

Д.С. Савельев, М.К. Исляйкин, Г.В. Гиричев

Денис Сергеевич Савельев (✉), Георгий Васильевич Гиричев (✉)

Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет,  
просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail (✉): iv\_den\_ru@mail.ru, g.v.girichev@mail.ru

Михаил Константинович Исляйкин

Кафедра технологии тонкого органического синтеза, Ивановский государственный  
химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново,  
Российская Федерация, 153000  
E-mail: islyaikin@isuct.ru

### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ 3-АМИНОФТАЛИМИДА ПО ДАНЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

*Получен и интерпретирован ИК спектр твердого 3-аминофталимида (3-АФ).  
Выполнены квантово-химические расчеты структуры и колебательного спектра моле-  
кулы 3-АФ в различных приближениях. Сопоставление экспериментальных и расчи-  
танных ИК-спектров показывает существенную неоднозначность квантово-химических  
методов в предсказании колебательного спектра в низкочастотной области и тонких  
особенностей геометрического строения молекулы 3-АФ.*

**Ключевые слова:** колебательные спектры, молекулярная структура, электронография, кванто-  
во-химические расчеты

D.S. Savelyev, M.K. Islyaikin, G.V. Girichev

Denis S. Savelyev (✉), Georgiy V. Girichev (✉)

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000  
E-mail (✉): iv\_den\_ru@mail.ru, g.v.girichev@mail.ru

Mikhail K. Islyaikin

Department of Fine Organic Synthesis, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shere-  
metievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000  
E-mail: islyaikin@isuct.ru

### VIBRATION SPECTRUM AND MOLECULAR STRUCTURE OF 3-AMINOPHTHALIMIDE BY IR SPECTROSCOPY AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION

*The IR spectra of solid 3-aminophthalimide (3-AF) were obtained and interpreted. Quan-  
tum-chemical calculations of vibration spectra were performed at different theory levels. Compar-  
ison of experimental and calculated IR spectra shows a variability of quantum chemical methods  
in predicting vibration spectrum in low-frequency field and fine features of geometric structure of  
the molecule of 3-AF.*

**Key words:** vibrational spectra, molecular structure, electron diffraction analysis, quantum-chemical  
calculations

## ВВЕДЕНИЕ

Геометрическое и электронное строение молекулы определяет физико-химические свойства вещества и является основой для объяснения его поведения во всевозможных химических реакциях. Одной из основных характеристик вещества, отражающей его строение и ядерную динамику, является его колебательный спектр.

Аминофталамид и его замещенные находят широкое применение как в индустрии синтетической химии, так и в сфере научных исследований [1]. В частности, 3-аминофталамид (4-амино-1Н-изоиндол-1,3(2Н)-дион,  $C_8H_6N_2O_2$ ) используется в качестве прекурсора при синтезе веществ, способных играть роль хемилюминесцентных меток в биохимии, в частности, люминола и его замещенных [2, 3], при синтезе фунгицидов [4], в качестве модельного объекта при изучении межмолекулярного взаимодействия, обусловленного водородной связью [5], при синтезе оснований Манниха [6] и т.п.

Среди замещенных фталимидов колебательный спектр изучен лишь для N-аминофталамида. Настоящая работа посвящена ИК-спектроскопическому исследованию колебательного спектра и геометрического строения 3-аминофталамида и их теоретическому моделированию с помощью разных квантово-химических методов.

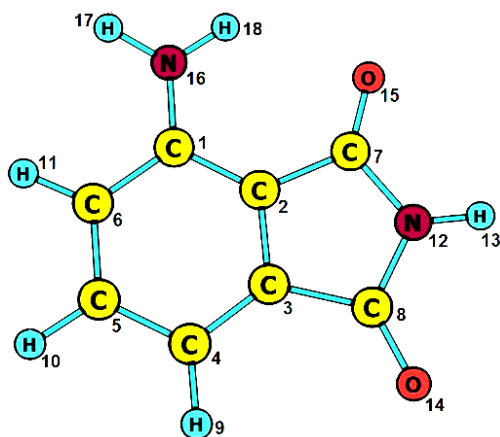


Рис. 1. Геометрическая модель молекулы 3-АФ с нумерацией атомов

Fig. 1. Geometric model of molecule 3-AF with the numbering the atoms

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Препарат 3-аминофталамида (3-АФ) получен восстановлением 3-нитрофталамида хлористым оловом в соляной кислоте [6]. К раствору 49,6 г  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (0,22 моль) в 150 мл концентрированной соляной кислоты прибавляли 10,0 г (0,052 моль) 3-нитрофталамида. Температура ре-

акционной массы при этом поднималась до 60 °С. Реакционную смесь охлаждали до 10 °С и добавляли 140 мл дистиллированной воды. После чего массу интенсивно перемешивали и охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, затем спиртом (10 мл) и сушили до постоянной массы. Очистку целевого продукта проводили перекристаллизацией из спирта. Получили продукт желтого цвета. Выход: 6,2 г (73,5)%, т.пл. 270-271 °С.

ИК спектры твердого 3-АФ были получены с использованием Фурье-спектрометра Avatar 360-FT-IR ESP в диапазоне частот от 400 до 4000  $cm^{-1}$  при комнатной температуре. Спектры регистрировались для таблеток, полученных растиранием исследуемого вещества с KBr и последующим прессованием.

Квантово-химические расчеты геометрического строения и частот колебаний молекулы 3-АФ были выполнены по программе Gaussian 09 [7] методом DFT с использованием функционалов B3LYP [8], CAM-B3LYP [9], B2PLYP [10], B97D [11], PBE [12], Ic-wPBE [13], M06 [14], M06-2X [14], а также методом MP2 [15]. В расчетах использовались базисные наборы 6-31++G\*\* [16], cc-pVTZ [17] и aug-cc-pVTZ [17], заимствованные из базы [18].

Для исследования влияния природы заместителей на геометрическое и электронное строение был квантово-химически изучен ряд: фталимид, 3-АФ, 3-НФ и 4-АФ. Визуализация геометрической структуры молекул и ИК спектров выполнялась с помощью программы ChemCraft [19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 экспериментальный ИК-спектр твердого 3-АФ сопоставлен со спектрами индивидуальной молекулы 3-АФ, рассчитанными разными методами, а в табл. 1 и 2 приведены частоты с указанием распределения потенциальной энергии нормальных колебаний по внутренним координатам. При сопоставлении спектров следует учесть, что вследствие коллективных взаимодействий в кристалле экспериментальный спектр может несколько отличаться от спектра молекулы в газовой фазе, и это обстоятельство может внести дополнительный вклад в отличие расчетного положения пиков от экспериментального, вызванного неточностью соответствующего теоретического метода.

В диапазоне частот выше 600  $cm^{-1}$ , в целом, наблюдается согласие рассчитанных спектров с экспериментальным. Однако характерное для большинства квантово-химических методов расчета завышение частот колебаний по сравне-

нию с экспериментом в случае молекулы 3-АФ прослеживается отчетливо. Наиболее заметно это проявляется для расчетов, выполненных на теоретических уровнях LC-wPBE/aug-cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ. Исключение из отмеченной тенденции представляют расчеты PBE/aug-cc-pVTZ и B97D/aug-cc-pVTZ, в которых частоты колебаний в обсуждаемом диапазоне оказались даже меньше, чем в экспериментальном спектре. Однако последнее заключение не относится к группе частот в районе 3000-4000 см<sup>-1</sup>, которые данные методы также завышают, но несколько меньше, чем остальные.

Обсуждая диапазон частот 600-1600 см<sup>-1</sup> можно отметить, что лучшее согласие расчетного и экспериментального спектров среди всего набора использованных в работе теоретических методов наблюдается для B3LYP/cc-pVTZ.

Для частот нормальных колебаний, в потенциальную энергию которых основной вклад вносят внутренние координаты растяжения связей, характерна отчетливая корреляция частоты и

длины связи, предсказываемых в расчетах - чем больше длина связи, тем ниже частота колебаний.

Иная картина наблюдается в диапазоне рассчитанных частот 50-600 см<sup>-1</sup>. Количественное совпадение спектров отмечается лишь для двух соответствующих пар методов – CAM-B3LYP/6-31++G\*\* и M06/cc-pVTZ, а также PBE/aug-cc-pVTZ и LC-wPBE/cc-pVTZ. В остальных случаях различие в предсказываемых частотах колебаний может достигать 30% и более. При этом выбор наиболее надежного метода расчета частот колебаний в этой области на основе сопоставления расчетного спектра с экспериментальным невозможен, поскольку последний в данной работе ограничен снизу частотой 400 см<sup>-1</sup>.

Отметим, что использование единых для всего спектрального диапазона масштабирующих коэффициентов, рекомендуемых для соответствующих сочетаний метод/базис [20] не приводит к удовлетворительному согласованию расчетного спектра с экспериментальным.

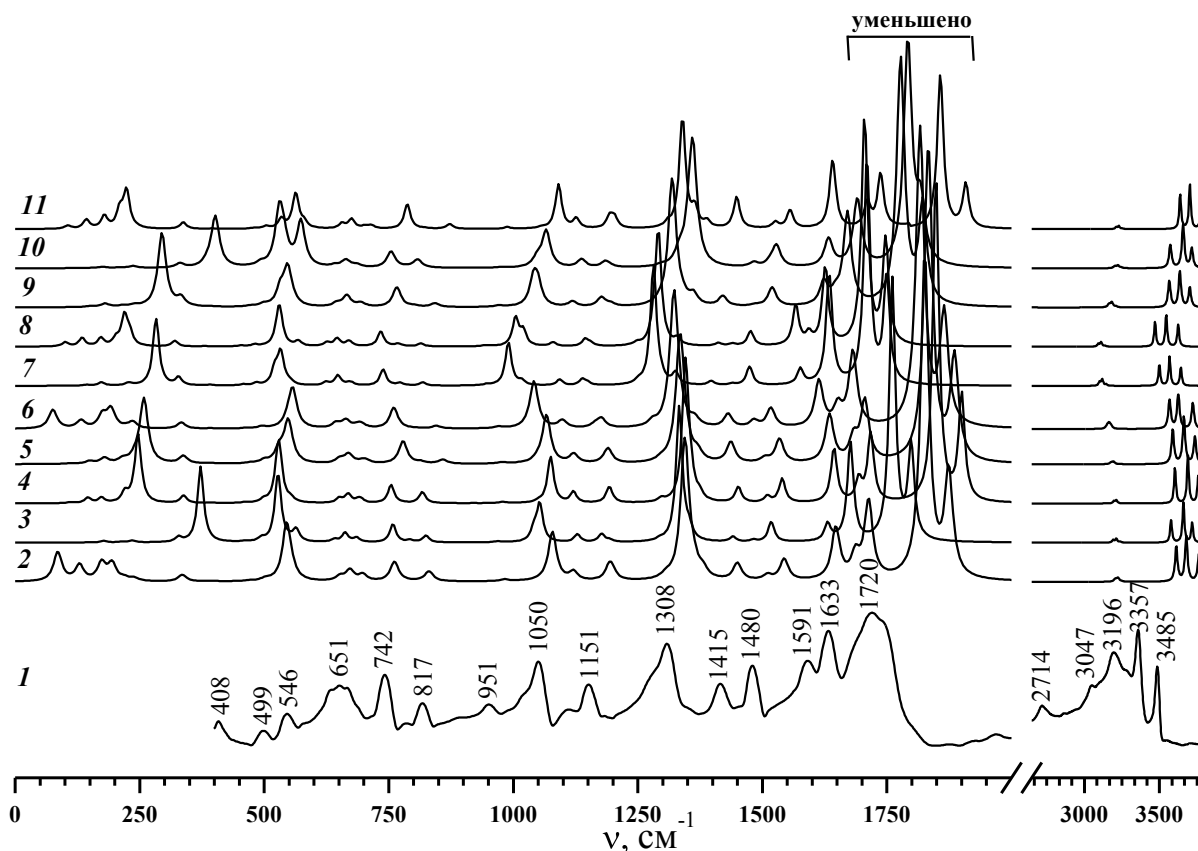


Рис. 2. Экспериментальный ИК спектр молекулы 3-АФ (1) и рассчитанные различными методами: 2 – CAM-B3LYP/6-31++G\*\*, 3 – B2LYP/6-31++G\*\*, 4 – M06-2X/6-31++G\*\*, 5 – M06-2X/aug-cc-pVTZ, 6 – M06/aug-cc-pVTZ, 7 – B97D/aug-cc-pVTZ, 8 – PBE/aug-cc-pVTZ, 9 – B3LYP/cc-pVTZ, 10 – MP2/cc-pVTZ, 11 – LC-wPBE/cc-pVTZ

Fig. 2. Experimental IR spectrum of molecule 3-AF (1) and calculated one by different methods: 2 – CAM-B3LYP/6-31++G\*\*, 3 – B2LYP/6-31++G\*\*, 4 – M06-2X/6-31++G\*\*, 5 – M06-2X/aug-cc-pVTZ, 6 – M06/aug-cc-pVTZ, 7 – B97D/aug-cc-pVTZ, 8 – PBE/aug-cc-pVTZ, 9 – B3LYP/cc-pVTZ, 10 – MP2/cc-pVTZ, 11 – LC-wPBE/cc-pVTZ

Таблица 1

Рассчитанные значения частот ( $\omega_i$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ), интенсивностей (в скобках,  $\text{km/mole}$ ) и приближенное описание колебаний в диапазоне 0-600  $\text{cm}^{-1}$   
 Table 1. Calculated values of frequencies ( $\omega_i$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ), intensities (in brackets,  $\text{km/mole}$ ) and approximate description of vibrations in the range of 0-600  $\text{cm}^{-1}$

i	Эксперим.	M06-2X/ aug-cc-pVTZ	M06/ aug-cc-pVTZ	B97D/ aug-cc-pVTZ	PBE/ aug-cc-pVTZ	CAM-B3LYP/ 6-31++G**	M06-2X/ 6-31++G**	B2PLYP/ 6-31++G**	LC-wPBE/ cc-pVTZ	B3LYP/ cc-pVTZ	MP2/ cc-pVTZ	Приближенное описание <sup>a</sup>
1		111(1)	76(48)	106(1)	100(10)	86(74)	112(2)	110(~0)	106(8)	111(1)	110(1)	twistL(N <sub>12</sub> -H)
2		149(6)	132(19)	144(2)	134(21)	129(40)	146(13)	146(1)	143(22)	151(2)	146(1)	fold(C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )
3		179(14)	175(32)	173(8)	172(20)	174(45)	173(13)	177(4)	179(32)	180(8)	175(3)	fold(C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ), OPB(N <sub>12</sub> )
4		216(9)	222(3)	226(3)	203(17)	219(7)	220(25)	213(2)	210(44)	215(3)	212(1)	$\varphi$ (C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> ), $\varphi$ (C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>8</sub> ), $\varphi$ (HN <sub>16</sub> H)
5		241(11)	236(16)	230(3)	230(28)	239(7)	237(9)	235(5)	242(2)	239(4)	237(5)	fold(C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> )
6		259(165)	192(49)	283(171)	219(77)	195(43)	247(171)	372(193)	224(96)	295(189)	402(129)	OPB(C <sub>1</sub> -N <sub>16</sub> ), $\varphi$ (CN <sub>16</sub> H), $\varphi$ (HN <sub>16</sub> H)
7		338(19)	334(15)	328(20)	321(14)	336(17)	338(19)	328(12)	337(16)	333(21)	330(10)	$\varphi$ (C <sub>3</sub> C <sub>8</sub> O <sub>14</sub> ), $\varphi$ (N <sub>12</sub> C <sub>8</sub> O <sub>14</sub> ), $\varphi$ (C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> N <sub>16</sub> )
8	408	394(1)	393(1)	390(1)	381(1)	397(1)	394(1)	390(1)	396(1)	394(1)	386(9)	$\varphi$ (C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N <sub>16</sub> ), $\varphi$ (C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> O <sub>15</sub> )
9		473(2)	465(1)	457(2)	454(2)	470(1)	460(1)	461(2)	478(1)	471(2)	459(1)	twistL(N <sub>12</sub> -H), dif(Bz)
10	500	500(7)	496(5)	484(6)	481(4)	503(5)	499(7)	495(8)	503(6)	499(6)	493(8)	def(Py), def(Bz), $\varphi$ (C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> )
11	546	530(33)	549(8)	521(39)	568(12)	545(57)	526(31)	530(21)	534(24)	532(41)	574(115)	tors(C <sub>1</sub> -N <sub>16</sub> )
12		548(100)	557(97)	533(81)	531(73)	545(91)	530(137)	527(155)	564(87)	547(92)	539(50)	OPB(H <sub>13</sub> )
13		555(11)	546(8)	539(3)	528(39)	557(11)	553(9)	551(5)	557(6)	554(10)	548(1)	def(Py), def(Bz)
14	580	570(1)	575(1)	551(7)	538(1)	570(1)	559(1)	564(30)	580(13)	568(1)	530(134)	OPB(C <sub>1</sub> , C <sub>3</sub> ), tors(C <sub>1</sub> -N <sub>16</sub> )

Примечание: а - приближенное описание колебательной моды составлено по данным расчета РПЭ. Первой указана координата с наибольшим вкладом в РПЭ; координаты с вкладом, меньшим ~7%, опущены. Обозначения координат: r,  $\varphi$  – изменения указанных в скобках длин связей или валентных углов, соответственно; def(Py) – плоская деформация пиррольного цикла; def(Bz) – плоская деформация бензольного цикла; twist – скручивание цикла, указанного в скобках; OPB – выход атома или связи, указанных в скобках, из плоскости молекулы; twistL – скручивание вокруг оси, указанной в скобках; fold – складывание молекулы по связи, указанной в скобках; tors – поворот группы вокруг связи в скобках

Note: a - approximate description of vibrational mode on calculation of DPE. As the first, the coordinate with maximal contribution in DPE is given; coordinates with contribution of less than 7% is not shown. Description of coordinates: r,  $\varphi$  – change of indicated in brackets bond lengths and bond angles, respectively; def(Py) – planar deformation pyrrole cycle; def(Bz) – planar deformation benzene cycle; twist – twisting cycle showed in brackets; OPB – output atom or bond showed in brackets, from the plane of molecule; twistL – twisting around axis showed in brackets; fold – folding molecule along the bond indicated in brackets; tors – turn group around the bond in brackets

Таблица 2

Рассчитанные значения частот ( $\omega_i$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ), интенсивностей (в скобках,  $\text{km/mole}$ ) и приближенное описание колебаний в диапазоне  $600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$

Table 2. Calculated frequencies ( $\omega_i$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ), intensities (in brackets,  $\text{km/mole}$ ) and approximate description of vibrations in the range of  $600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$

i	Эксперим.	M06-2X/ aug-cc-pVTZ	M06/ aug-cc-pVTZ	B97D/ aug-cc-pVTZ	PBE/ aug-cc-pVTZ	CAM-B3LYP/ 6-31++G**	M06-2X/ 6-31++G**	B2PLYP/ 6-31++G**	LC-wPBE/ cc-pVTZ	B3LYP/ cc-pVTZ	MP2/ cc-pVTZ	Приближенное описание <sup>a</sup>
15	651	652(12)	644(13)	624(8)	626(10)	652(11)	651(12)	641(6)	656(13)	645(9)	642(5)	$\phi(\text{CN12C})$ , $\phi(\text{CCN12})$
16		670(24)	664(20)	648(26)	646(20)	672(28)	668(22)	662(24)	675(24)	666(28)	663(17)	$\phi(\text{CCO15})$
17		696(6)	688(9)	669(4)	669(8)	697(7)	688(7)	685(6)	702(6)	691(4)	673(3)	$\phi(\text{CCO14})$
18		705(7)	697(7)	675(5)	672(6)	699(8)	695(7)	686(5)	715(8)	697(5)	687(6)	twist(Py+Bz)
19	742	779(6)	760(53)	739(41)	734(39)	762(50)	755(46)	758(46)	787(64)	766(51)	754(41)	OPB(C4, C5, C8)
20		811(1)	801(~0)	773(6)	769(7)	789(1)	777(1)	792(5)	817(1)	800(3)	786(2)	$\phi(\text{C4C5C6})$ , $\phi(\text{CNH13})$
21		815(4)	802(1)	784(~0)	783(~0)	816(1)	810(1)	804(1)	823(1)	809(1)	804(1)	OPB(C5, C6, C7, C8)
22	817	859(10)	846(7)	818(8)	814(7)	831(25)	818(28)	825(17)	872(12)	843(10)	808(20)	twist(Py+Bz)
23		932(~0)	903(~0)	879(~0)	872(~0)	920(~0)	919(~0)	903(~0)	940(~0)	909(~0)	903(~0)	OPB(C4, C6)
24	951	978(3)	971(3)	946(3)	945(2)	982(5)	978(3)	968(3)	987(4)	971(4)	964(~0)	$\phi(\text{CN16H})$ , $\phi(\text{C3C4C5})$
25		1017(1)	974(1)	965(~0)	957(~0)	1013(1)	1004(1)	984(~0)	1038(1)	996(~0)	974(1)	OPB(C4-H9, C5-H10, C6-H11)
26		1048(7)	1030(3)	990(110)	1005(71)	1054(2)	1050(3)	1041(29)	1057(3)	1041(70)	1048(21)	$\phi(\text{CN16H})$ , $\phi(\text{CCH9})$
27	1066	1066(123)	1042(119)	1017(10)	1020(37)	1079(126)	1075(119)	1053(96)	1091(113)	1050(48)	1066(93)	$\phi(\text{CN12H})$ , $\phi(\text{CCH})$ , $r(\text{C-C})\text{Bz}$
28	1108	1121(23)	1098(20)	1093(15)	1080(9)	1121(22)	1120(27)	1129(20)	1126(25)	1119(13)	1137(21)	$\phi(\text{CN16H})$ , $\phi(\text{CCH11})$
29	1151	1188(15)	1164(9)	1139(15)	1144(19)	1194(44)	1191(15)	1177(21)	1193(30)	1177(23)	1184(13)	$\phi(\text{CCH10})$ , $\phi(\text{CCH11})$
30		1191(24)	1177(24)	1149(7)	1156(7)	1202(7)	1194(27)	1194(5)	1203(26)	1195(7)	1192(4)	$\phi(\text{CCH9})$
31		1297(7)	1280(12)	1250(8)	1248(6)	1306(9)	1297(9)	1294(5)	1311(10)	1293(5)	1298(3)	$\phi(\text{CCH})$ , def(Py+Pz)
32	1308/1350	1335(321)	1318(51)	1281(307)	1283(32)	1344(359)	1346(360)	1333(335)	1340(282)	1319(327)	1333(32)	def(Py+Pz)
33		1346(33)	1324(311)	1296(8)	1291(285)	1363(27)	1357(41)	1338(16)	1364(46)	1340(11)	1353(49)	$\phi(\text{CCH13})$ , $r(\text{C-N12})$
34		1370(22)	1364(18)	1326(29)	1329(16)	1382(19)	1375(16)	1353(26)	1389(15)	1362(25)	1360(296)	$r(\text{C-N16})$ , $\phi(\text{CCH11})$

Продолжение таблицы

i	Эксперим.	M06-2X/ aug-cc-pVTZ	M06/ aug-cc-pVTZ	B97D/ aug-cc-pVTZ	PBE/ aug-cc-pVTZ	CAM-B3LYP/ 6-31++G**	M06-2X/ 6-31++G**	B2PLYP/ 6-31++G**	LC-wPBE/ cc-pVTZ	B3LYP/ cc-pVTZ	MP2/ cc-pVTZ	Приближенное описание <sup>a</sup>
35	1415	1436(52)	1431(34)	1397(10)	1412(7)	1450(43)	1452(39)	1441(13)	1448(80)	1420(25)	1483(10)	r(C-C)Py, r(C-C)Bz
36		1505(11)	1483(18)	1440(4)	1440(6)	1511(13)	1510(15)	1482(5)	1526(15)	1486(3)	1516(9)	r(C2-C3), φ(CCH9)
37	1480	1534(61)	1517(49)	1474(47)	1476(37)	1544(54)	1540(60,7)	1518(51)	1556(47)	1520(48)	1528(54)	r(C1-N16), r(C1-C6), r(C4-C5), φ(CCH)
38	1591	1635(121)	1613(118)	1576(40)	1567(101)	1647(132)	1644(138,3)	1631(43)	1641(176)	1623(58)	1633(71)	φ(HN16H), φ(CN16H)
39	1645	1683(57)	1652(48)	1602(1)	1593(26)	1687(57,4)	1694(55)	1651(3)	1711(64)	1647(23)	1658(2)	r(C1-C2), r(C3-C4), φ(HN16H)
40	1633	1706(153)	1682(191)	1634(283)	1626(198)	1713(197,6)	1718(176)	1677(250)	1737(137)	1671(234)	1691(172)	r(C-C)Bz
41	1720	1833(810)	1816(761)	1710(576)	1705(579)	1826(827,4)	1848(828)	1761(668)	1857(792)	1777(630)	1792(570)	r(C7-O15)
42	1750	1886(262)	1865(283)	1749(270)	1747(265)	1874(267,4)	1900(269)	1799(241)	1908(223)	1822(252)	1818(144)	r(C8-O14)
43		3178(4)	3151(7)	3101(9)	3094(7)	3205(6,7)	3196(5)	3192(7)	3212(5)	3164(7)	3203(5)	r(C-H10), r(C-H11)
44		3194(5)	3165(12)	3119(17)	3112(11)	3224(9,8)	3212(8)	3213(10)	3230(7)	3182(13)	3223(7)	r(C-H10), r(C-H11)
45		3236(1)	3177(6)	3146(4)	3138(2)	3249(1,2)	3255(1)	3236(2)	3255(1)	3209(2)	3246(2)	r(C-H9)
46		3588(87)	3566(74)	3499(53)	3470(62)	3611(88,9)	3603(90)	3576(58)	3637(87)	3565(66)	3572(60)	r(N16-H18), r(N16-H17)
47		3662(119)	3625(87)	3567(74)	3544(80)	3678(115,9)	3689(127)	3658(102)	3702(116)	3635(91)	3657(113)	r(N12-H13)
48		3735(69)	3721(66)	3642(46)	3624(56)	3762(71,3)	3758(71)	3717(51)	3778(67)	3701(50)	3714(50)	r(N16-H17), r(N16-H18)

Примечание: a - приближенное описание колебательной моды составлено по результатам расчета РПЭ. Первой указана координата с наибольшим вкладом в РПЭ; координаты с вкладом, меньшим ~7%, опущены. Обозначения координат: r, φ – изменения указанных в скобках длин связей или валентных углов, соответственно; def(Py) – плоская деформация пиррольного цикла; def(Bz) – плоская деформация бензольного цикла; twist - скручивание цикла, указанного в скобках; OPB – выход атома или связи, указанных в скобках, из плоскости молекулы

Note: a - approximate description of vibrational mode on calculation of DPE. As the first, the coordinate with maximal contribution in DPE is given; coordinates with contribution of less than 7% is not shown. Description of coordinates: r, φ – change of indicated in brackets bond lengths and bond angles, respectively; def(Py) – planar deformation of pyrrole cycle; def(Bz) – planar deformation of benzene cycle; twist – twisting cycle showed in brackets; OPB – output of atom or bond showed in brackets from the plane of molecule

Несмотря на кажущуюся простоту молекулы 3-АФ, при расчете ее структуры разные сочетания метод/базис приводят в некоторых случаях к различиям в структурных параметрах молекулы, намного превышающим погрешности, характерные для сегодняшнего состояния основных экспериментальных методов определения структуры свободных молекул – микроволновой спектроскопии и газовой электронографии. Основные структурные параметры молекулы 3-АФ, рассчитанные в разных приближениях, приведены в табл. 3.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 1, 2 и 3 показывает, что различие в предсказываемых спектрах отчетливо коррелирует с различиями в соответствующих им структурах. Например, разброс в предсказываемой средней длине связи С-С в бензольном фрагменте составляет 0,02 Å (1,386 Å по данным LC-wPBE/cc-pVTZ и 1,402 Å по данным B97D и PBE с базисом aug-cc-pVTZ). Соответственно, частоты колебаний с преимущественным вкладом внутренней координаты С-С (см. например частоты 27, 32-35 в табл. 2) выше в расчетах методом LC-wPBE/cc-pVTZ и ниже в двух других, и это подтверждается экспериментальным спектром. В полной мере это

относится и к колебаниям связей С-Н и N-H, что отчетливо прослеживается на рис. 1 в сочетании с табл. 3, а также к частотам колебаний связей С=О, хорошо отделяющимся от остальных.

Наряду с количественными различиями в структурных параметрах молекулы 3-АФ, следует отметить различие в предсказываемом строении аминогруппы. Так, расчеты M06/aug-cc-pVTZ и CAM-B3LYP/6-31++G\*\* дают плоскую или очень близкую к плоской конфигурацию связей атома азота во фрагменте –NH<sub>2</sub>, в то время как расчеты B2PLYP/6-31++G\*\* и B3LYP/cc-pVTZ приводят к пирамидальной конфигурации связей атома азота (табл. 3). Однако колебания пирамидальной инверсии аминогруппы плохо отделяются от колебаний по другим внутренним координатам, и поэтому проследить связь пирамидальности конфигурации связей при атоме азота аминогруппы сложно. Это заключение можно отнести ко всей области частот деформационных колебаний. Как видно из спектров на рис. 2, диапазон нормирующих коэффициентов для приведения расчетных значений частот к экспериментальным для этой области ожидается существенно шире, чем для области валентных колебаний.

Таблица 3

Квантово-химически рассчитанные структурные параметры молекулы 3-аминофталимида  
Table 3. Structural parameters of 3-anibophthalimide according to quantum-chemical calculations

Параметры Å, град.	M06-2X/ aug-cc-pVTZ	M06/aug- cc-pVTZ	B97D/aug- cc-pVTZ	PBE/aug- cc-pVTZ	CAM-B3LYP/ 6-31++G**	M06-2X/ 6-31++G**	B2PLYP/ 6-31++G**	LC-wPBE/ cc-pVTZ	B3LYP/ cc-pVTZ	MP2/cc- pVTZ
r(N12-C8)	1,396	1,396	1,407	1,407	1,397	1,400	1,402	1,390	1,400	1,401
r(N12-C7)	1,393	1,393	1,405	1,403	1,395	1,396	1,398	1,388	1,397	1,392
r(N16-C1)	1,361	1,353	1,367	1,363	1,361	1,364	1,372	1,356	1,363	1,373
r(C3-C8)	1,497	1,488	1,498	1,498	1,497	1,500	1,496	1,495	1,495	1,489
r(C2-C7)	1,473	1,462	1,473	1,470	1,470	1,476	1,474	1,471	1,471	1,475
r(C-C) <sub>ср.бенз.</sub>	1,391	1,388	1,402	1,402	1,395	1,396	1,399	1,386	1,395	1,395
r(C8-O14)	1,199	1,199	1,214	1,218	1,209	1,206	1,212	1,199	1,206	1,212
r(C7-O15)	1,208	1,208	1,224	1,229	1,218	1,215	1,220	1,207	1,215	1,219
r(C6-H11)	1,083	1,084	1,088	1,092	1,086	1,086	1,084	1,084	1,083	1,083
r(N12-H13)	1,007	1,006	1,010	1,015	1,010	1,010	1,008	1,006	1,007	1,008
r(N16-H17)	1,003	1,001	1,007	1,010	1,005	1,006	1,006	1,001	1,003	1,005
r(N16-H18)	1,008	1,007	1,010	1,016	1,010	1,011	1,010	1,006	1,008	1,009
r(H <sub>18</sub> --O <sub>15</sub> )	2,273	2,257	2,328	2,261	2,276	2,270	2,289	2,284	2,289	2,262
τ(C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	0,09	0	0,11	0,07	0,05	0,08	0,17	0,08	0,12	0,21
τ(C <sub>7</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>8</sub> )	-0,43	0	-0,46	-0,37	-0,26	-0,47	-0,69	-0,37	-0,49	-0,76
τ(C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> )	179,1	0	179,0	179,2	179,5	179,0	178,6	179,3	178,9	178,5
Σ(-NH <sub>2</sub> )	355,9	360,0	355,5	357,7	359,0	356,2	351,3	357,8	355,1	347,9

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получен и интерпретирован ИК спектр молекулы 3-аминофталимида. В рамках десяти различных квантово-химических методов выполнены расчеты структуры и колебательного спектра этой молекулы. Анализ теоретических колебательных спектров и расчетами структурных

параметров позволил установить корреляцию между предсказываемыми спектральными и структурными характеристиками. Показано, что квантово-химические расчеты на использованном теоретическом уровне дают разброс в предсказании спектров и геометрического строения исследуемой молекулы, существенно превышающий

погрешности основных экспериментальных методов определения структуры свободных молекул как микроволновая спектроскопия и газовая электронография.

*Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку расчетной части работы (грант № 13-03-00975а) и Российский Научный Фонд (грант №14-23-00204) за поддержку экспериментальной части.*

#### ЛИТЕРАТУРА

#### REFERENCES

1. **Sinha G. K., Mehra R.K., Kumar S.** // Orient. J. Chem. 2011. V. 27. N.3. P. 1261-1264.
2. **Mavri-Damelin D., Wilden J., Mani A.R., Selden C., Hodgson H.J., Damelin L.H.** // Bioconjug Chem. 2009. V. 20. N 2. P. 266-273.
3. **Neumann H., Klaus S., Klawonn M., Strubing D., Hubner S., Gordes D., Wangelin A.J., Lalk M., Beller M.** // Z. Naturforsch. C: J. Biosci. 2004. V. 59b. P. 431-438.
4. **Kumar J., Kumar Sinha G., Kumar M., Sheel R.** // Internat. Multidiscipl. Research J. 2012. V. 2. N 9. P. 24-26.
5. **Krivul'ko K.F., Klishchenko A.P.** // J. Appl. Spectrosc. 2006. V. 73. N 6. P. 822-828.
6. **Ostrovskaya V.M., Maryashkina T.A., Lomakina L.V., Kashirina N.E.** 3-anibophtalimide. Methods of obtaining chemical substancies. M.: IREA. 1970. 26 p. (in Russian).  
**Островская В.М., Марьяшкина Т.А., Ломакина Л.В., Каширина Н.Е.** 3-аминфоталоимид. Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА. 1970. 26 с.
7. Gaussian 09, Revision A.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
8. **Becke A.D.** // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
9. **Yanai T., Tew D., Handy N.** // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. P. 51-57.
10. **Grimme S.** // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 034108.
11. **Grimme S.** // J. Comp. Chem. 2006. V. 27. P. 1787-1799.
12. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3868.
13. **Vydrov O.A., Scuseria G.E., Perdew J.P.** // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 154109.
14. **Zhao Y., Truhlar D.G.** // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215-241.
15. **Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J.** // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 503-506.
16. **Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.V.** // J. Comp. Chem. 1983. V. 4. P. 294.
17. **Dunning T.H.** // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007.
18. **Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L.** // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. N 3. P. 1045-1052.
19. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** ChemCraft 1.6 (build 332). <http://chemcraftprog.com/index.html>.
20. <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.

*Поступила в редакцию 02.02.2016 г.*

*Принята к опубликованию 15.03.2016 г.*