

## АНАЛИЗ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП В РЯДЕ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

Г. А. ПИЦЕВИЧ<sup>1</sup>, Е. Н. КОЗЛОВСКАЯ<sup>1</sup>, И. Ю. ДОРОШЕНКО<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 60, 01033, г. Киев, Украина

Проведен анализ влияния строения и среды на спектральные характеристики валентных колебаний карбонильных групп ряда структурных фрагментов поли-3-гидроксибутирата. Поиск равновесных конфигураций и расчет ИК-спектров модельных структурных фрагментов осуществлялись с помощью пакета Gaussian в приближении B3LYP/cc-pVDZ. Показано, что с ростом числа структурных единиц наблюдается характерное изгибание цепочки поли-3-гидроксибутирата. Для объяснения различий вычисленных и экспериментальных частот валентных колебаний C=O-групп была рассчитана кривая потенциальной энергии, обусловленная варьированием длины C=O-связи, с последующим численным решением одномерного колебательного уравнения Шрёдингера. Влияние среды учитывалось в рамках модели поляризуемого континуума. Учет перечисленных выше факторов, влияющих на частоты валентных колебаний карбонильных групп, позволил существенно сблизить результаты теоретических расчетов с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** поли-3-гидроксибутират; водородная связь; поверхность потенциальной энергии; конформационный анализ; модель поляризуемого континуума.

## ANALYSIS OF THE CARBONYL GROUP STRETCHING VIBRATIONS IN SOME STRUCTURAL FRAGMENTS OF POLY-3-HYDROXYBUTYRATE

G. A. PITSEVICH<sup>a</sup>, E. N. KOZLOVSKAYA<sup>a</sup>, I. Y. DOROSHENKO<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

<sup>b</sup>Taras Shevchenko National University of Kiev, Volodymyrska street, 60, 01033, Kiev, Ukraine

The structure and the medium effects exerted on the spectral characteristics of the carbonyl group stretching vibrations in some structural fragments of poly-3-hydroxybutyrate have been analyzed. Calculations of the equilibrium configurations and IR spectra were carried out using the Gaussian package in the approximation B3LYP/cc-pVDZ. It has been shown that typical bending of the poly-3-hydroxybutyrate chain is observed with an increase in the number of structural units. In order to explain the difference between the calculated and experimental frequencies of the C=O group stretching vibrations, the calculations of the potential energy curve associated with variations in the length of C=O bond and the subsequent numerical solution of a one-dimensional vibrational

### Образец цитирования:

Пицевич Г. А., Козловская Е. Н., Дорошенко И. Ю. Анализ валентных колебаний карбонильных групп в ряде структурных фрагментов поли-3-гидроксибутирата // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2016. № 1. С. 49–55.

### For citation:

Pitsevich G. A., Kozlovskaya E. N., Doroshenko I. Y. Analysis of the carbonyl group stretching vibrations in some structural fragments of poly-3-hydroxybutyrate. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2016. No. 1. P. 49–55 (in Russ.).

### Авторы:

**Георгий Александрович Пицевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической оптики физического факультета.

**Екатерина Николаевна Козловская** – аспирант кафедры физической оптики физического факультета. Научный руководитель – Г. А. Пицевич.

**Ирина Юрьевна Дорошенко** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры экспериментальной физики физического факультета.

### Authors:

**George Pitsevich**, doctor of physics and mathematics, docent; associate professor at the department of physical optics, school of physics.

*pitsevich@bsu.by*

**Ekaterina Kozlovskaya**, postgraduate student at the department of physical optics, school of physics.

*kozlovskayaen@gmail.com*

**Irina Doroshenko**, doctor habilitatus of physics and mathematics; senior researcher at the department of experimental physics, school of physics.

Schrödinger equation have been performed. The medium effects have been taken into account within the scope of a polarizable continuum model. Owing to the inclusion of the above-mentioned factors which affect frequencies of the carbonyl groups stretching vibrations, correlation between the theoretical and experimental results has been improved significantly.

**Key words:** poly-3-hydroxybutyrate; hydrogen bond; potential energy surface; conformational analysis; polarizable continuum model.

Полигидроксиалканоаты (ПГА) – алифатические полиэфиры, синтезируемые многими микроорганизмами. По ряду физико-химических свойств они сходны с синтетическими полимерами и обладают термопластичностью, оптической активностью, пьезоэлектрическим эффектом, характеризуются биоразрушаемостью и биосовместимостью. Совокупность свойств, характерных для ПГА, делает их перспективными для применения в различных сферах. На базе семейства полимеров этого класса возможно получение спектра материалов с различными физико-механическими свойствами. Поли-3-гидроксибутират (ПГБ) является наиболее известным и изученным представителем ПГА.

Известно, что ПГБ состоит из двух параллельных спиральных структур, образуемых цепочкой пар водородных связей. Водородная связь возникает между С=О-группой одной спиральной структуры и СН<sub>2</sub>-группой другой спиральной структуры [1]. Водородная связь С—Н…О=С имеет изогнутую форму [2]. В ходе анализа регистрируемых ИК-спектров ПГБ [1, 3] отмечается, что большинство полос колебаний связаны одновременно с кристаллическим и аморфным состояниями полимера. В области валентных С=О-колебаний выделяют две полосы – 1723 и 1740 см<sup>-1</sup>. На основании температурных зависимостей эти полосы относят к колебаниям кристаллической и аморфной карбонильных групп соответственно. Кроме экспериментальных есть работы, в которых проводились квантово-химические расчеты спектра ПГБ, подтверждающие образование водородной связи и указывающие на то, что в димере частоты валентного колебания С=О-группы испытывают красное смещение примерно на 20 см<sup>-1</sup>.

Очевидна необходимость проведения дополнительных расчетов для более точного отнесения и выяснения природы полос колебаний 1723 и 1740 см<sup>-1</sup>, а также ответа на вопрос о том, что именно следует понимать под кристаллической и аморфной фазами ПГБ. Интерес также представляет проведение расчетов ИК-спектров ПГБ с учетом влияния полярности растворителя, а именно анализ того, какие изменения происходят в спектре при увеличении полярности среды.

### Методика расчетов

Для анализа влияния строения и среды на спектральные характеристики валентных колебаний карбонильных групп ПГБ были выполнены расчеты ряда его структурных фрагментов с помощью квантово-химического пакета Gaussian [4]. Поиск равновесных конфигураций и расчет ИК-спектров осуществлялись в приближении B3LYP/cc-pVDZ [5–8], которое согласно [1, 9] вполне приемлемо при анализе колебаний с малой амплитудой в органических молекулах. Валентные колебания С=О-связей в целом являются таковыми, однако достаточно высокое расположение первого возбужденного колебательного состояния (около 3000 см<sup>-1</sup> с учетом энергии нулевых колебаний) относительно минимума потенциальной кривой может служить причиной проявления эффектов ангармонизма [10, 11]. Если принять в качестве структурной единицы —ОС(СН<sub>3</sub>)НСН<sub>2</sub>С=О—, то исследуемые структурные фрагменты – модельные объекты (МО) – могут быть представлены как содержащие от двух до шести структурных единиц с метильной и метоксигруппами в качестве концевых. Равновесные конфигурации СН<sub>3</sub>[—ОС(СН<sub>3</sub>)НСН<sub>2</sub>С=О—]<sub>n</sub>СН<sub>3</sub> для  $n = 2$  и  $n = 5$  приведены на рис. 1.

### Расчеты частот валентных колебаний карбонильных групп в модельных фрагментах ПГБ. Учет влияния эффектов ангармонизма и конформационной активности

С ростом числа структурных единиц в энергетически предпочтительной конфигурации наблюдается характерное изгибание цепочки (см. рис. 1), которое может вести к спиралеобразной форме ПГБ, наблюдаемой экспериментально [1]. В табл. 1 приведены рассчитанные значения частот и интенсивностей ( $I$ ) валентных колебаний С=О-связей в исследуемых фрагментах.

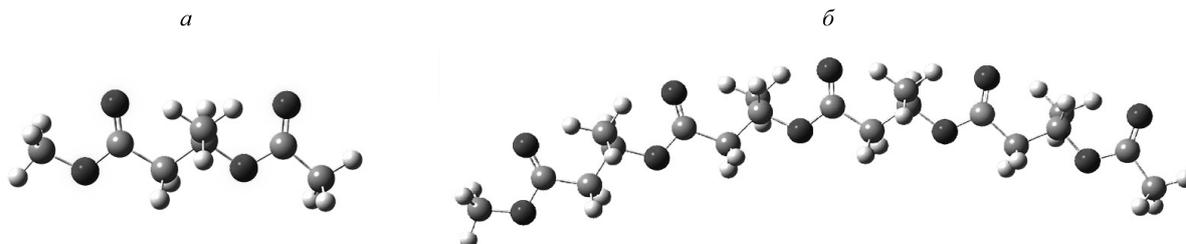


Рис. 1. Равновесные конфигурации модельных фрагментов ПГБ:  $a - n = 2$ ;  $b - n = 5$

Рассчитанные значения частот и ИК-интенсивностей  $\nu_{C=O}$ 

$n = 2$		$n = 3$		$n = 4$		$n = 5$		$n = 6$	
$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$								
1819	353	1819	362	1819	359	1818	346	1819	357
1808	66	1810	205	1811	334	1811	422	1811	488
		1799	39	1804	91	1805	186	1807	303
				1797	14	1800	2	1803	6
						1795	21	1798	7
								1796	24

Анализ форм нормальных колебаний карбонильных групп указывает на то, что они являются коллективными. Наиболее высокочастотное колебание ( $1819 \text{ см}^{-1}$ ) можно считать синфазным. Однако наблюдаемая тенденция в форме этого колебания с ростом  $n$  такова, что если при малых значениях  $n$  амплитуда  $C=O$ -колебаний примерно одинакова, то при больших  $n$  она начинает снижаться в направлении от метильного конца к метоксиокончанию. При этом в случае  $n = 6$   $C=O$ -связь, примыкающая к метоксигруппе, уже практически не принимает участия в этом колебании. Можно предположить, что с ростом длины ПГБ-цепочки синфазные колебания локализуются на небольших структурных фрагментах. Косвенно на это указывает и то, что частота данного колебания не зависит от количества структурных единиц (табл. 1). Остальные колебания карбонильных групп являются в той или иной мере антифазными. С ростом  $n$  все большее число  $C=O$ -групп (теперь начиная с метоксиоконца) для колебания  $1811 \text{ см}^{-1}$  движутся в фазе, их амплитуда уменьшается в противоположном случае колебания  $1819 \text{ см}^{-1}$  направлении. Однако колебания  $C=O$ -связи, примыкающей к метильной группе, происходят в противофазе. В целом ясно, что чем больше  $C=O$ -связей колеблется в фазе и чем меньше амплитуда противофазных колебаний, тем выше интенсивность таких колебаний. В свою очередь, этот факт является следствием сонаправленности  $C=O$ -связей в энергетически предпочтительной конфигурации (все торсионные углы углеродно-кислородного скелета близки к  $180^\circ$ ). Благодаря этому обстоятельству следует также ожидать совпадения соотношения интенсивностей синфазных и антифазных колебаний  $C=O$ -связей в ИК- и КР-спектрах вопреки ожиданиям, отмеченным в работе [1].

Экспериментальные значения частот максимумов полос поглощения, как следует из данных табл. 1, существенно ниже рассчитанных, что может быть обусловлено ограниченностью набора базисных функций. Для проверки этого предположения в приближении V3LYP/сс-pVTZ была оптимизирована геометрия и рассчитан ИК-спектр МО с  $n = 2$ . Значения частот синфазного и антифазного колебаний  $C=O$ -связей оказались равными  $1800$  и  $1791 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Сравнивая эти данные с результатами расчета в приближении V3LYP/сс-pVDZ, можно допустить, что последнее систематически завышает частоты исследуемых колебаний примерно на  $20 \text{ см}^{-1}$ . Для того чтобы оценить вклад эффектов ангармонизма в определение частоты  $\tilde{\nu}_{C=O}$ , в приближении V3LYP/сс-pVTZ была рассчитана одномерная поверхность потенциальной энергии (ППЭ), обусловленная изменением длины  $C=O$ -связи, примыкающей к метоксигруппе в модельном объекте  $n = 2$ . Длина связи варьировалась в интервале  $-0,4-1,0 \text{ \AA}$  с шагом  $0,1 \text{ \AA}$ . Остальные геометрические параметры оставались неизменными. Рассчитанная ППЭ представлена на рис. 2.

Для того чтобы найти  $\tilde{\nu}_{C=O}$ , необходимо решить следующее уравнение Шрёдингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_{C=O} l_0^2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial h^2} + \frac{2}{h_{C=O}^0 + h} \frac{\partial}{\partial h} \right] \Psi + U(h) \Psi = E \Psi,$$

где  $\mu_{C=O}$  – приведенная масса атомов кислорода и углерода;  $l_0$  –  $1 \text{ \AA}$ ;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $h = q/l_0$ ;  $q = l_{C=O} - l_{C=O}^0$ ;  $h_{C=O}^0 = l_{C=O}^0/l_0$ ;  $l_{C=O}$  – длина  $C=O$ -связи;  $l_{C=O}^0 = 1,2054 \text{ \AA}$  – значение равновесной длины  $C=O$ -связи;  $U(h)$  – потенциальная энергия, представленная на рис. 2. Приведенное уравнение Шрёдингера решалось численно – путем составления и последующей диагонализации матрицы гамильтониана. Способ решения детально описан в [12, 13]. Рассчитанные значения стационарных уровней энергии ( $E$ ) и частот переходов представлены в табл. 2.

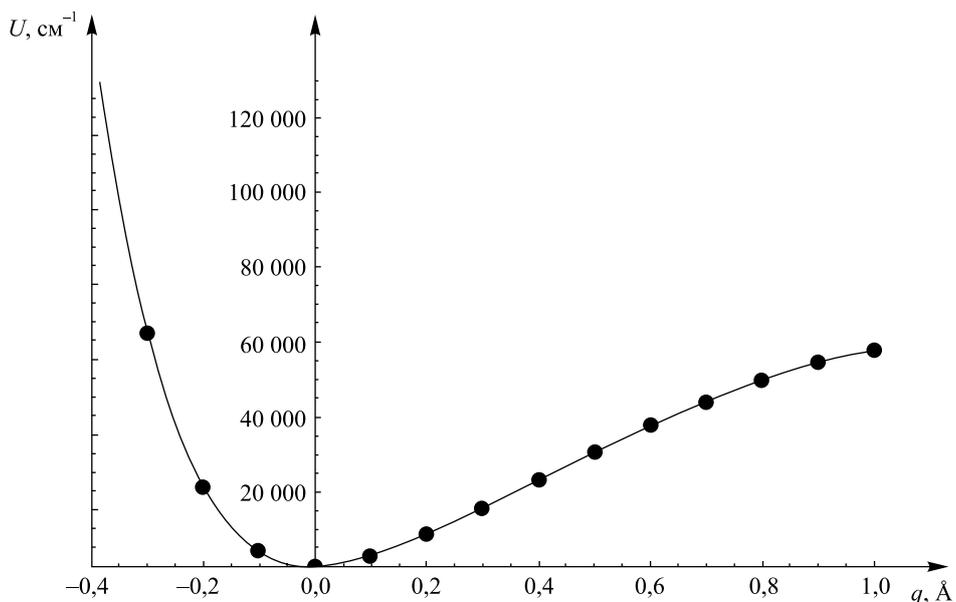


Рис. 2. Одномерная ППЭ, обусловленная изменением длины C=O-связи

Таблица 2

Рассчитанные значения энергии ( $E$ ) колебаний  $\nu_{C=O}$  и частот переходов в МО  $n = 2$ ,  $\text{см}^{-1}$

Колебательное квантовое число	$E_n$	$\tilde{\nu}_{C=O}$	$2\tilde{\nu}_{C=O}$	$3\tilde{\nu}_{C=O}$	$4\tilde{\nu}_{C=O}$
$n = 0$	895,50				
$n = 1$	2668,71	1773,21			
$n = 2$	4419,01		3523,51		
$n = 3$	6146,54			5251,04	
$n = 4$	7851,43				6955,93

Воспользовавшись известной формулой [14]

$$\chi_{ii} = \frac{1}{2} \tilde{\nu}_i^{\text{overton}} - \tilde{\nu}_i^{\text{fund}},$$

можно найти величину постоянной ангармоничности  $\chi_{C=O/C=O}$  для  $\tilde{\nu}_{C=O}$  ( $-11,46 \text{ см}^{-1}$ ), которая указывает на низкий ангармонизм анализируемых колебаний. Однако, объединяя два эффекта (ограниченность базисного набора и эффекты ангармонизма), можно считать, что гармонические расчеты в приближении B3LYP/сс-pVDZ систематически завышают значения частот  $\tilde{\nu}_{C=O}$  на  $50 \text{ см}^{-1}$ . Для оценки влияния конформационного строения на частоты  $\tilde{\nu}_{C=O}$  были рассчитаны конфигурации и ИК-спектры некоторых конформеров МО  $n = 4$ . На рис. 3 представлена равновесная конфигурация конформера 1 МО  $n = 4$ .

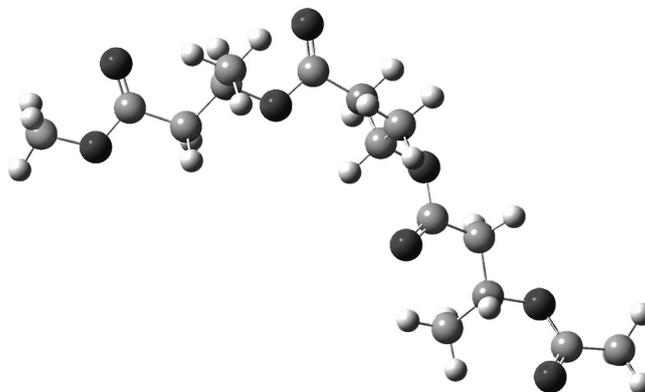


Рис. 3. Равновесная конфигурация конформера 1 МО  $n = 4$

В табл. 3 представлены значения частот  $\tilde{\nu}_{C=O}$  для трех конформеров МО  $n = 4$ .

Таблица 3

Рассчитанные значения частот  $\tilde{\nu}_{C=O}$  для трех конформеров МО  $n = 4$ 

Плоский конформер		Изогнутый конформер 1		Изогнутый конформер 2	
$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$	$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$	$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$
1819	359	1819	176	1819	203
1811	334	1817	479	1817	462
1804	91	1807	60	1807	51
1797	14	1799	119	1799	115

Не претендуя на общность выводов и помня об ограниченности числа объектов с альтернативной конфигурацией, отметим, что значения частот колебаний практически не чувствительны к конформационным особенностям МО, а интенсивность антифазных колебаний может существенно возрастать при переходе от плоской конфигурации к неплоской. Второе обстоятельство ожидаемо и объяснимо, так как в неплоских конфигурациях появляются почти антипараллельно направленные  $C=O$ -связи, что ведет к увеличению изменения дипольного момента при антифазных колебаниях и уменьшению изменения при синфазных. Отметим, что с ростом  $n$  максимум интенсивности смещается в область более низких частот спектрального интервала 1819–1795  $\text{см}^{-1}$ . Если эта тенденция будет иметь место и в случае дальнейшего увеличения  $n$ , согласие в значениях рассчитанных и экспериментально наблюдаемых частот будет достигнуто.

### Анализ кристаллической и аморфной фаз в ПГБ.

#### Учет полярности среды

Согласно [1] полоса 1723  $\text{см}^{-1}$  обусловлена  $\tilde{\nu}_{C=O}$  в кристаллической, а 1740  $\text{см}^{-1}$  – в аморфной фазах ПГБ. Температурная зависимость интенсивности этих полос свидетельствует в пользу такого предположения. В соответствии с [1] будем считать, что в кристаллической фазе ПГБ спиральные цепи, состоящие из энергетически предпочтительных плоских конфигураций углеродно-кислородного скелета, соединены между собой водородными связями типа  $C=O \cdots H(CH_2)$ , в то время как в аморфной фазе спиральные цепи имеют ограниченную длину и не соединены между собой водородными связями. Ясно, что влияние конформационного фактора, представленного в табл. 3, имело бы противоположные экспериментально наблюдаемой температурной зависимости интенсивности полос 1740 и 1723  $\text{см}^{-1}$ . С повышением температуры должна была бы расти интенсивность полосы 1723  $\text{см}^{-1}$  (см. табл. 3). Такая тенденция могла иметь место, если бы точки, в которых  $C=O$ -скелет отклоняется от плоской конфигурации, встречались бы с ростом температуры очень часто. Но в соответствии с данными, представленными в [1], такие точки даже в аморфной фазе встречаются очень редко. Поэтому следует считать, что обе полосы скорее обусловлены синфазными колебаниями  $C=O$ -связей, при этом полосе поглощения 1723  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебания  $C=O$ -связей, участвующих в формировании водородных связей между спиральями ПГБ, а полосе 1740  $\text{см}^{-1}$  – колебания  $C=O$ -связей, не участвующих в образовании водородной связи. Такая картина в целом согласована, поскольку правильно описывает отсутствие сдвигов полос и наличие перераспределения их интенсивности с ростом температуры. Более того, в соответствии с такой картиной свободные  $C=O$ -связи будут иметь место и в случае строго кристаллической фазы, и некоторое количество вовлеченных в образование водородных связей  $C=O$ -групп будет присутствовать в чисто аморфной фазе, что согласуется с экспериментально регистрируемым отсутствием случая полного исчезновения одной из двух полос поглощения.

Однако имеются аргументы в пользу иной природы водородных связей между спиральями ПГБ. Если принять результаты [1], где для возникновения  $C=O \cdots H(CH_2)$ -связи необходимо расстояние 2,62 Å между атомами O и H, то согласно нашим расчетам внутримолекулярная водородная связь тогда должна формироваться между каждой боковой метильной группой и одной из соседних  $C=O$ -групп, так как в любом из рассмотренных МО такое расстояние не превышало 2,62 Å. Поскольку число формирующихся межспиральных водородных связей на единицу длины спирали существенно меньше числа внутримолекулярных водородных связей, то переход от кристаллической фазы к аморфной вряд ли сопровождался бы столь значительным перераспределением интенсивности полос 1740 и 1723  $\text{см}^{-1}$ . Поэтому можно предположить, что межспиральные водородные связи имеют иную природу (например, в качестве межспирального водородного мостика выступают молекулы воды).

Экспериментальные данные свидетельствуют, что при помещении ПГБ в КВг наблюдается смещение полос (синхронный сдвиг обеих полос поглощения в низкочастотную область). Отсюда можно сделать вывод о том, что это не перераспределение долей кристаллической и аморфной фаз. Предположим, что мы имеем дело с сухим раствором анализируемого ПГБ в полярном растворителе. Как известно, значение диэлектрической проницаемости для КВг  $\epsilon = 5$ . Для анализа влияния полярности среды на частоты  $\tilde{\nu}_{C=O}$  были выполнены расчеты равновесных конфигураций и ИК-спектров анализируемых ранее конформеров МО  $n = 4$  в среде с  $\epsilon = 5$  в рамках модели поляризуемого континуума [15–17] с использованием приближения В3LYP/сс-рVDZ. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Рассчитанные значения частот  $\tilde{\nu}_{C=O}$  для конформеров МО  $n = 4$  в среде с  $\epsilon = 5$ 

Плоский конформер		Изогнутый конформер 1		Изогнутый конформер 2	
$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$	$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$	$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$
1795	660	1795	141	1795	124
1790	444	1794	909	1794	938
1783	109	1787	53	1786	49
1777	17	1780	178	1780	173

Из сравнения данных табл. 3 и 4 видно, что частоты всех колебаний подвержены красному сдвигу, величина которого составляет 20–25  $\text{см}^{-1}$ . Делая дополнительное предположение о том, что аналогичному красному сдвигу подвержены и колебания С=О-групп, участвующих в формировании водородных связей, можно адекватно описать картину экспериментально наблюдаемых изменений в ИК-спектре как результат роста полярности среды.

В приближении В3LYP/сс-рVDZ была проведена оптимизация геометрии и выполнен расчет ИК-спектров ряда структурных фрагментов ПГБ. В результате расчетов подтверждается изгибание цепочки, наблюдаемое экспериментально. Показано, что колебания карбонильных групп являются коллективными. Наиболее высокочастотное колебание (1819  $\text{см}^{-1}$ ) можно считать синфазным. Выдвинуто предположение о том, что с ростом длины цепочки ПГБ синфазные колебания локализуются на небольших структурных фрагментах. Остальные колебания карбонильных групп антифазные. Завышение рассчитанных частот колебаний С=О-группы по отношению к экспериментальным может быть связано с ограниченностью базисного набора и наличием эффекта ангармонизма. С помощью расчета одномерной поверхности потенциальной энергии (1D ППЭ), а также численного решения уравнения Шрёдингера было определено, что в результате этих эффектов значения частот колебаний С=О-группы систематически завышаются на 50  $\text{см}^{-1}$  в гармонических расчетах в приближении В3LYP/сс-рVDZ, что объясняет несовпадение рассчитанных значений частот с экспериментальными. Анализ влияния конформационного строения на частоты валентных колебаний С=О-группы показал, что значения частот практически не чувствительны к конформационным особенностям структурных фрагментов ПГБ в отличие от интенсивности, которая может увеличиваться при переходе к неплоской конфигурации. С учетом влияния конформационного фактора приводятся аргументы в пользу предположения о том, что полосы 1723 и 1740  $\text{см}^{-1}$  обусловлены синфазными колебаниями С=О-связей, причем первая полоса – колебаниями карбонильных связей, участвующих в формировании водородных связей между спиралью ПГБ, а вторая – колебаниями групп, не связанных водородной связью. Кроме этого, в рамках расчетов равновесных конфигураций и ИК-спектров ПГБ с учетом влияния полярности среды удалось адекватно описать экспериментально наблюдаемые изменения в ИК-спектре ПГБ в результате роста полярности среды.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК (REFERENCES)

1. Sato H., Dybal J., Murakami R., Noda I., Ozaki Y. Infrared and Raman spectroscopy and quantum chemistry calculation studies of C—H...O hydrogen bondings and thermal behavior of biodegradable polyhydroxyalkanoate // *J. Mol. Struct.* 2005. Vol. 35. P. 744 [Sato H., Dybal J., Murakami R., Noda I., Ozaki Y. Infrared and Raman spectroscopy and quantum chemistry calculation studies of C—H...O hydrogen bondings and thermal behavior of biodegradable polyhydroxyalkanoate. *J. Mol. Struct.* 2005. Vol. 35. P. 744 (in Engl.)].
2. Sato H., Murakami R., Mori K., Ando Y., Takahashi O., Noda I., Ozaki Y. Specific crystal structure of poly(3-hydroxybutyrate) thin films studied by in frared reflection-absorption spectroscopy // *Vib. Spectrosc.* 2009. Vol. 51. P. 132 [Sato H., Murakami R., Mori K., Ando Y., Takahashi O., Noda I., Ozaki Y. Specific crystal structure of poly(3-hydroxybutyrate) thin films studied by in frared reflection-absorption spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* 2009. Vol. 51. P. 132 (in Engl.)].

3. Bayari S., Severcan F. FTIR study of biodegradable biopolymers: P(3HB), P(3HB-co-4HB) and P(3HB-co-3HV) // *J. Mol. Struct.* 2005. Vol. 744–747. P. 529 [Bayari S., Severcan F. FTIR study of biodegradable biopolymers: P(3HB), P(3HB-co-4HB) and P(3HB-co-3HV). *J. Mol. Struct.* 2005. Vol. 744–747. P. 529 (in Engl.)].
4. Gaussian 09, Revision A.1 / M. J. Frisch [et al.] // Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
5. Dunning T. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90. P. 1007 [Dunning T. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90. P. 1007 (in Engl.)].
6. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5648 [Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5648 (in Engl.)].
7. 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. P. 785 [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. P. 785 (in Engl.)].
8. Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. P. 11623 [Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. P. 11623 (in Engl.)].
9. Pitsevich G. A., Shundalau M. B., Ksenofontov M. A., Umreiko D. S. Vibrational analysis of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate // *Glob. J. Anal. Chem.* 2011. Vol. 2. P. 114 [Pitsevich G. A., Shundalau M. B., Ksenofontov M. A., Umreiko D. S. Vibrational analysis of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate. *Glob. J. Anal. Chem.* 2011. Vol. 2. P. 114 (in Engl.)].
10. Califano S. *Vibrational States*. London ; New York ; Sydney ; Toronto, 1976.
11. Mills I. M. *Molecular Spectroscopy: Modern Research*. New York, 1972. P. 115.
12. Pitsevich G., Balevicius V. Hydrogen bonded pyridine N-oxide/trichloroacetic acid complex in polar media: 2D potential energy surface and O—H···O vibration analysis using exact vibrational Hamiltonian // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1072. P. 38 [Pitsevich G., Balevicius V. Hydrogen bonded pyridine N-oxide/trichloroacetic acid complex in polar media: 2D potential energy surface and O—H···O vibration analysis using exact vibrational Hamiltonian. *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1072. P. 38 (in Engl.)].
13. Pitsevich G. A., Malevich A. E., Doroshenko I. Y., Kozlovskaya E. N., Pogorelov V. Y., Sablinskas V., Balevicius V. Pyridine N-oxide/trichloroacetic acid complex in acetonitrile: FTIR spectra, anharmonic calculations and computations of 1–3D potential surfaces of O—H vibrations // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. Vol. 120. P. 585 [Pitsevich G. A., Malevich A. E., Doroshenko I. Y., Kozlovskaya E. N., Pogorelov V. Y., Sablinskas V., Balevicius V. Pyridine N-oxide/trichloroacetic acid complex in acetonitrile: FTIR spectra, anharmonic calculations and computations of 1–3D potential surfaces of O—H vibrations. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. Vol. 120. P. 585 (in Engl.)].
14. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949.
15. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects // *Chem. Phys.* 1981. Vol. 55. P. 117 [Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem. Phys.* 1981. Vol. 55. P. 117 (in Engl.)].
16. Miertus S., Tomasi J. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes // *Chem. Phys.* 1982. Vol. 65. P. 239 [Miertus S., Tomasi J. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. *Chem. Phys.* 1982. Vol. 65. P. 239 (in Engl.)].
17. Cossi M., Barone V., Cammi R., Tomasi J. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes // *Chem. Phys. Lett.* 1996. Vol. 255. P. 327 [Cossi M., Barone V., Cammi R., Tomasi J. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. *Chem. Phys. Lett.* 1996. Vol. 255. P. 327 (in Engl.)].

Статья поступила в редколлегию 17.06.2015.

Received by editorial board 17.06.2015.