



- тетраалкиламмония и комплексов серебра (I) с ампициллином, оксациллином и цефазолином // Журн. аналит. хим. 2011. Т. 66, № 12. С. 17.
5. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. 4-е изд., перераб. и доп. М., 1974. 408 с.
 6. «Равновесия v1.00 KCMSoft» – программа для расчета равновесий в водных растворах. URL: <http://sinisha.chat.ru> (дата обращения: 20.12.2011).
 7. Алексеев В. Г., Демская Л. В. Комплексообразование серебра(I) с ампициллином, амоксициллином и цефалексином // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 3. С. 211–215.
 8. Лебедева Л. И. Комплексообразование в аналитической химии: учеб. пособие / под ред. И. В. Пятницкого. Л., 1985. 174 с.
 9. Zaworotko M. J., Hammud H. H. Ampicillin acidity and formation constants with some metals and their thermodynamic parameters in different media // J. Coord. Chem. 2006. Vol. 59, № 1. P. 65–84.
 10. Алексеев В. Г., Демская Е. В., Додонова М. С. Термодинамические константы пенициллинов и цефалоспоринов // Журн. общ. хим. 2005. Т. 75, № 6. С. 1049–1054.
 11. Mukherjee G., Ghosh T. Metal ion interaction with penicillins – Part VII: Mixed-ligand complex formation of cobalt(II), nickel(II), copper(II), and Zinc(II) with ampicillin and nucleic bases // J. Inorg. Biochem. 1995. Vol. 59. P. 827–833.
 12. Алексеев В. Г., Даландуцкая В. С., Маркелова С. В., Авилкина А. А. Кислотно-основные свойства цефалотина, цефазолина и цефалексина // Журн. общ. хим. 2005. Т. 75, № 8. С. 1349–1352.
 13. Алексеев В. Г., Демская Е. В., Милаше Е. А., Игolkин В. В. Кислотно-основные свойства амоксициллина // Журн. общ. хим. 2005. Т. 75, № 7. С. 1211–1214.
 14. Aleksic M., Savic V., Popovic G., Buric N., Kapetanovic V. Acidity constants of cefetamet, cefotaxime and ceftriaxone; the effect of the substituent at C3 position // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2005. Vol. 39, № 3–4. P. 752–756.
 15. Алексеев В. Г., Воробьев Н. В., Якубович Ю. Я. Кислотно-основные равновесия в растворах цефотаксима и цефтриаксона // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, № 9. С. 1615–1619.
 16. Gutierrez N. P., Martinez P. P. J., Marquez G. A. Process studying complexes amino acids with some transition metals. A structure and properties // J. Pharm. Sci. 1991. Vol. 80, № 9. P. 904–908.

УДК 539.193/194;535/33.34

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ АДИАБАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОНОМЕРА И ДИМЕРОВ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Д. Элькин¹, А. Н. Панкратов¹, А. Р. Гайсина²

¹Саратовский государственный университет
E-mail: elkinmd@mail.ru. E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

²Астраханский государственный университет
E-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

На основании квантовохимических DFT-расчетов параметров адиабатического потенциала салициловой кислоты предложены структурно-динамические модели ее мономера и димеров.

Ключевые слова: салициловая кислота, адиабатический потенциал, межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие, колебательные спектры.

Theoretical Analysis of the Adiabatic Potential Parameters for Monomer and Dimers of Salicylic Acid

M. D. Elkin, A. N. Pankratov, A. R. Gaisina

On the base of DFT quantum chemical computations of the adiabatic potential parameters of salicylic acid, structural dynamic models for its monomer and dimers have been proposed.

Key words: salicylic acid, adiabatic potential, intermolecular and intramolecular interaction, vibrational spectra.

Салициловая (2-аминобензойная) кислота (2-НОС₆H₄СООН) представляет известный прак-



тический интерес для фармакологии, биохимии и биофизики. Отметим, например, недавнюю работу [1], в которой сообщается о дифференциальной регуляции салициловой кислотой транскрипции митохондриальных генов *Lupinus luteus L.*, в том числе генов, кодирующих компоненты основной цепи переноса электронов.

В реальных условиях подобные соединения образуют водородносвязанные димеры, сложная структура полос которых в высокочастотной области колебательных спектров до настоящего времени является предметом научных дискуссий [2–5].

Решение проблемы интерпретации колебательных спектров карбоновых кислот напрямую связано с оценкой параметров адиабатического потенциала мономеров и димеров, поскольку в теории строения молекул принято считать, что

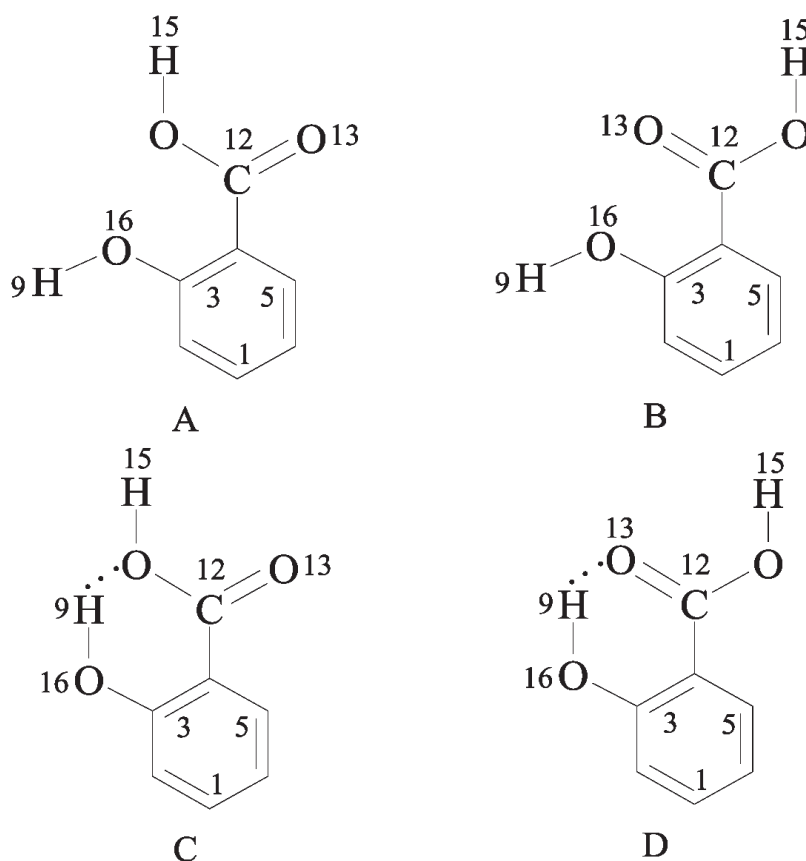


именно адиабатический потенциал молекулярной системы определяет физико-химические свойства вещества в различных агрегатных состояниях. Наиболее наглядно форма адиабатического потенциала исследуемого соединения проявляется как раз в его оптических спектрах, прежде всего колебательных – ИК и КР.

В работах [6, 7] предложена методика теоретической интерпретации колебательных состояний мономеров и димеров карбоновых кислот, основанная на неэмпирических квантовых расчетах параметров адиабатического потенциала соединений, позволяющая оценить ангармонический сдвиг полос в диапазоне 3600–2500 см⁻¹. Для некоторых карбоновых кислот проведенные расчеты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [8–11]. Публикации [8–11] следует рассматривать как предваритель-

ный шаг теоретической интерпретации для замещенных бензойных кислот. Отметим, что в конформерах *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот поворотное состояние карбоксильной и гидроксильной групп спектрально не проявляется. Различить соединения можно по характеру полос, интерпретированных как колебания бензольного остова C₆H₄ в дизамещенных бензолах XC₆H₄Y. Подробности можно найти в монографии [12] и публикации [13].

Предметом настоящей статьи является теоретическая оценка параметров адиабатического потенциала мономера (в различных конформациях) и димеров СК, анализ закономерностей проявления названных параметров в колебательных спектрах. Рассмотрены лишь те ротамеры СК, которые способны к формированию циклических димеров (рисунок).



Конформеры молекулы салициловой кислоты

Математическая модель оценки колебательных состояний

Для описания колебательных состояний с учетом их ангармонизма воспользуемся известным в теории молекул соотношением:

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

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

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



Выражения для ангармонических констант χ_{sr} предложены в публикации [6, 7]:

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

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

В соотношениях (1)–(4) $P_\alpha = L(a;sr)Q^sP_r$; $L(a;sr)$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний (в 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), $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (v_s \pm v_r \pm \pm v_t)^{-1}$ – 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 $X_s = \chi_{sr}/2$.

Обсуждение результатов квантовохимических расчетов

Расчеты параметров адиабатического потенциала мономера и принципиально возможных димеров осуществлены методом DFT [15] в варианте B3LYP [16–18] в базисах 6–311G(d), 6–311G(d,p), 6–311+G(d,p) [19, 20], что позволило

оценить влияние поляризационных и диффузных параметров атомных орбиталей базиса на результаты [21]. Для оптимизации геометрии и интерпретации колебательных спектров мономера СК выбор базиса принципиального значения не имеет. Для димеров СК предпочтение отдано базисам 6–311G(d,p), 6–311+G(d,p), в которых имеет место лучшее согласие расчетных и экспериментальных значений для валентных колебаний связей О–Н [6]. Влиянием диффузных параметров базиса (+) можно пренебречь.

В табл. 1–3 результаты численных экспериментов по интерпретации спектра фундаментальных колебаний приведены для базиса 6–311+G(d,p). Рассчитанные диапазоны изменения ангармонических силовых постоянных (табл. 4) и оптимизированные значения валентных углов (табл. 5) касаются всех трех базисов. Согласно формулам (3) и (4) именно указанные в табл. 4 силовые константы вносят основной вклад в ангармоническое смещение полос валентных колебаний связей О–Н.

Таблица 1

Интерпретация колебаний карбоксильной (с) и фенольной гидроксильной (h) групп в мономере салициловой кислоты

Форма колебания	$\nu_{\text{эксп}}^*$	Конформер А			Конформер В			Конформер С			Конформер D		
		$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
q_{OHh}	3636	3627	61	114	3617	58	123	3507	286	91	3188	306	65
q_{OHc}	3573	3571	76	158	3580	85	148	3581	77	142	3570	106	144
$Q_{\text{C=O}}$	1769	1750	356	44	1779	362	61	1750	391	61	1705	392	57
$\beta_{\text{OHc}}, Q_{\text{CC}}$	1371	1347	85	7.6	1333	35	5.0	1371	44	5.4	1389	170	16
$\beta_{\text{OHh}}, Q, \beta$	1344	1336	49	2.1	1318	90	4.0	1291	93	10	1351	76	6.8
Q_{COh}, Q, β	1289	1255	48	9.9	1273	22	6.6	1240	125	3.2	1280	60	2.1
$\beta_{\text{OHc}}, Q_{\text{cc}}$	1189	1179	133	33	1177	144	21	1224	113	15	1227	39	9.3
$\beta_{\text{OHh}}, \beta$	1175	1180	59	4.4	1168	67	131	1161	35	12	1180	241	20
Q_{COc}, β	1091	1115	183	1.4	1042	120	4.1	1054	97	8.7	1072	59	1.3
$\gamma_{\text{OCO}}, \gamma$	729	738	20	18	731	15	20	721	5.8	21	746	18	25
$\gamma, \gamma_{\text{OCO}}$	628	636	45	2.7	639	44	0.1	622	41	2.4	648	52	0.5
χ, χ_{OHc}	703	711	55.0	0.4	704	44	0.2	693	27	0.0	711	33	0.1
χ_{OHc}, χ	564	616	64.5	6.5	567	82	7.0	596	37	0.5	737	41	1.2
χ_{OHh}	335	343	97.3	2.7	346	100	2.5	547	152	5.8	563	81	6.5

Примечание. В табл. 1–4 частоты приведены в см^{-1} ; в графах «ИК» и «КР» табл. 1–3 представлены интенсивности полос ИК спектров в км/моль , интенсивности линий спектров КР в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$ *Приведены значения частот бензойной кислоты [10, 11] и фенола [22].

Набор фундаментальных колебаний мономера СК можно разделить на две части. Первая часть относится к колебаниям карбоксильной и гидроксильной групп (см. табл. 1). Вторая часть связана с характеристическими (по частоте и

форме) колебаниями бензольного остова (см. табл. 2). Характер изменения интенсивностей в ИК и КР спектрах мономера СК может быть использован в задачах идентификации изомеров. Отметим, что из рассмотрения исключены



слабые по интенсивности полосы в ИК и КР спектрах, а также полосы, интерпретируемые как валентные колебания связей С–Н [12].

Существенное смещение полосы валентного колебания связи OH_h в длинноволновую область колебательного спектра в конформерах С ($\sim 60 \text{ см}^{-1}$) и D ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$) мономера СК по сравнению с ротамерами А и В можно объяснить наличием внутримолекулярного взаимодействия между гидроксильной и карбоксильной группами. Расчетные значения расстояний между атомами

водорода фенольного гидроксила и кислорода COOH -группы составляют 1.79 и 1.73 Å в конформерах С и D соответственно. Указанные взаимодействия $\text{H}\cdots\text{O}$ – это водородные связи. Наличие последних подтверждается, в частности, тем, что расстояния $\text{H}\cdots\text{O}$ существенно меньше граничного расстояния между ван-дер-ваальсовым и специфическим взаимодействием $\text{H}\cdots\text{O}$, равного 2.15 Å [23]. Влиянием этих водородных связей на положение полос, интерпретируемых как проявление колебаний бензольного остова, можно пренебречь.

Таблица 2

Интерпретация колебаний бензольного остова в потенциально возможных конформерах мономера салициловой кислоты

Форма колебания	$\nu_{\text{экср}}$ [12]	$\nu_{\text{анг}}$		Конформер А		Конформер В		Конформер С		Конформер D	
		мин.	макс.	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
ϱ, β, γ	1609	1608	1621	96	49	65	38	113	38	50	15
ϱ, β, γ	1583	1578	1589	9.6	6.9	33	18	64	7.9	58	13
β, ϱ	1500	1479	1498	15	3.7	18	4.7	18	0.7	86	1.0
β, ϱ	1448	1445	1478	137	1.3	57	2.3	134	4.1	34	21
β, ϱ	1300	1308	1327	111	3.1	72	6.2	41	9.0	14	19
β	1156	1161	1167	25	11	89	8.9	42	15	156	6.0
ϱ, γ, β	1120	1084	1137	11	0.5	97	0.1	57	3.0	44	2.3
ϱ, β	1052	1024	1050	17	18	41	19	79	12	9.1	18
γ	830	848	855	26	5.3	24	5.1	10	5.5	11	4.1
γ	582	561	567	15	6.6	5.0	8.2	10	7.1	2.7	8.6

Таблица 3

Интерпретация колебаний карбоксильной и гидроксильной групп в двух потенциально возможных димерах салициловой кислоты

Форма колебания	Конформер D – Конформер D				Конформер В – Конформер В			
	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
q_{OH_h}	3509	3239	518	257	3816	3635	112	261
	3233	2910	6280	0	3199	2890	4793	0
Q_{OH_c}	3145	2805	0	1177	3096	2722	0	1106
	1702	1646	1043	0	1756	1719	1071	0
$Q_{\text{C=O}}$	1681	1626	0	242	1710	1661	0	297
$\beta, \beta_{\text{COH}_c}$	1520	1473	0	9.3	1493	1468	0	45
	1485	1439	245	0.0	1458	1417	129	0
$\beta_{\text{OH}_h}, \beta$	1416	1373	110	81	1370	1336	72	12
$\beta_{\text{COH}_c}, \beta$	1366	1327	261	204	1326	1304	346	7.2
$Q_{\text{COH}_h}, Q_{\text{CO}_c}, \beta$	1348	1307	419	0.7	1345	1311	361	43
$\beta, \beta_{\text{OH}_h}$	1254	1217	188	1.7	1207	1181	70	12
$\gamma_{\text{OCO}}, \gamma$	792	771	25	64	784	784	28	43
$\gamma_{\text{OCO}}, \gamma$	675	658	80	2.4	668	661	54	2.3
$\beta_{\text{CCOH}_h}, \beta_{\text{CCOC}_c}$	547	533	35	12	548	545	49	6.3
$\beta_{\text{CC=O}_c}$	468	457	51	12	432	433	51	10.6
β_{CCOH_h}	383	375	10	3.2	373	364	9.1	5.8
β_{CCC}	296	290	62	7.1	272	277	36	0.9
ρ_{OH_c}	960	935	232	00	988	968	192	0
χ_{OH_h}	748	729	133	2.1	410	535	188	5.2

Образование димеров с сильной водородной связью между карбоксильными группами приводит к существенному смещению полос валентных и деформационных колебаний связей $\text{O}-\text{H}$ этих групп ($q_{\text{OH}_h}, \beta_{\text{OH}_h}, \chi_{\text{OH}_h}$). Результаты представлены в табл. 4. Мы рассмотрели два циклических димера В–В и D–D симметрии C_{2h} , для которых выполняется правило альтернативного запрета для

интенсивностей в спектрах ИК и КР (см. табл. 4). В димере В–В взаимодействие между карбоксильной и гидроксильной группами незначительно ($R_{\text{O}\cdots\text{H}} = 2.67 \text{ \AA}$), в димере D–D ($R_{\text{O}\cdots\text{H}} = 1.76 \text{ \AA}$) оно проявляется существенно.

Отметим, что характер проявления указанных полос сохраняется и в циклических димерах А–В, А–С, А–D, В–С, В–D, С–D симметрии C_s . На



величину $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ смещаются полосы валентных колебаний связей О–Н. Для плоских деформационных колебаний ($\beta_{\text{ОН}}$) и крутильных колебаний ($\chi_{\text{ОН}}$) имеет место смещение в высокочастотную область колебательного спектра на величины ~ 120 и $\sim 310 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Проявление внутримолекулярного взаимодействия имеет тот же характер, что и в мономере. Его можно использовать в качестве самого надежного признака спектральной идентификации различных димеров.

Таблица 4

Диапазоны изменения расчетных значений ангармонических силовых постоянных (в см^{-1}) связей О–Н в ротамерных формах мономера и в димерах бензойной и салициловой кислот

Силовые постоянные	Бензойная кислота	Салициловая кислота	
		Группа COOH	Группа OH
Конформеры мономера			
$F_{\text{ООО}}$	2617–2563	2567–2529	2730–2606
$F_{\text{ОООО}}$	1514–1489	1489–1467	1626–1501
Димеры			
$F_{\text{ООО}}$	2125–2091	2124–2093	1900–1832
$F_{\text{ОООО}}$	924–869	915–858	760–754
F_{qqqq}	871–428	820–643	760–755
F_{qqQ}	2015–1368	1979–1708	1894–1832
F_{qqQQ}	881–629	848–773	760–752

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

Различие в вычисленных значениях интенсивностей полос антисимметричных валентных колебаний (B_u) связей О–Н между димерами В–В и D–D (см. табл. 3) есть результат того факта, что энергетическая щель между расчетными значениями частот колебаний (ν_r) для соседних полос ($q_{\text{ОН}}$ и $q_{\text{СН}}$) составляет менее 10 см^{-1} . В этом случае нарушается свойство характеристичности форм указанных нормальных колебаний и как результат происходит перераспределение расчетных значений интенсивностей полос. Отметим, что на указанный факт для димера бензойной кислоты обращено внимание в публикации [10].

Изменения вычисленных нами значений ангармонических силовых постоянных связей О–Н в ротамерных формах мономеров бензойной и

салициловой кислот (см. табл. 4) несущественны, если базисные наборы квантовых расчетов обеспечивают щель между соседними колебательными состояниями свыше 10 см^{-1} . Подчеркнем, что приведенные в табл. 4 интервалы вариации ангармонических силовых констант рассчитаны с использованием координат симметрии. Имеющийся разброс для димеров обусловлен тем, что расчетная частота антисимметричного валентного колебания (B_u) связи О–Н в гармоническом приближении отделена от валентного колебания связи С–Н того же типа симметрии щелью шириной менее 10 см^{-1} . В этом случае для оценки ангармонического смещения полос нужно будет учитывать ангармонические силовые постоянные, связывающие нормальные координаты, отнесенные к колебаниям связей О–Н и С–Н. Такой учет необходим и при оценке ангармонических силовых постоянных в естественных колебательных координатах. Если ширина щели превышает 10 см^{-1} , то значения постоянных будут стремиться к высокочастотной границе диапазона (см. табл. 4), что подтверждает возможность использования этих параметров в предсказательных расчетах любых соединений, содержащих группу COOH.

Димеризация не приводит к смещению полос валентных колебаний связей С–Н [6, 8], что следует использовать для идентификации высокочастотного диапазона ($3600\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$) колебаний димеров карбоновых кислот. В указанный диапазон попадают обертоны деформационных колебаний бензольного остова, а также валентные и деформационные колебания гидроксильной и карбоксильной групп. Однако, как указано в монографии [12], интенсивность обертоновых полос как правило на порядок ниже фундаментальных.

В табл. 5 приведены оптимизированные значения валентных углов карбоксильной и гидроксильной групп для ротамеров мономера СК. Что касается длин валентных связей, то они в различных базисах оцениваются следующими значениями (в Å): $R_{\text{О-Н}} = 0.96\text{--}0.97$, $R_{\text{С=O}} = 1.20\text{--}1.21$, $R_{\text{С-О}} = 1.35\text{--}1.37$. Выбор базиса принципиального значения не имеет. Димеризация приводит к увеличению длин связей О–Н, С=О и уменьшению длины связи С–О карбоксильной группы на величину $\sim 0.03 \text{ Å}$. Увеличение значений валентных углов достигает величины $\sim 3.5^\circ$.

Таблица 5

Оптимизированные значения (град) валентных углов гидроксильной и карбоксильной групп конформеров салициловой кислоты

Углы	A	B	C	D	Углы	A	B	C	D
<(2,3,9)	120.4	116.2	117.9	120.8	<(3,9,16)	108.6	109.2	107.6	108.7
<(4,3,9)	120.3	124.8	123.0	119.8	<(4,12,13)	123.4	126.3	124.5	127.0
<(3,4,12)	126.0	124.7	118.7	121.4	<(13,12,14)	121.6	120.3	120.7	121.1
<(5,4,12)	115.6	116.3	121.8	120.2	<(12,14,15)	105.3	106.9	106.4	105.3



Заключение

Результаты, представленные в табл. 1–5, отражают предложенные нами структурно-динамические модели мономера и димеров салициловой кислоты. На их основе сделаны выводы относительно закономерностей в характере поведения параметров адиабатического потенциала гидроксильной и карбоксильной групп в зависимости от их ротамерного состояния в мономере и димерах и взаимного расположения в димерах, оценено проявление указанных закономерностей в колебательных спектрах соединений.

Предлагаемая схема оценки ангармонического сдвига фундаментальных полос позволяет осуществить интерпретацию сложной структуры полос в высокочастотном диапазоне колебательных спектров и выявить признаки спектральной идентификации конформеров соединения. Есть основание полагать, что используемая методика построения структурно-динамических моделей для мономеров и димеров карбоновых кислот будет приемлема в предсказательных расчетах геометрии и колебательных состояний различных замещенных бензойных кислот.

Список литературы

1. Белозерова Н. С., Пожидаева Е. С., Шугаев А. Г., Кузнецов В. В. Салициловая кислота дифференциально регулирует интенсивность транскрипции митохондриальных генов *Lupinus luteus* L. // Докл. АН (Россия). 2011. Т. 440, № 2. С. 266–269.
2. 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.
3. Antony J., Helden G. von, 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.
4. Mukherjee V., Singh N. P., Yadav R. A. Experimental and calculation aspects of vibrational spectra and optimized geometry of 2,3,4-tri-fluoro-benzoic acid dimer // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2009. Vol. 74, № 5. P. 1107–1114.
5. Mukherjee V., Singh N. P., Yadav R. A. FTIR and Raman spectra and optimized geometry of 2,3,6-tri-fluorobenzoic acid dimer: A DFT and SQMFF study // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2010. Vol. 77, № 4. P. 787–794.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Эрман Е. А., Элькин П. М., Гречухина О. Н. Информационная технология «Gaussian» и структурно-динамические модели кислородосодержащих соединений // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2009. № 2 (39), вып. 2. С. 108–114.
10. 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.
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. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 550 с.
13. Green J. H. S. Vibrational spectra of disubstituted benzene // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. 1970. Vol. 26, № 7. P. 1503–1533.
14. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constants calculation // Mol. Phys. 1972. Vol. 21, № 6. P. 1265–1290.
15. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
16. Becke A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38, № 6. P. 3098–3100.
17. Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648–5652.
18. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.
19. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № 1. P. 650–654.
20. McLean A. D., Chandler G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z = 11–18 // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № 10. P. 5639–5648.
21. 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., Gonzales C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., An-



- dreas J. L., Head-Gordon M., Reploge E. S., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
22. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Джалмухамбетова Е. А., Гречухина О. Н., Гордеев И. И. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных фенола

- // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2011. № 2 (14). С. 55–61.
23. Зефирова Ю. В., Зоркий П. М. Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461.

УДК 544.032.7:542.05:546.14

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА БРОМА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

А. Г. Демахин², С. В. Акчурин¹, С. П. Муштакова¹

¹Саратовский государственный университет

E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

²ФБУ «ГосНИИЭНП», Саратов



Разработаны физико-химические основы процесса получения концентрата брома из различных минеральных источников. Способ основан на применении метода ионного обмена и жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагентов бромид-ионов четвертичных аммонийных соединений. Изучены факторы, влияющие на процесс извлечения бромид-ионов. Подобраны оптимальные условия для его проведения.

Ключевые слова: бром, минеральные источники, ионный обмен, тетраалкиламмонийные соединения, экстракция, органический растворитель, ассоциация.

Physical-Chemical Bases of Process of Receiving of the Concentrate of the Bromine from Different Mineral Sources

A. G. Demakhin, S. V. Akchurin, S. P. Mushtakova

Physical-chemical bases of the extraction of the bromine from different mineral sources were developed. This process base on using the ion exchange reactions and method of liquid-phases extraction, with using quaternary ammonium compounds as extragent of bromide. The factors, influencing on process of the extraction of the bromide, were studied. Optimal conditions for holding of the process were selected.

Key words: bromine, mineral sources, ion exchange, quaternary ammonium compounds, extraction, organic solvent, association.

Бром, йод и многочисленные их производные являются важным сырьем на современном рынке. Среди областей, в которых указанные галогены наиболее востребованы, можно выделить химическую отрасль (органический синтез, производство синтетического каучука, красителей, катализаторов), топливно-энергетический комплекс (буровые растворы), сельское хозяйство (пестициды и ядохимикаты), электронную промышленность, медицину и др. [1].

На сегодняшний день основным способом получения йода и брома из природных рассолов является окислительный, основанный на первич-

ном окислении галогенид-ионов до молекулярных галогенов и последующем извлечении последних каким-либо из известных методов [2, 3]. Одной из определяющих стадий указанной технологии является стадия подкисления используемых йод-бромсодержащих рассолов, которую проводят для предотвращения быстропотекающего гидролиза образующихся молекулярных продуктов. Для этих целей применяются значительные объемы концентрированных минеральных кислот, что накладывает на весь процесс ряд трудностей технологического и, что не менее важно, экономического характера.

В связи с этим замена описанной технологии получения галогенов на более рентабельную и экономичную (в некоторых случаях) является необходимой.

В более ранних работах [4, 5] авторами уже был предложен альтернативный способ извлечения йода, принципиально отличающийся от традиционного. Его главная особенность – применение на этапе извлечения галогенов из водной фазы метода ионного обмена в сочетании с жидкостной экстракцией с использованием в качестве экстрагентов галогенид-ионов тетраалкиламмонийных соединений различного состава, растворенных в органическом растворителе. Способ позволяет исключить операцию подкисления рассолов из технологического цикла, последующее окисление йодид-ионов и некоторые другие этапы процесса. Также в работах подробно рассмотрены отдельные стадии предлагаемого процесса, выделены основные факторы, влияющие на его протекание, и сделаны выводы относительно оптимальных условий проведения всего технологического цикла.