	42	0.8	43	0.9	11	9.7	12	76

Примечание. В табл. 2–6 частоты приведены в  $\text{см}^{-1}$ ; в графах «ИК» и «КР» представлены интенсивности полос ИК спектров в  $\text{км/моль}$ , интенсивности линий спектров КР в  $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

кислоты на величину не более  $0.01 \text{ Å}$ . Для валентных углов бензольного остова  $C_6H_4$  различие не превышает  $1.8^\circ$ . Для геометрии ацетоксильного фрагмента результаты оптимизации геометрии приводят к результатам для длины связей (в  $\text{Å}$ ):  $R_{C-O} = 1.38\text{--}1.40$ ,  $R_{C-C} = 1.50\text{--}1.51$ ,  $R_{C=O} = 1.19\text{--}1.20$ . Значения валентных и двугранных углов ацетоксильной и карбоксильной групп приведены в табл. 1. Расхождения для конформеров достигают величины  $\sim 10^\circ$ . Двугранные углы с абсолютной величиной от  $1^\circ$  до  $6^\circ$  и от  $174^\circ$  до  $179^\circ$  с учетом погрешности расчетов отвечают, по-видимому, планарному расположению соответствующих фрагментов.

Образование димеров АСК не приводит к существенному изменению геометрии для бензольного остова и ацетоксильного фрагмента по

сравнению с мономером. Для валентных связей это отличие не превышает  $0.01 \text{ Å}$ , для валентных углов  $-0.2^\circ$ .

В димерах для карбоксильной группы оптимизация геометрии приводит к следующим оценкам: длины связей  $R_{C=O} = 1.23 \text{ Å}$  ( $1.21 \text{ Å}$ ),  $R_{C-O} = 1.32 \text{ Å}$  ( $1.35 \text{ Å}$ ), валентные углы  $A_{O-C=O} = 122.6^\circ$  ( $121.3^\circ$ ),  $A_{C-O-H} = 109.3^\circ$  ( $105.5^\circ$ ). В скобках приведены значения для мономеров. Расхождение для конформеров не превышает  $\Delta R \sim 0.005 \text{ Å}$  и  $\Delta A \sim 0.3^\circ$ . Расчетные значения длины межмолекулярных водородных связей  $R_{O\dots H}$  попадают в интервал  $1.65\text{--}1.70 \text{ Å}$ .

Интерпретация фундаментальных колебаний конформеров АСК представлена в табл. 2–6. В порядке пояснения к табл. 2–6 заметим, что весь набор фундаментальных частот делится на три



Таблица 3

## Интерпретация деформационных колебаний карбоксильной группы в некоторых конформерах и димере ацетилсалициловой кислоты

Конформер	Мономер				Димер					
	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{M}}$	ИК	КР	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{M}}$	ИК	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{M}}$	КР
$\beta_{\text{O-H}}, \nu_{\text{C-O}}, \nu_{\text{C-C}}, \beta$ (1438, 1411, 1370, 1336 $\text{cm}^{-1}$ [12])										
A1	1389	1347	99	6.1	1463	1418	21	1521	1473	18
A2	1394	1352	102	7.6	1462	1417	54	1520	1472	11
B1	1363	1322	66	5.1	1456	1411	89	1492	1446	53
B2	1358	1317	54	4.1	1451	1406	122	1485	1438	48
$\beta, \beta_{\text{O-H}}, \nu_{\text{C-C}}, \nu_{\text{C-O}}$ (1293, 1250, 1220, 1197 $\text{cm}^{-1}$ )										
A1	1207	1172	175	31	1339	1299	886	1335	1295	79
A2	1213	1178	166	38	1335	1295	830	1335	1295	101
B1	1197	1163	153	22	1296	1258	594	1286	1249	77
B2	1197	1163	95	13	1290	1252	523	1281	1243	69
$\gamma_{\text{OCO}}$										
A1	642	626	36	2.8	663	647	18	660	644	8.9
A2	653	637	28	2.7	650	635	7.1	649	633	12
B1	642	627	57	0.1	665	649	58	663	647	6.1
B2	641	625	91	0.7	670	654	101	665	669	4.5
$\chi_{\text{O-H}}$										
A1	623	608	49	5.8	1006	979	192	959	933	0.5
A2	624	609	53	5.5	1001	974	175	957	931	0.4
B1	587	573	76	6.7	982	956	187	935	910	0.7
B2	586	572	79	6.1	985	959	192	942	917	0.9

Таблица 4

## Интерпретация валентных колебаний связи О–Н карбоксильной группы ацетилсалициловой кислоты

Кислота и конформер	Мономер				Димер							
	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{M}}$	ИК	КР	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{M}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{M}}$	$\nu_{\text{анг}}$	КР
МК	3735	3549	49	78	3239	3091	2930	3239	3128	2988	2776	189
УК	3759	3571	51	102	3223	3076	2906	3122	3116	2977	2746	417
БК	3772	3577	99	137	3192	3048	2955	4639	3088	2951	2728	1070
СК	3757	3569	76	159	3199	3054	2890	4793	3096	2958	2722	1107
A1	3749	3562	73	143	3197	3052	2897	4998	3099	2961	2749	1102
B1	3753	3565	78	149	3223	3076	2923	5315	3128	2987	2778	1119
A2	3777	3587	90	150	3214	3067	2914	5613	3116	2977	2766	1134
B2	3777	3587	90	152	3213	3067	2913	5676	3115	2975	2765	1120

Примечание. МК – муравьиная, УК – уксусная, БК – бензойная, СК – салициловая кислоты.

части: частоты бензольного остова, ацетоксильной и карбоксильной групп. При образовании димера дублеты первых двух частей разделены щелью, ширина которой меньше  $10 \text{ cm}^{-1}$ ; смещение полос дублета по отношению к мономеру также менее  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Поэтому для этих колебаний дается общий набор гармонических и ангармонических частот (см. табл. 2, 5, 6). Для карбоксильной группы имеет место существенное смещение полос. Для частот валентных колебаний связи О–Н дублетное расщепление имеет величину порядка  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Это находит отражение в табл. 4. Между

дублетами остальных колебаний карбоксильной группы имеет место щель шириной порядка  $10 \text{ cm}^{-1}$ , в связи с чем в табл. 4 для ИК и КР приводится один набор частот.

Отметим, что в настоящей статье мы ограничились димерами симметрии  $C_{2h}$  (A1-A1, B1-B1, A2-A2, B2-B2), для которых выполняется правило альтернативного запрета на интенсивности. Именно эти димеры фигурируют в табл. 2–6.

Крутильные колебания ацетоксильного фрагмента возможностями технологии Gaussian [17] описать не удалось, а потому оценка ангар-



Таблица 5

**Интерпретация валентных колебаний связей С–Н бензольного остова ацетилсалициловой кислоты**

$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{M}}$	A1		B1		A2		B2	
		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Мономеры									
3270	3120	7.2	58	6.3	120	7.6	56	5.5	117
3219	3072	4.1	115	8.0	18	1.4	99	1.2	100
3203	3056	12	163	5.6	121	15	187	9.6	16
3184	3039	5.3	81	11	156	4.8	81	14	185
Димеры									
3262	3112	14	136	0.2	196	14	131	0,3	184
3224	3077	17	193	224	198	2.5	188	4,8	190
3191*	3046	717	388	74	357	161	417	167	394
3173	3030	7.3	186	11	193	7.6	189	9.1	192

Примечание. \*Частоты колебаний связей О–Н и С–Н в димерах близки (в пределах  $\sim 10\text{см}^{-1}$ ).

Таблица 6

**Интерпретация валентных колебаний ацетоксильного фрагмента молекулы ацетилсалициловой кислоты**

Конформер	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{M}}$	ИК	КР	ИК	КР	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{M}}$	ИК	КР	ИК	КР
			Мономер		Димер*				Мономер		Димер*	
			$Q_{\text{C=O}}$ (1719 [19])				$q_{\text{C-O}}$ (1229 [19])					
A1	1821	1759	203	22	496	27	1216	1181	169	32	954	8.9
B1	1838	1776	341	39	669	61	1202	1167	127	39	464	4.1
A2	1822	1759	271	11	579	21	1214	1180	307	3.7	1012	9.1
B2	1842	1778	447	47	749	57	1191	1156	425	17	857	19
			$Q_{\text{C-O}}$				$Q_{\text{C-C}}$					
A1	1238	1202	640	29	457	129	938	913	27	2.1	46	6.1
B1	1246	1212	508	32	585	137	937	912	29	2.5	65	5.8
A2	1239	1203	313	48	570	127	938	913	34	1.5	46	5.1
B2	1252	1215	369	37	676	147	936	911	36	2.7	66	5.3

Примечание. В димерах кислот буквой  $Q$  обозначена нормальная координата типа симметрии  $A_g$ , буквой  $q$  – нормальная координата типа симметрии  $B_u$ .

монического смещения полос осуществлена с помощью процедуры масштабирования с параметрами из публикаций [9–12].

Для бензольного остова результаты расчетов, представленные в табл. 2, ограничены лишь теми полосами, интенсивности которых могут быть использованы для спектроскопической идентификации изомеров. Положение остальных полос полностью согласуется с отнесением для *орто*-замещенных бензолов [18] и квантовохимическими расчетами, представленными в публикациях [11, 12]. Подчеркнем, что образование димеров соединения влияет только на значения интенсивностей полос в спектрах ИК и КР этой группы фундаментальных колебаний.

Представленная в табл. 3 интерпретация деформационных колебаний карбоксильной группы подтверждает сделанные в работе [13] выводы об их характеристичности по частоте. В монозамещенных бензойных кислотах вли-

янием различных заместителей на положение полос указанного фрагмента можно пренебречь. Этот вывод относится и к димерам. Характеристичными по частоте, форме колебаний и интенсивности следует считать полосы, интерпретированные как валентные колебания связи С=О карбоксильной группы. Для мономеров, согласно квантовохимическим расчетам, они располагаются в интервале  $1760\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ , что хорошо совпадает с данными эксперимента ( $1767\text{--}1753\text{ см}^{-1}$ ), приведенными в работе [9]. Для димеров АСК расчеты указывают на интервал  $1720\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ . Это самые интенсивные полосы в ИК и КР спектрах, однако интерпретация конформеров по ним затруднена. Для этих целей можно использовать полосу, интерпретированную как деформационное колебание валентного угла  $\gamma_{\text{OCO}}$ . Для димеров соединения интенсивности в ИК спектрах, согласно данным табл. 3, могут различаться на порядок.



Результаты использования формул (3) и (4) и расчетные оценки значений ангармонических силовых констант ( $F_{\text{O}OO} = 2620\text{--}2550 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_{\text{O}OOO} = 1520\text{--}1480 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_{\text{C}HO} = -(1760\text{--}1540) \text{ см}^{-1}$ ), полученные в работах [11–13] для ряда *орто*-замещенных бензойных кислот, дают основание считать величину  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$  достоверной оценкой ангармонического смещения полос валентного колебания связи O–H в мономерах карбоновых кислот. Это хорошо согласуется с данными, представленными в табл. 4 ( $\nu_{\text{M}}$ ), полученными в рамках процедуры масштабирования расчетных значений для фундаментальных частот колебаний, рассчитанных в гармоническом приближении.

Что касается ангармонического смещения полос валентных колебаний связей O–H карбоксильной группы в димерах АСК, то сопоставление результатов расчетов в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний, представленное в табл. 4 для димеров ряда карбоновых кислот, дают основание говорить о характеристичности полос указанных колебаний по частоте, форме и интенсивности. При этом следует учитывать, что близость расчетных значений гармонических частот валентных колебаний связей O–H и C–H в димерах карбоновых кислот может привести к перераспределению интенсивностей. Этот факт иллюстрирует табл. 5 как артефакт численных методов технологии Gaussian в случае, если энергетическая щель между колебательными состояниями составляет менее  $10 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что выбором базиса эту проблему можно обойти [13].

Как и в случае мономеров, для оценки ангармонического смещения полос валентных колебаний связей O–H в димерах карбоновых кислот воспользуемся оценкой кубических и квартичных силовых постоянных для димеров ряда замещенных бензойных кислот, представленной в работах [11–13]:  $F_{\text{O}OO} \sim 2020 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_{\text{O}OOO} \sim 910 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_{\text{C}HO} \sim -570 \text{ см}^{-1}$ . Расчеты по формулам (3) и (4) приводят к оценке ангармонического смещения  $\Delta\nu \sim -350 \text{ см}^{-1}$  для симметричных ( $A_g$ ) колебаний и  $\Delta\nu \sim -30 \text{ см}^{-1}$  для антисимметричных ( $B_u$ ) колебаний. Эти оценки и использованы в табл. 4 ( $\nu_{\text{анг}}$ ). Заметим, что они существенно отличаются от результатов применения процедуры масштабирования ( $\nu_{\text{M}}$ ).

Данные, представленные в табл. 5, частично снимают проблему интерпретации колебательного спектра димеров карбоновых кислот в диапазоне свыше  $2500 \text{ см}^{-1}$ .

Действительно, достоверную оценку положению полос, отнесенных к валентным колебаниям связей C–H бензольного остова, позволяет получить анализ колебательных спектров ротамеров мономера бензойной кислоты и ее замещенных. Согласно результатам, представленным в публикациях [9–13], нет оснований подвергать сомнению результаты предсказательных возможностей метода теории функционала плотности DFT в варианте B3LYP для интерпретации спектра фундаментальных колебаний мономеров карбоновых кислот. Более того, для последних в качестве предварительной оценки ангармонического смещения полос можно использовать процедуру масштабирования [19] вычисленных в гармоническом приближении частот фундаментальных колебаний в рамках метода B3LYP. Параметры масштабирующего соотношения, предложенные для шестичленных циклических соединений в работе [9], позволяют учесть влияние ангармонизма колебаний в хорошем соответствии с расчетами колебательных спектров ряда мономеров карбоновых кислот в ангармоническом приближении.

В табл. 6 дана теоретическая интерпретация валентных колебаний ацетоксильного фрагмента конформеров АСК. Она свидетельствует о том, что влиянием внутримолекулярного взаимодействия на положение полос группы  $\text{OSOCH}_3$  можно пренебречь (табл. 7), колебания группы  $\text{OSOCH}_3$  характеристичны по частоте, форме и интенсивности.

Таблица 7

**Частоты некоторых колебаний с участием связи C–O ацетоксильной группы молекулы ацетилсалициловой кислоты**

Форма колебания	Частоты колебаний, $\text{см}^{-1}$			
	A1m	A2m	B1m	B2m
$\nu_{\text{CO}}$	1175	1210	1183	1213
$\rho_{\text{CO}}$	1145	1160	1137	1150
$\beta_{\text{COC}}$	271	279	257	252

Полосы, отнесенные нами к деформационным колебаниям фрагмента  $\text{OSOCH}_3$ , имеют, согласно расчетным данным, низкую интенсивность в спектрах ИК и КР и для задач спектроскопической идентификации интереса не представляют. Проявление колебаний метильной группы в спектрах ИК и КР известно [18].

Для идентификации димеров могут быть использованы интенсивности ИК полос в диапазоне  $1600\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 2), для идентификации мономеров – полосы в спектральной области ниже  $1200 \text{ см}^{-1}$ .



## Заключение

Проведенный численный эксперимент для различных конформеров мономера и для водородосвязанных циклических димеров ацетилсалициловой кислоты позволяет констатировать, что проявление фундаментальных колебаний карбоксильной группы в мономере и димерах носит тот же характер, что и в случае других *орто*-замещенных бензойных кислот.

Смещение полос в высокочастотном диапазоне при переходе от мономеров к димерам соединения можно предсказать лишь в рамках учета ангармонизма колебаний гидроксильного фрагмента карбоксильной группы.

При интерпретации сложного контура полос для замещенных бензойных кислот в диапазоне свыше  $2500\text{ см}^{-1}$  следует использовать тот факт, что образование димеров не влияет на спектральные характеристики полос, интерпретированных как валентные колебания связей С–Н ароматического кольца.

## Список литературы

1. Florio G. M., Zwier T. S., Myshakin E. M., Jordan K. D., Sibert E. L. Theoretical modeling of the OH stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers on first-principles anharmonic coupling // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118, № 4. P. 1735–1746.
2. Antony J., von Helden G., Meijer G., Schmidt B. Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 123, № 1. Article 014305. 11 p.
3. Olbert-Majkut A., Ahorás J., Lundell J., Petterson M. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices // *Chemical Physics Letters*. 2009. Vol. 468, № 4–6. P. 176–183.
4. Durlak P., Latajka Z. Car-Parinello molecular dynamics and density functional theory simulation of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers // *Chemical Physics Letters*. 2009. Vol. 477, № 4–6. P. 249–254.
5. Brandána S. A., Márquez López F., Montejob M., López González J. J., Ben Altabefa A. Theoretical and experimental vibrational spectrum study of 4-hydroxybenzoic acid as monomer and dimer // *Spectrochim. Acta*. 2010. Vol. 75, № 5. P. 1422–1434.
6. Binev I. G., Stamboliycka B. A., Binev Y. I. The infrared spectra and structure of acetylsalicylic acid (aspirin) // *J. Mol. Struct.* 1996. Vol. 378, № 4. P. 189–197.
7. Boczar M., Wójcik M. J., Szczeponek K., Jamróz D., Zioba A., Kawalek B. Theoretical modeling of infrared spectra of aspirin and its deuterated derivative // *Chemical Physics*. 2003. Vol. 286, № 1. P. 63–79.
8. Banaian A. A., Abool-Enein H. Y., Flischin S. FT-IR spectrophotometric analysis of acetylsalicylic acid and its pharmaceutical formulations // *Canad. J. Anal. Sciences and Spectroscopy*. 2006. Vol. 51. P. 253–259.
9. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Пулин В. Ф. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот // *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2009. № 1(37), вып. 1. С. 109–114.
10. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А. Модельные оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах димеров карбоновых кислот // *Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии*. 2010. № 4(12). С. 53–58.
11. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Гречухина О. Н., Лихтер А. М. Моделирование структуры и спектров замещенных бензойной кислоты // *Естественные науки*. 2011. № 1(34). С. 206–212.
12. Элькин М. Д., Нуралиева Д. М., Гордеев И. И. Структурно-динамические модели димеров бензойной и изоникотиновой кислот // *Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии*. 2011. № 1(13). С. 35–42.
13. Элькин М. Д., Бабков Л. М. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. серия*. 2011. Т. 11. Сер. Физика, вып. 1. С. 20–25.
14. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constants calculation // *Mol. Phys.* 1972. Vol. 21, № 6. P. 1265–1290.
15. Элькин М. Д., Пулин В. Ф., Осин А. Б. Математические модели в молекулярном моделировании // *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2010. № 4(49), вып. 1. С. 36–39.
16. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М. Новые применения вандер-ваальсовых радиусов в химии // *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461.
17. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millan J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malich D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andreas J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
18. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 550 с.
19. Краснощеков С. В., Степанов Н. Ф. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля // *Журн. физич. химии*. 2007. Т. 81, № 4. С. 680–689.