

14. *Sundaraganesan, N.* Molecular structure and vibrational spectra of 3-chloro-4-fluoro benzonitrile by ab initio HF and density functional / N. Sundaraganesan, C. Meganathan, B. D. Joshua, P. Mani, A. Jayaprakash // *Spectrochimica Acta.* – 2008. – Vol. 71A, № 3. – P. 1134–1139.

УДК 539.194; 541.183.12

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КОНФОРМЕРОВ ЗАРИНА

М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович, А.С. Кладиева

На основании модельных неэмпирических расчетов геометрической и электронной структуры зарина показана возможность предсказательных расчетов ИК и КР спектров высокотоксичных фосфорорганических соединений.

Ключевые слова: колебательные спектры зарина, конформеры зарина, DFT-методы, адиабатический потенциал, ангармоничность.

Key words: vibrational spectra, sarin, conformation, DFT methods, adiabatic potential, anharmonicity.

Пока еще не синтезированы и не исследованы многие высокотоксичные соединения, которые могут представлять экологическую угрозу. Контроль осуществляет международная Конвенция о запрещении химического оружия.

Для изучения свойств высокотоксичных соединений в научных целях Конвенцией разрешено использовать спектральные методы, что позволят идентифицировать соединения по их структурным формулам. На сегодняшний день такими предсказательными возможностями обладают теоретические методы колебательной спектроскопии.

На этом пути четко прослеживаются два подхода. Первый из них, заявленный в работе [4], опирается на известный фрагментарный метод [3]. Метод использует библиотеку изученных молекулярных фрагментов. До недавнего времени он был доминирующим в арсенале теоретических методов ИК-спектроскопии при осуществлении предсказательных расчетов сложных молекулярных систем. На то были веские причины. Это и отсутствие соответствующей задачам вычислительной техники, но главное – точность имеющихся квантовых методов расчета электронной структуры молекулярных соединений, позволяющих оценить систему гармонических силовых постоянных.

Тонким местом метода считалась предложенная в [3] методика сшивки фрагментов, а также база данных метода для циклических фрагментов. В последнем случае возникает проблема зависимых координат. Нельзя списывать со счетов и определенный произвол при формировании базы данных фрагментарного подхода для силовых постоянных и электрооптических параметров изученных молекулярных фрагментов. Кроме того, подход не использует информацию о спектрах комбинационного рассеяния (КР) отдельных молекулярных фрагментов. Влияние ангармонизма колебаний в фрагментарном подходе не учитывалось.

Второй подход связан с использованием неэмпирических квантовых методов расчета структуры и спектров многоатомных молекул. В настоящее время этот подход доминирует в предсказательных расчетах колебательных спектров сложных молекулярных соединений, а авторы этой статьи имеют опыт в подобных расчетах [5, 8–10].

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Кроме того, в современных программных комплексах, например в [12] имеется возможность учета ангармонизма колебаний. С критическими замечаниями в адрес неэмпирического подхода, высказанными в публикации [1], трудно не согласиться. Однако они погоду не делают и вскоре будут учтены разработчиками программного обеспечения. Доказательством тому служит динамика развития данного направления в теоретической колебательной спектроскопии.

В данной работе, на примере известного высокотоксичного фосфорорганического соединения – зарина – показана возможность применения неэмпирических квантовых методов для предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных спектров с точностью, достаточной для спектральной идентификации этого соединения.

Моделирование геометрической структуры и колебательных состояний осуществлено в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Предпочтение отдано неэмпирическим квантовым методам DFT/B3LYP с базисами 6-311 G**(**) и 6-311+ G**(**) [12], что позволяет выяснить влияние диффузионных параметров базиса.

Модельный гамильтониан, учитывающий влияние ангармонизма во втором порядке адиабатической теории возмущения, имеет вид [1, 2, 13]:

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} [P_i^2 + (\omega_i Q^i)^2] + [F_{ijk} Q^i Q^j Q^k] + [F_{ijkl} Q^i Q^j Q^k Q^l] \quad (1)$$

Его решение приводит к известному выражению для ангармонических колебательных уровней энергии

$$E^{(v)} = \omega_i (v_i + 1/2) + \chi_{ij} (v_i + 1/2)(v_j + 1/2)(1 + \delta_{ij}/2) \quad (2)$$

Здесь ω_i – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^i – безразмерные нормальные колебательные координаты; P_i – соответствующие им операторы импульсов; F_{ijk} – кубические, F_{ijkl} – квартичные силовые постоянные, χ_{ij} – поправки ангармонического приближения, см^{-1} ; v_i – квантовые числа колебательного состояния.

Влияние ангармонических резонансов (резонансов Ферми [1]) связано с наличием слагаемых вида $1/(\omega_i \pm \omega_j \pm \omega_k)$ в выражении для ангармонических постоянных χ_{ij} .

Учесть их для двух колебательных состояний $E_i(\omega_i)$ и $E_{jk}(\omega_j + \omega_k)$, используя в качестве возмущения кубические силовые постоянные F_{ijk} , можно с помощью соотношения [2]:

$$E = \left\{ \omega_i + \omega_j + \omega_k \pm \sqrt{F_{ijk}^2 (1 + \delta_{jk})/2 + (\omega_i - \omega_j - \omega_k)^2} \right\} / 2 \quad (3)$$

Результаты расчета и их обсуждение. Исходные молекулярные модели зарина отличаются друг от друга взаимным расположением фрагментов PFOCH_3 и $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (рис.).

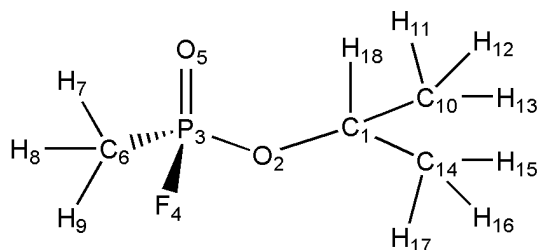


Рис. Структура молекулы зарина

Для атомов углерода и фосфора имеет место гибридизация sp^3 . Атом кислорода образует мостик между фрагментами парафиновых углеводородов и фрагментом, центральный атом которого фосфор. Двугранные углы модельных конформеров зарина задавались по от-

ношению к плоскости фрагмента $C_1O_2P_3$ посредством вращений каждого из указанных фрагментов вокруг осей O_2P_3 и C_1O_2 соответственно с шагом $\pi/3$. Результаты оптимизации геометрии привели к четырем возможным конформерам с энергиями (в атомных единицах -750,333; -750,325; -750,331; -750,328 соответственно), для которых значения валентных и двугранных углов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Валентные и двугранные углы конформеров зарина

Значения углов (в °)	Базис 6-311G(d,p)				6-311 +G(d,p)
	K_1	K_2	K_3	K_4	
A(2,1,10)	108,9	106,4	109,0	110,1	109,2
A(2,1,14)	106,0	108,6	106,1	111,3	106,1
A(2,1,18)	107,9	108,4	107,1	101,7	107,0
A(10,1,14)	114,1	113,8	113,8	114	113,7
A(1,2,3)	121,8	125,8	122,2	125,9	122,6
A(2,3,4)	102,2	102,2	102,7	102,4	102,7
A(2,3,5)	117,5	114,1	117,0	118,1	116,7
A(2,3,6)	102,7	107,6	102,9	102,5	103,5
A(4,3,5)	111,6	113,9	111,9	111,7	111,7
A(4,3,6)	102,0	100,9	101,5	101,5	101,5
A(5,3,6)	118,5	116,5	118,7	118,2	118,5
D(10,1,2,3)	89,8	141,2	91,0	72,9	90,6
D(14,1,2,3)	-146,9	-95,9	-146,1	-54,6	-146,4
D(18,1,2,3)	-29,2	23,1	-28,4	-170,9	-28,7
D(1,2,3,4)	83,8	33,9	-91,6	91,9	-94,7
D(1,2,3,5)	-38,7	157,2	31,3	-31,3	27,8
D(1,2,3,6)	-170,7	-71,8	163,3	-163,1	159,9

Длины валентных связей при изменении конформации отличаются в третьем знаке мантиссы: $R_{CO} = 1,47 \text{ \AA}$; $R_{CC} = 1,52 \text{ \AA}$; $R_{CH} = 1,10 \text{ \AA}$; $R_{OP} = 1,60 \text{ \AA}$; $R_{PF} = 1,61 \text{ \AA}$; $R_{P=O} = 1,47 \text{ \AA}$; $R_{PC} = 1,80 \text{ \AA}$. К таким же результатам приводит и смена базиса.

Зависимостью валентных углов $A(i, j, k)$ от конформации фрагментов зарина относительно плоскости $P_3O_2C_1$ можно пренебречь, однако здесь имеет место заметное отступление от тетраэдрических углов ($109,9^\circ$). Для двугранных углов зависимость от конформации указанных фрагментов сказывается на расчетных значениях интенсивностей полос в ИК- и КР-спектрах, что отражено в таблице 2. О характере поведения расчетных значений частот и интенсивностей полос в колебательных спектрах при смене базиса можно судить по данным таблицы 3.

Смена базиса для конкретной конформации принципиального значения не имеет, на что указывает последний столбец таблицы 1, соответствующий оптимизированной геометрии ($E = -750,339$ а.е. для конформера K_3). Для метильных групп парафинового фрагмента $C(CH_3)_2$ зарина отклонение валентных углов от тетраэдрических значений не превышает 2° . Отметим, что для парафиновых углеводородов экспериментальные значения длин валентных связей и валентных углов известны [6]. Они хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами, а полученные значения полностью согласуются с соответствующими оптимизированными геометрическими параметрами зарина.

Таблица 2

Интерпретация колебательных спектров конформеров зарина

Форма колебаний	v _{экс} [8,10]	Конформер_1				Конформер_2				Конформер_3				Конформер_4			
		v _г	v _{анг}	ИК	КР	v _г	v _{анг}	ИК	КР	v _г	v _{анг}	ИК	КР	v _г	v _{анг}	ИК	КР
Qp=о	1276*	1299	1282	193	5,12	1297	1280	193	4,76	1292	1274	170	5,93	1326	1305	232	8,46
β	1177	1204	1173	14,1	1,06	1201	1172	9,88	1,43	1203	1177	3,09	0,81	1203	1173	21,7	0,76
Q _{cc} -	1169	1161	1130	8,42	3,16	1162	1131	13,3	2,84	1163	1134	13,8	3,08	1158	1129	11,1	2,90
β		1128	1096	28,1	3,48	1128	1098	34,1	3,20	1145	1114	128	1,94	1128	1096	40,6	2,75
Qop,Qco	1016*	1000	968	555	3,53	1001	969	553	3,59	990	958	409	5,72	1014	982	457	2,73
β		951	934	10,5	1,59	950	934	1,12	0,78	950	942	0,30	0,99	949	933	1,02	1,74
β'		947	927	53,8	0,68	949	929	65,2	0,63	947	926	80,4	0,53	945	925	20,7	1,09
β	917	943	926	6,40	2,11	942	932	6,68	1,84	940	920	6,17	2,11	936	920	44,6	0,60
β'		928	911	26,7	2,01	928	909	25,9	2,32	926	912	31,4	2,54	927	901	8,14	3,66
Q _{cc} +	867	889	869	3,40	5,89	889	869	3,40	6,37	870	853	16,3	6,28	888	866	9,85	6,70
Qpf	840*	814	800	120	2,55	813	796	123	2,29	811	797	124	2,21	801	786	124	1,86
Qpc	740	760	745	25,1	2,76	760	745	24,6	2,15	756	744	34,9	2,25	772	756	63,5	2,41
Qop,Qco		714	701	29,2	20,0	714	700	25,4	20,2	674	662	22,0	21,4	688	675	1,11	18,6
β _{cop} ,β _p		497	491	31,9	5,64	499	492	35,0	5,70	560	562	17,6	3,24	483	474	32,0	2,81
β _{occ}		480	468	12,5	1,20	473	463	16,1	0,84	463	461	30,8	0,60	462	459	14,3	1,18
β _{ccc} ,β _{oro}	425	437	433	25,5	2,12	423	418	9,72	1,75	419	425	19,2	2,52	431	427	30,8	3,18
β _p		394	385	19,7	0,96	402	394	16,5	1,72	398	396	19,2	1,79	395	392	16,6	1,21
β _{ccc}	367	338	325	2,31	1,04	369	362	12,7	1,03	364	364	11,6	1,37	363	359	4,50	0,43
β _p		330	326	0,86	0,76	308	307	3,99	1,10	320	322	0,69	0,44	305	300	5,98	1,93
xx		264	226	2,02	0,48	261	254	2,26	1,22	273	264	0,39	0,13	271	265	2,62	1,24
β _p		255	243	2,04	1,45	250	220	0,20	0,32	252	252	0,20	1,42	259	256	0,46	0,66
xx		242	242	2,16	1,44	240	241	2,55	1,39	240	240	0,19	0,21	241	240	0,42	0,89
β _p		231	181	0,07	0,06	215	223	0,03	0,05	234	238	1,18	0,89	221	222	0,01	0,03
xx		169	140	0,04	0,03	169	211	0,12	0,05	175	112	0,09	0,03	197	154	0,12	0,17
β _{cop} ,β _p		132	133	10,3	0,49	137	137	10,0	0,59	142	150	11,3	0,53	145	138	0,18	0,23
xx		54	49	1,08	0,05	64	58	1,76	0,09	85	93	0,91	0,06	62	41	2,13	0,07
xx		31	11	2,41	0,19	32	—	1,81	0,24	34	59	2,98	0,26	46	28	1,03	0,25

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:
управление и высокие технологии № 1 (9) 2010

Таблица 3

Влияние базиса на вычисленные значения параметров в колебательных спектрах зарина

Форма Колеб.	311+G(d,p)				311G(d,p)			
	vr	vm	ИК	КР	vr	vm	ИК	КР
q'	3148	3006	0,76	55,7	3148	3007	1,08	56,7
q'	3144	3003	0,49	65,1	3146	3004	0,79	77,4
q	3114	2975	27,5	56,4	3116	2977	28,5	58,8
q	3111	2972	13,7	40,3	3113	2974	14,4	44,6
q	3107	2968	38,8	108	3109	2970	43,3	113
q	3098	2960	0,97	10,6	3100	2962	0,73	11,3
q"	3063	2928	1,25	64,9	3063	2927	1,11	66,2
q'	3058	2923	0,03	151	3059	2924	0,03	128
q	3037	2903	13,9	309	3038	2904	14,4	268
q	3033	2899	12,3	4,43	3034	2900	11,9	3,49
α	1509	1462	9,05	0,74	1511	1464	8,14	1,43
α	1496	1450	5,97	9,94	1496	1449	6,12	14,2
α	1486	1440	0,16	9,98	1488	1442	0,11	13,6
α	1482	1436	2,05	2,66	1482	1436	1,59	4,59
α'	1460	1415	4,00	5,44	1462	1417	4,97	7,38
α'	1458	1413	8,21	5,47	1460	1415	8,04	10,1
α	1425	1381	14,0	1,24	1425	1381	13,1	2,10
α	1411	1368	20,8	0,15	1412	1369	21,4	0,59
β''	1383	1341	10,10	9,28	1388	1346	7,80	11,0
β	1379	1337	1,89	2,89	1381	1339	2,67	3,64
β'	1351	1310	40,6	0,21	1356	1315	46,3	0,56
Qp=0	1283	1245	215	9,74	1298	1259	194	4,83
β	1199	1165	10,1	1,62	1202	1167	10,2	1,40
Qcc	1161	1128	13,4	2,99	1161	1128	13,3	2,78
β	1125	1094	32,7	3,69	1129	1097	32,1	3,12
Qop,Qco	993	966	545	3,45	999	972	558	3,57
β	950	924	3,92	0,67	950	925	0,19	0,67
β'	944	919	37,3	1,23	948	923	64,4	0,62
β	940	915	33,1	1,03	942	917	7,41	2,00
β'	925	901	23,9	1,57	928	904	24,6	2,34
Qcc+	889	866	3,41	6,42	889	866	3,32	6,35
Qpf	800	780	130	3,13	812	791	122	2,31
Qpc	754	735	33,5	1,97	760	741	24,8	2,18
Qop,Qco	707	690	31,4	20,9	714	696	25,5	20,2
β_{cor},β_r	496	485	33,8	6,56	497	486	33,3	5,85
β_{occ}	469	459	15,6	1,02	472	461	18,1	0,75
β_{ccc},β_{oro}	419	409	9,26	1,43	427	418	10,8	1,81
β_r	399	390	16,7	1,91	401	392	17,5	1,68
β_{ccc}	370	362	13,7	1,21	368	360	10,8	1,00
β_r	306	300	4,23	1,28	308	302	3,24	1,00
β_r	253	248	0,11	0,45	250	244	0,18	0,36
β_r	218	213	0,05	0,03	216	211	0,04	0,06
xx	169	165	0,19	0,08	164	161	0,09	0,05
β_{cor},β_r	136	133	10,2	0,60	138	136	10,2	0,60

Приведенные в таблице 2 результаты предсказательного расчета колебательных спектров четырех возможных конформеров зарина касаются низкочастотного диапазона. Налицо зависимость интенсивностей интерпретированных полос от ориентации парафинового фраг-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

мента относительно мостика РОС. Влиянием внутреннего вращения фрагмента PFOCH_3 вокруг связи ОР на расчетные значения интенсивностей можно пренебречь (табл. 3), однако зависимость от базиса расчета имеет место, хотя качественная оценка интенсивностей полос не меняется. Наиболее интенсивными полосами в ИК-спектрах проявляются валентные колебания связей фрагмента PFOC в диапазоне $1300\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и деформационные колебания этого фрагмента в диапазоне $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$, что может быть использовано при оптической идентификации фосфорорганических соединений, содержащих указанный фрагмент (GB-, GD-, GF-agents [7, 11]).

Следует отметить слабую интенсивность в КР-спектрах полос конформеров зарина в диапазоне ниже 1300 см^{-1} . Исключение составляет полоса, интерпретированная как валентное колебание связей мостика (Q_{OP} , Q_{CO}). В целом, спектр комбинационного рассеяния задач идентификации зарина не решает.

Сопоставление рассчитанных параметров колебательных спектров для конформера 3, представленное в таблице 3, позволяет оценить влияние атомного базиса. Крутильные колебания (xx) не рассматриваются.

Как и следовало ожидать, молекулярные параметры полос, интерпретированных (q , Q , β , α [6]) как колебания парафинового фрагмента, не претерпевают существенного изменения при смене базиса. Тот же вывод имеет место и для рассчитанных параметров полос, интерпретированных как колебания второго фрагмента, определяющего токсичные свойства соединения.

Неэмпирические квантовые методы анализа параметров адиабатического потенциала, реализованные в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP, позволяют проводить предсказательные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний фосфорорганических соединений. Достоверность получаемых расчетных подтверждается хорошим совпадением рассчитанных и экспериментальных значений молекулярных параметров колебательных спектров зарина для парафинового фрагмента и ряда полос, интерпретированных как колебания токсичного фрагмента.

Показано наличие четырех конформеров зарина, выделены полосы, по которым можно проводить идентификацию соединения.

Библиографический список

1. Браун, П. А. Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Наука, 1983. – 342 с.
2. Герцберг, Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : Наука, 1949. – 647 с.
3. Грибов, Л. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул / Л. А. Грибов, В. А. Дементьев. – М. : Наука, 1981. – 356 с.
4. Мясогедов, Б. Ф. Фрагментарные методы расчета ИК-спектров фосфорорганических соединений / Б. Ф. Мясогедов, Л. А. Грибов, А. И. Павлючко // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 449–456.
5. Пулин, В. Ф. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 546 с.
6. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
7. Элькин, М. Д. Возможности информационной технологии Gaussian в моделировании колебательных спектров фосфорорганических соединений (GB-, GD-, GF-Agents) / М. Д. Элькин, О. В. Колесникова, О. Н. Гречухина // Вестник СГТУ. – 2008. – № 2 (32), вып. 1. – С. 105–112.
8. Элькин, М. Д. Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, В. Ф. Пулин, О. В. Колесникова // Вестник СГТУ. – 2009. – № 1 (37). – С. 109–114.

9. Элькин, М. Д. Проявление межмолекулярного взаимодействия в димерах урацила / М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, О. Н. Гречухина // Известия СГТУ. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 24–30.

10. Элькин, П. М. Методы оптической физики в экологическом мониторинге фосфорорганических соединений / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, А. С. Кладиева // Вестник СГТУ. – 2007. – № 2 (25), вып. 2. – С. 176–181.

11. Ernest, H. FT-IR analysis of chemical warfare agents / H. Ernest, Jr. Braue, M. G. Pannella // *Microchimica Acta*. – 1988. – Vol. 94, № 1. – P. 11–16.

12. Frisch, M. J. Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.

13. Nielsen, H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // *Handbook der Physik*. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.

УДК 539.193/.194;535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЭТИЛСПИНАЗАРИНА И ЭХИНОХРОМА

**М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович,
Э.К. Костерина, В.И. Березин**

В рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP дан анализ адиабатического потенциала этилспиназарина и эхинохрома, предложены структурно-динамические модели соединений. Выявлен механизм внутримолекулярного взаимодействия.

Ключевые слова: колебательные спектры, конформация, этилспиназарин, эхинохром, водородная связь.

Key words: vibrational spectra, ethylspinasarine, ehinohrome, conformation, internal hydrogen bonding.

Информация о структуре и биологической активности сопутствующих эхинохрому субстанции кардиологического и офтальмологического лекарственного препарата, пигментов является основой стандартизации лекарственного препарата, а также фактором, определяющим его качество.

Один из пигментов – этилспиназарин – в природных источниках зачастую присутствует вместе со спиназарином (2,3,5,8-пентагидрокси-1,4-нафтохинон). Это утверждение авторами работы [6] сделано на основании анализа спектральных данных при исследовании спиртового экстракта морского ежа *Scophechinus mirabilis*. Для этого в ИК-спектрах соединений были использованы четыре полосы в диапазоне 3600–1600 см⁻¹, что явно недостаточно для идентификации соединений по их колебательным спектрам. Действительно, в этот частотный диапазон попадают колебания связей СН (этилспиназарин), валентные колебания связей ОН гидроксильной группы, валентные колебания связей С=О, колебания сопряженных шестичленных циклов, а также деформационные и валентные колебания этилового фрагмента. Поэтому для решения задач идентификации соединений, имеющих нафтазаринный, гидроксильный и этиловый молекулярные фрагменты, необходимо осуществить предсказательные модельные расчеты конформационной структуры и колебательных состояний. Достоверность результатов таких расчетов продемонстрирована нами в работах [3, 4] на примере таких полициклов, как нафталин, 1,4-нафтохинон, нафтазарин, спиназарин. Доказательством является хорошее совпадение квантовохимических расчетов колебатель-