

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ V- И Vx-ГАЗОВ

П.М. Элькин, Е.А. Эрман, А.С. Кладиева

На основании неэмпирических квантовых расчетов различных конформеров V-газа и Vx-газа предлагается интерпретация фундаментальных колебательных состояний исследуемых соединений. Расчеты спектров осуществлены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Предпочтение отдано неэмпирическому квантовому методу DFT/B3LYP с базисами от 6-31 G*(**) до 6-311 G*(**).

Ключевые слова: V-газ, Vx-газ, фосфорорганические соединения, адиабатический потенциал, молекулярное моделирование, неэмпирические методы, DFT, колебание, инфракрасный ИК-спектр

Key words: V-gas, Vx-gas, phosphororganic compounds, adiabatic potential, molecular modeling, ab initio methods, DFT, vibration, infrared IR-spectra

Диметиламиноэтилмеркаптоэтиловые эфиры фосфоновой кислоты, или V- и Vx-газы (см. рис.), входят в группу высокотоксичных фосфорорганических соединений, представляющих экологическую угрозу.

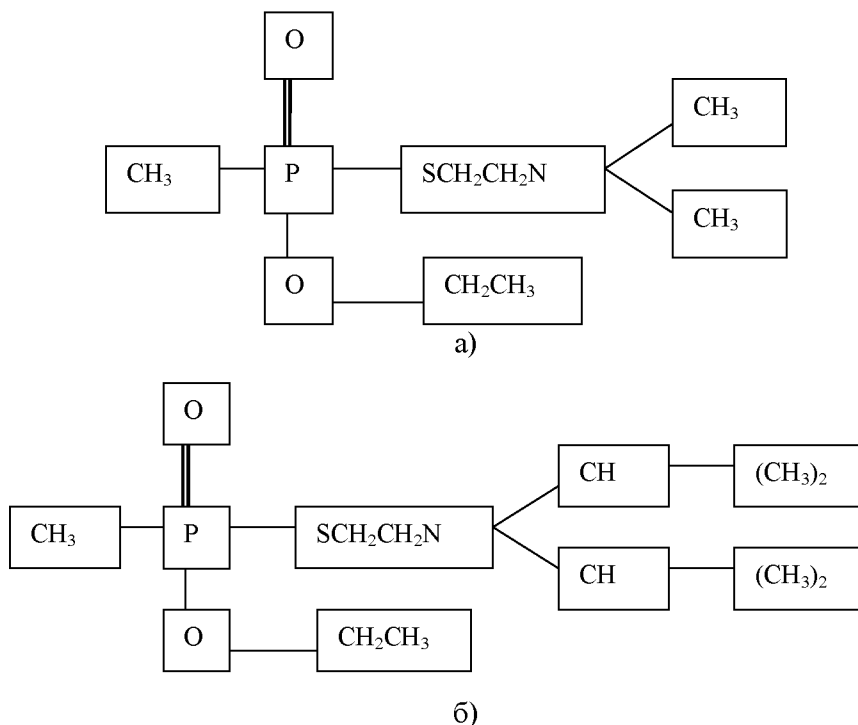


Рис. Структура молекулы: а) V-газа; б) Vx-газа

Идентификация указанных соединений по их оптическим спектрам напрямую связана с модельными расчетами геометрической структуры и формы адиабатического потенциала. Такие задачи решаются в рамках развивающегося научного направления – молекулярного моделирования, составной частью которого являются теоретические методы колебательной спектроскопии и квантовой химии.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Предсказательные возможности колебательной спектроскопии опираются на неэмпирические методы оценки параметров адиабатического потенциала, определяющего все физико-химические свойства молекулярных соединений, в том числе положение и интенсивность полос в оптических спектрах многоатомных молекул.

Установление связи между химической структурой и оптическим спектром молекулярного объекта в конкретном фазовом состоянии позволяет идентифицировать отдельные молекулярные фрагменты исследуемых сложных соединений [2, 4, 5]. В работе [3] проблема подробно обсуждалась для ряда фосфорорганических соединений. В публикации [8] описываемые возможности колебательной спектроскопии применены для построения структурно-динамических моделей известных фосфорорганических соединений – зарина, зомана, табуна и циклозарина.

Для таких соединений, как V- и Vx-газы, имеющиеся экспериментальные данные по колебательным спектрам крайне ограничены [10]. Однако отдельные фрагменты соединений, относящиеся к парафиновым углеводородам, хорошо изучены методами колебательной спектроскопии [5]. Данные по колебательным спектрам фосфор-, серо- и азотосодержащих фрагментов из монографии [5] неполны, однако и они могут быть привлечены к оценке результатов численного эксперимента наряду с экспериментальными данными, приведенными в работе [8].

Наличие большого количества атомов водорода в рассматриваемых соединениях требует оценки влияния ангармонических резонансов при проведении численных расчетов. В современных программных комплексах, например в [5], имеется возможность учета ангармонизма колебаний. Критические замечания в адрес неэмпирического подхода, высказанные в публикации [3], в ряде случаев правомерны, но поставленные проблемы не являются неразрешимыми и непременно будут учтены разработчиками программного обеспечения. Докладательством тому служит оценка динамики развития данного направления в теоретической колебательной спектроскопии [9].

Расчеты спектров V- и Vx-газов осуществлены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Предпочтение отдано неэмпирическому квантовому методу функционала плотности DFT/B3LYP с базисами от 6–31 G*(**) до 6–311 G*(**) [9].

Для решения ангармонической колебательной задачи во втором порядке теории возмущения в разложении колебательно-вращательной модели использовался модельный гамильтониан [1]:

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \left[P_s^2 + (\omega_s Q^s)^2 \right] + \left[P_s G_{rt}^{ss'} Q^r P_{s'} + F_{srt} Q^s Q^r Q^t \right] + \left[P_s G_{rt}^{ss'} Q^r Q^t P_{s'} + F_{srtv} Q^s Q^r Q^t Q^v \right], \quad (1)$$

где ω_s – частоты фундаментальных колебаний; Q^s – нормальные колебательные координаты [4], линейно связанные с декартовыми смещениями атомов из положения равновесия при колебаниях; P_s – соответствующие им операторы импульсов; F_{srt} – кубические, F_{srtv} – квартичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала); $G_r^{ss'}$ и $G_{rt}^{ss'}$ – коэффициенты кинематической ангармоничности.

Решение уравнения (1) дает известное выражение для колебательных уровней энергии:

$$E^{(v)} = \omega_s (v_s + g_s / 2) + \chi_{sr} (v_s + 1 / 2) (v_r + 1 / 2) (1 + 1 / 2 \delta_{sr}). \quad (2)$$

Здесь χ_{sr} – ангармонические постоянные, являющиеся функциями указанных выше параметров адиабатического потенциала, v_s – колебательные квантовые числа.

Для получения параметров адиабатического потенциала в системе естественных колебательных координат [5], имеющих ясный физический смысл, можно воспользоваться алгоритмом, приведенным в диссертации [7].

Результаты модельных расчетов и их обсуждение

Исходные молекулярные модели исследуемых соединений приведены на рисунке. Для атомов углерода и фосфора имеет место гибридизация SP_3 . Атом серы образует мостик между фрагментами парафиновых углеводородов и фрагментом, центральный атом которого фосфор. Для парафиновых углеводородов частоты фундаментальных колебаний известны [5]. Они хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами, что и подтверждается приведенными в таблице данными. Частоты фундаментальных колебаний второго фрагмента, отвечающего за токсичные свойства соединений, следует считать результатами предсказательного расчета (см. табл.).

Характер поведения интенсивности полос в ИК-спектрах для одинаковых молекулярных фрагментов парафиновых углеводородов указывает на характеристичность соответствующих колебаний для всех рассматриваемых соединений и хорошо согласуется с экспериментом. Специфичным является и характер спектра второго фрагмента. Здесь легко идентифицируются валентные колебания связей PO, PC, PS. То же самое касается и фрагмента $CH_2-N-(CH_3)_2$.

Оптимизация геометрии исследуемых соединений приводит к следующим значениям длин связей: P – O – 1,41 Å (1,48); PO – 1,62 Å; PS – 2,12 Å; CS – 1,86 Å (1,8); CC – 1,52 Å (1,54); CN – 1,48 Å (1,46) и валентных углов: PSC – 102,2° (98,9), OPO – 116°, POC – 120,2°, $H_3C-N-CH_3$ – 123,2°. В скобках приведены экспериментальные данные из монографий [5, 6]. Остальные валентные углы отличаются от тетраэдрических углов на величину не более чем 4°. При этом выбор базиса расчета [9] на значения длин валентных связей и валентных углов практически не влияет ($\Delta < 0,01$ Å и 1°).

Фундаментальные частоты колебаний можно условно разделить на три группы. Первая группа интерпретируется как колебания валентных связей и валентных углов парафиновых фрагментов (CH_2 , CH_3). Валентные колебания связей CH попадают в известный диапазон от 3000 cm^{-1} и выше. Деформационные колебания – в диапазон 950–1500 cm^{-1} [5]. Это полностью согласуется с отнесением для парафиновых фрагментов из монографии [5], поэтому в таблицу частоты таких колебаний не включены. Однако в этот диапазон попадают и валентные колебания связей CC и деформационные колебания OCH, SCH, NCH. Оценка частот и интенсивностей данных колебаний приведена в таблице.

Вторую группу составляют частоты фундаментальных колебаний фрагмента SPOO, а также фрагмента NC_3 , отвечающих за токсичные свойства соединений. Диапазон этих колебаний лежит ниже 800 cm^{-1} . Выбор базиса может привести к незначительному сдвигу предвычисленных частот фундаментальных колебаний на ~ 20 cm^{-1} , при этом существенно изменяются интенсивности соответствующих полос. При наличии эксперимента по интенсивностям полос можно сделать вывод о распределении электронной плотности на атомах указанных фрагментов, а также возможности их использования при идентификации соединений.

Третью группу составляют частоты крутильных колебаний парафиновых фрагментов вокруг связей CX (X = C, S, P) этих фрагментов. Такие колебания лежат в области ниже 250 cm^{-1} , что согласуется с аналогичными данными из монографии [5]. Их воспроизведение неэмпирическими квантовыми расчетами позволяет сделать вывод о взаимном расположении отдельных фрагментов относительно друг друга. Общая закономерность сводится к тому, что частоты крутильных колебаний воспроизводятся, если соседние фрагменты CH_3-CH_2 находятся в транспозициях относительно друг друга, как это имеет место в этилене [5]. В данный частотный диапазон также попадают и деформационные колебания валентных углов, содержащих атомы фосфора, серы и азота. Интенсивность полос в данном частотном диапазоне низка.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица

Интерпретация фундаментальных колебательных состояний β-диметиламиноэтилмеркартоэтиловый эфир фосфоновой кислоты

Форма колеб.	Минимум			Максимум			Форма колеб.	Минимум			Максимум		
	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК		ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК
V-газы													
βsch	1307	1269	1,1	1320	1281	14	Qsp	514	502	92	552	539	127
βoch	1303	1264	2,5	1316	1277	13	βccn	493	482	5,4	504	492	26
Qp=o	1240	1204	25	1262	1225	184	βroc	437	427	0,2	449	439	28
βsch	1223	1187	4,1	1243	1207	109	βcnc	425	416	0,2	444	434	35
βoch	1177	1143	2,2	1194	1159	9,2	αcnc	395	386	0,9	405	396	3,8
βnch	1175	1142	1,1	1192	1158	8,2	βocc	376	367	0,8	383	375	11
βsch	1163	1130	7,8	1179	1145	15	βsp = o	338	330	4,2	355	347	10
βnch	1119	1088	7,5	1134	1102	11	βo = pc	287	281	1,2	314	307	6,9
Qcc	1117	1086	8,9	1132	1100	12	βopc	275	269	1,3	289	283	4,1
Qnc	1072	1042	8,8	1085	1055	22	βscc	262	257	1,7	272	266	4,1
Qcn	1069	1039	34	1081	1051	53	βspc	223	219	1,3	232	227	7,1
Qoc	1042	1014	241	1065	1036	293	βspo	200	196	0,1	212	208	1,2
Qcc	1009	982	6,0	1022	994	11	βroc	135	133	2,2	145	142	8,1
βsch	891	868	1,0	901	877	34	βcsp	126	124	0,1	135	132	5,1
Qpo	762	743	16	771	752	85							
Vx-газы													
βnch	1447	1402	12	1466	1421	17	Qnc	671	655	11	727	709	72
βnch	1428	1384	1,7	1448	1403	9,3	Qcs	642	627	6,6	687	670	17
βoch	1308	1269	0,2	1320	1281	0,8	αcnc	578	564	3,7	598	583	5,4
βsch	1289	1251	6,1	1301	1263	17	Qsp	517	505	27	547	534	111
Qp=o	1252	1215	96	1272	1235	183	βncc	494	483	7,3	515	504	112
βsch	1224	1189	11	1241	1205	155	βcnc	462	451	0,1	465	455	2,4
Qnc	1195	1161	5,3	1227	1192	50	βroc	433	423	21	451	441	38
βoch	1179	1145	2,1	1193	1158	4,5	βccn	419	410	2,0	438	428	22
βoch	1172	1139	8,7	1190	1156	14	βncc	382	373	1,3	400	391	8,1
βsch	1147	1114	14	1172	1138	47	βocc	373	365	0,4	383	374	9,0
Qcc	1136	1104	13	1143	1111	24	αccc	356	348	0,5	363	356	1,6
βocc	1131	1100	0,8	1137	1105	37	βncc	343	336	0,5	358	350	7,0
Qcc	1121	1090	7,4	1135	1103	16	βsp = o	325	318	0,4	336	328	7,6
Qcn	1103	1072	5,1	1109	1078	55	βncc	313	307	0,1	323	316	0,4
Qoc	1049	1020	17	1081	1051	175	βncc2	307	300	0,1	317	310	0,7
Qcc	1047	1018	10	1076	1046	197	βncc	286	280	0,2	303	297	1,5
Qcc	987	960	8,7	1069	1040	227	βo = pc	275	269	3,2	289	283	7,4
βccn	950	925	3,9	1000	973	92	βopc	268	263	0,4	274	268	3,5
βo = pc	938	913	0,8	942	917	5,2	βsp = o	211	206	0,4	223	218	0,9
βsch	866	843	2,1	909	886	3,2	βspc	178	175	0,5	190	186	2,9
Qcc	849	827	1,5	863	840	12,8	αcnc	146	143	1,4	171	167	5,8
Qcc	825	804	0,2	840	819	1,1	βroc	122	120	1,2	141	138	7,8
Qpo	760	741	38	778	758	78,2	βcsp	114	112	0,8	117	114	3,2
Qpc	730	712	12	739	721	110							

Примечание. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в ИК-спектрах в Км/Моль.

1. Полученные результаты численного эксперимента по расчету электронной структуры молекул V- и Vx-газов в совокупности с результатами, приведенными в работе [10], указывают на достоверность предсказательных расчетов конформаций и колебательных состояний фосфорорганических соединений.

2. Наличие большого количества атомов водорода требует проведения неэмпирических расчетов параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении.

3. Внутреннее вращение отдельных фрагментов парафинового остова незначительно сказывается на интенсивности полос в спектрах, однако частоты крутильных колебаний воспроизводятся лишь для трансконформаций относительно связи С–С.

4. Изменение длин валентных связей и значений валентных углов для парафинового фрагмента находится в границах, приведенных в монографии [9] для парафиновых углеводородов, и не сказывается на положении полос валентных и деформационных колебаний алкильных групп.

Библиографический список

1. Браун, П. А. Введение в теорию колебательных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : ЛГУ, 1983. – 223 с.
2. Грибов, Л. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул / Л. А. Грибов, В. А. Дементьев. – М. : Наука, 1981. – 356 с.
3. Мясоедов, Б. Ф. Фрагментарные методы расчета ИК-спектров фосфорорганических соединений / Б. Ф. Мясоедов, Л. А. Грибов, А. И. Павлючко // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 449–456.
4. Пулин, В. Ф. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 546 с.
5. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
6. Шагидуллин, Р. Р. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений / Р. Р. Шагидуллин, А. В. Чернова, В. С. Виноградова, Ф. С. Мухаметов. – М. : Наука, 1984. – 336 с.
7. Элькин, П. М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах : дис. ... канд. физ.-мат. наук / П. М. Элькин. – Саратов, 2005.
8. Элькин, П. М. Методы оптической физики в экологическом мониторинге фосфорорганических соединений / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, А. С. Кладиева // Вестник СГТУ. – 2007. – Вып. 2, № 2 (25). – С. 176–181.
9. Frisch, M. J. Gaussian 03. Revision B.03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh PA : Gaussian Inc, 2003.
10. Organisation for the prohibition of chemical weapons. – 2001. – Cert. № DB/007.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

КОНФОРМАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ ПЯТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П.М. Элькин, Е.А. Эрман, А.П. Смирнов

Проведены модельные квантовые расчеты геометрической структуры тиюфана. Предложена некомпланарная конформация пятичленного цикла соединения.

Ключевые слова: модель, пятичленный цикл, молекула, тиюфан.

Key words: model, five-member cycle, molecule, thiofane.

Пятичленные циклические соединения, исследованию геометрической структуры и колебательных спектров которых уделено особое внимание в монографии [6], до сих пор вызывают научный интерес. Действительно, целый класс полициклических соединений молекулярной биологии и фармацевтики содержит в качестве фрагментов пятичленные циклы.