

# МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПИРИДИНКАРБОКСИЛЬНЫХ КИСЛОТ

О.Н. Гречухина, Д.М. Нуралиева, П.М. Элькин

*Астраханский государственный университет*

*Саратовский государственный технический университет*

Соединения, содержащие карбоксильный (X-COОН) фрагмент, за счет водородных связей легко образуют димеры. Вопрос об интерпретации колебательных спектров димеров карбоновых кислот в диапазоне 3200-2600 см<sup>-1</sup> до настоящего времени является предметом дискуссии. В отношении пиридинкарбоксильных кислот (пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой) и их изомеров можно сказать, что исследование ограничено рассмотрением спектрального диапазона 1350-1800 см<sup>-1</sup>, в который попадает лишь одна сильная по интенсивности полоса, интерпретируемая как валентное колебание связи С=О карбоксильной группы.

Модельные расчеты спектров, осуществлены в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP для 12-ти различных атомных базисов: от 6-31G(d) до 6311++G(d,p). Указанные расчеты позволили сделать вывод, что можно пренебречь влиянием базиса на оптимизацию геометрических параметров, при этом качественная оценка интенсивностей полос в спектрах ИК и КР сохраняется, однако различие в расчетных значениях частот валентных колебаний связи О-Н может достигать величины ~ 120 см<sup>-1</sup>. Для интерпретации колебательных состояний мономеров пиридинкарбоксильных кислот этот факт принципиального значения не имеет, в димерах для отдельных базисов может иметь место ангармонический резонанс с обертонами.

На основании проведенных модельных расчетов и имеющегося эксперимента в спектрах ИК и КР предложена полная интерпретация фундаментальных колебаний исследуемых соединений, сделаны выводы о достоверности предсказательных расчетов колебательных состояний соединений, содержащих карбоксильные фрагменты, предложена методика учета ангармонического смещения полос, интерпретируемых как валентные колебания гидроксильного фрагмента в димерах с водородной связью.