

**СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КОНФОРМЕРОВ
ЦИКЛОГЕКСАНОЛА**

П.М. Элькин, Т.А. Шальнова, И.И. Гордеев

В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний продукта гидролиза циклозарина – циклогексанола. Проведено сопоставление колебательных спектров соединения для выявления возможностей оптической идентификации в технологическом процессе уничтожения циклозарина.

Ключевые слова: циклогексанол, колебательные спектры, структурные модели.

Key words: cyclohexanol, vibrational spectra, structural models.

Циклогексанол, или циклогексильный спирт ($C_6H_{11}OH$), – хорошо известное соединение, имеющее широкое практическое применение. К тому же наряду с метилфосфоновой кислотой $CH_3P(OH)_2O$ (МРА), это конечный продукт гидролиза циклозарина – соединения группы G-агентов. Возможность использования методов колебательной спектроскопии при контроле технологического процесса ликвидации соединений этой группы достаточно подробно описана, к примеру, в публикации [14]. Однако в указанной работе приведены лишь КР-спектрограммы промежуточного продукта – циклогексилметилфосфоновой кислоты (СМРА) и МРА в диапазоне $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ – и предложена интерпретация ряда полос. Как констатируют сами авторы работы [14], данную интерпретацию следует считать предварительной, поскольку она основана на сравнении колебательных спектров СМРА и МРА, имеющих общий фосфоросодержащий и кислородосодержащий фрагмент $CH_3P(OH)O_2$. Замена этого фрагмента на гидроксильную группу в СМРА приводит к молекуле циклогексанола.

Однако, как показывают результаты модельных расчетов колебательных состояний кислородосодержащих соединений (спиртов и кислот) [8, 10, 4, 11], наличие гидроксильных групп может привести к существенному смещению полос в реальном спектре, снятом для конденсированных состояний веществ, и без теоретической интерпретации колебательного спектра таких соединений не обойтись. Наличие такой интерпретации для циклогексанола позволит осуществить надежную идентификацию колебательных полос циклогексанового фрагмента промежуточного исходного и конечного продуктов гидролиза циклозарина.

Возможности интерпретации колебательных состояний сложных молекулярных соединений предоставляют неэмпирические квантовые методы оптимизации геометрии и моделирования адиабатического потенциала. К их числу следуют отнести и методы функционала плотности DFT/b3LYP [13], использованные в работах [8, 10, 4, 11] для построения структурно-динамических моделей ряда кислородосодержащих соединений и их димеров. Достоверность указанных предсказательных расчетов подтверждается хорошим совпадением с имеющимися, хотя зачастую и ограниченными экспериментальными данными для различных фазовых состояний (пары, жидкости, кристаллы).

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний. В адиабатическом приближении квантовой механики молекул [1] модельный гамильтониан для колебательной подсистемы нелинейной молекулы имеет вид:

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{srt}Q^sQ^rQ^t + F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (1)$$

где v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^a – безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные, параметры разложения адиабатического потенциала в ряд по колебательным координатам [2].

Решение уравнения (1) во втором порядке адиабатической теории возмущения при отсутствии ангармонических резонансов приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний:

$$E^{(v)} = v_s(n_s + g_s/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + 1/2\delta_{sr}) \quad (2),$$

где χ_{sr} – ангармонические постоянные – являются функциями ангармонических параметров адиабатического потенциала и резонансных знаменателей теории возмущения [12]. Значение указанных параметров зависит от выбора атомного базиса метода функционала плотности, что и подтверждают модельные расчеты, описанные в работах [8, 10, 4, 11]. Однако качественная оценка характера поведения полос в колебательных спектрах в диапазоне 400–1600 см⁻¹ существенно не меняется.

Наличие частотных ангармонических резонансов сказывается на валентных колебаниях СН и ОН связей (диапазон ~ 2800–3600 см⁻¹), что может привести к смещению полос до 500 см⁻¹ и существенному перераспределению интенсивностей полос в ИК- и КР-спектрах. Такая ситуация имеет место, к примеру, при образовании молекулярных димеров кислородосодержащих соединений [7, 9]. Вопросы учета ангармонических резонансов подробно рассмотрены в публикациях [5, 6].

Оптимизация различных исходных конформационных моделей циклогексанола, задаваемых положением плоскости фрагмента СОН относительно соседнего фрагмента ССН (см. рис.), приводит, как и в случае циклозарина, к двум конформационным моделям. Значения двугранных углов представлены в табл. 1. Смена атомного базиса, приводит к сдвигу расчетных значений валентных и двугранных углов не более, чем на 1,1°.

Отличие валентных углов циклогексанового остова от тетраэдрических значений не превосходит 2,5°. Значение валентного угла СОН попадает в диапазон 107,5–108,6° (108,9°). Расчетные значения длин валентных связей (в Å) попадают в интервал: R_{CC} = 1,53–1,55 (1,54), R_{CH} = 1,09–1,10 (1,09), R_{CO} = 1,43–1,44 (1,43), R_{OH} = 0,96–0,97 (0,96). В скобках даны экспериментальные данные из монографии [3] для циклогексана и спиртов.

Результаты модельных расчетов колебательных состояний конформеров циклогексанола представлены в табл. 2. Из рассмотрения исключены валентные связи СН циклогексанового остова. Эти колебания хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами и совпадают с экспериментальными данными для циклогексана из монографии [3]. Для задач идентификации соединений они интереса не представляют.

Согласно представленным данным, полосы спектра комбинационного рассеяния, интерпретированные как колебания циклогексанового фрагмента, имеют низкую интенсивность в диапазоне ниже 1500 см⁻¹. Идентифицировать по ним конформер не представляется возможным. Возможно, по этой причине в работе [14] и не приводятся экспериментальные данные для циклогексанола как конечного продукта гидролиза циклозарина.

Три полосы, сильные по интенсивности в ИК-спектре циклогексанола интерпретируются как валентное колебание связи ОН(Q_{OH}), деформационное колебание угла СОН(β_o) и крутильное колебание (ххoh). Первое колебание, характеристичное по частоте и интенсивности в ИК- и КР-спектрах спиртов [3, 8], можно использовать для спектральной идентификации данного класса соединений. Судя по расчетным значениям интенсивности полосы этого колебания в ИК-спектр (табл. 2), для второго конформера циклогексанола имеет место сильная зависимость от выбранного базиса расчета: минимум соответствует базису 6–31 G(d), максимум – 6–311 G(d,p). Учитывая, что для экспериментальных данных по указанному колебанию в спиртах [3, 8] дается оценка как сильного по интенсивности в обоих спектрах, можно данное колебание использовать как признак идентификации конформера. Для целей идентификации конформеров можно использовать вторую по интенсивности полосу в ИК-спектре циклогексанола, интерпретируемую как валентное колебание связи СО(Q_{co}). Для первого конформера она оценивается, согласно модельным расчетам, значением ~ 955–977 см⁻¹, для второго – 1048–1072 см⁻¹.

Приведенные в табл. 2 экспериментальные значения частот колебаний взяты из публикации [15]. Они касаются ИК-спектров соединения в твердом и жидком состояниях. Другими данными по колебательным спектрам мы не располагаем.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

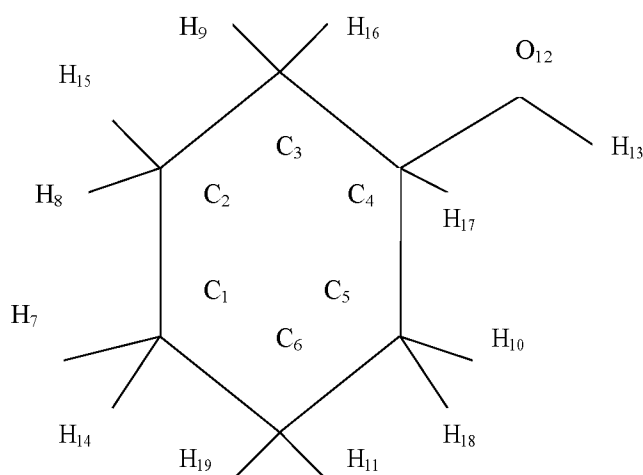


Рис. Молекулярная модель циклогексанола

Таблица 1

Вычисленные значения двугранных углов (в°) конформеров циклогексанола

Углы	Конформеры		Углы	Конформеры		Углы	Конформеры	
	К 1	К 2		К 1	К 2		К 1	К 2
D _(6,1,2,3)	62,0	-28,2	D _(1,2,3,9)	89,7	87,6	D _(3,4,5,18)	-60,0	-152,9
D _(6,1,2,8)	-175,3	93,1	D _(1,2,3,16)	-153,8	-154,9	D _(12,4,5,6)	-60,9	-152,7
D _(6,1,2,15)	-59,0	-150,6	D _(8,2,3,4)	-154,8	-154,6	D _(12,4,5,10)	62,2	-31,0
D _(7,1,2,3)	-175,5	92,4	D _(8,2,3,9)	-33,4	-34,3	D _(12,4,5,18)	177,8	84,2
D _(7,1,2,8)	-52,8	-146,3	D _(8,2,3,16)	83,0	83,2	D _(17,4,5,6)	-178,1	89,9
D _(7,1,2,15)	63,5	-30,0	D _(15,2,3,4)	89,0	89,5	D _(17,4,5,10)	-54,9	-148,5
D _(14,1,2,3)	-58,5	-151,1	D _(15,2,3,9)	-149,6	-150,3	D _(17,4,5,18)	60,6	-33,3
D _(14,1,2,8)	64,1	-29,7	D _(15,2,3,16)	-33,1	-32,8	D _(3,4,12,13)	59,1	61,7
D _(14,1,2,15)	-179,5	86,5	D _(2,3,4,5)	-27,9	63,9	D _(5,4,12,13)	-179,3	-176,3
D _(2,1,6,5)	-28,9	62,3	D _(2,3,4,12)	91,0	-176,5	D _(17,4,12,13)	-61,7	-58,4
D _(2,1,6,11)	-151,0	-59,0	D _(2,3,4,17)	-148,6	-56,2	D _(4,5,6,1)	-31,2	-31,2
D _(2,1,6,19)	92,3	-175,2	D _(9,3,4,5)	-150,3	-57,9	D _(4,5,6,11)	90,8	89,5
D _(7,1,6,5)	-151,5	-58,9	D _(9,3,4,12)	-31,4	61,7	D _(4,5,6,19)	-153,2	-154,1
D _(7,1,6,11)	86,3	179,7	D _(9,3,4,17)	88,9	-178,0	D _(10,5,6,1)	-153,8	-151,2
D _(7,1,6,19)	-30,3	63,5	D _(16,3,4,5)	94,6	-173,9	D _(10,5,6,11)	-31,9	-30,5
D _(14,1,6,5)	91,4	-175,2	D _(16,3,4,12)	-146,5	-54,2	D _(10,5,6,19)	84,2	85,9
D _(14,1,6,11)	-30,8	63,5	D _(16,3,4,17)	-26,1	66,0	D _(18,5,6,1)	88,5	91,1
D _(14,1,6,19)	-147,4	-52,7	D _(3,4,5,6)	61,4	-29,7	D _(18,5,6,11)	-149,5	-148,2
D _(1,2,3,4)	-31,7	-32,6	D _(3,4,5,10)	-175,5	91,9	D _(18,5,6,19)	-33,5	-31,8

Представляется интересным провести сравнение спектра частот фундаментальных колебаний циклогексана и циклогексанола для выяснения влияния замещения на силовое поле циклогексанового остова.

Для циклогексана (C_6H_{12}), как следует из монографии [3], спектр фундаментальных колебаний ниже 1500 см^{-1} можно условно разделить на четыре части: деформационные колебания связей $CH(\beta)$, валентные колебания связей $CC(Q_{ss})$, деформационные колебания валентных углов $CCC(\gamma)$ и крутильные колебания (χ) шестичленного цикла. Первая группа проявляется в диапазоне $\sim 920\text{--}1460\text{ см}^{-1}$, вторая в диапазоне $750\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, третья представлена колебаниями в диапазоне $250\text{--}520\text{ см}^{-1}$. Эксперимент ниже 250 см^{-1} в монографии [3] не приводится. Пересечение диапазонов свидетельствует о делокализации колебаний. Численная оценка интенсивностей циклогексана в КР-спектре дана для жидкости, в ИК-спектрах для газа. Интенсивность в ИК- и КР-спектрах полностью согласуется с проведенными нами расчетами в рамках метода

DFT/b3Lур. В ИК-спектре интенсивность низка, в КР-спектре заметной интенсивностью отличаются полосы ~ 1450 , 1350 и 800 см^{-1} . В спектрах обоих соединений эти полосы интерпретируются как деформационные колебания связей СН и валентное колебание связи СС. В отличие о циклогексана в первом конформере циклогексанола, согласно проведенным модельным расчетам, присутствует полоса $\sim 670\text{ см}^{-1}$, во втором $\sim 560\text{ см}^{-1}$, интерпретированные как деформационные колебания углов ССС(γ). В циклогексане имеется соответствующая полоса низкой интенсивности $\sim 520\text{ см}^{-1}$. Этот факт можно считать результатом замещения атома водорода в циклогексане на фрагмент ОН. Полосу $\sim 670\text{ см}^{-1}$ также можно использовать для идентификации конформеров циклогексанола. В ИК-спектре [15] указанная полоса зарегистрирована.

Таблица 2

Интерпретация колебательного спектра циклогексанола

Форма колеб	$\nu_{\text{экс}}$ [15]	Конформер_1						Конформер_2					
		Минимум			Максимум			Минимум			Максимум		
		ν_m	ИК	КР	ν_m	ИК	КР	ν_m	ИК	КР	ν_m	ИК	КР
Q_{OH}	3511	3554	7,4	95	3639	21	100	3548	6,0	118	3632	190	121
α_{HCH}		1466	1,9	1,2	1494	2,7	5,1	1471	1,4	1,1	1498	2,2	5,0
α_{HCH}	1464	1453	4,4	6,6	1479	8,4	12	1459	5,7	5,4	1484	9,7	9,9
α_{HCH}	1438	1447	4,1	2,6	1474	7,7	5,5	1452	2,7	1,7	1479	7,0	5,5
α_{HCH}		1438	0,3	5,7	1465	1,2	12	1445	0,2	5,2	1471	0,9	11
α_{HCH}		1434	1,7	9,6	1461	3,0	22	1442	0,1	13	1468	0,3	28
β, β_o		1375	4,4	2,8	1402	9,6	3,3	1380	3,1	2,5	1409	7,9	3,6
β, Q		1346	2,5	0,6	1366	11	3,0	1357	16	2,8	1378	19	3,8
β, Q	1362	1345	1,6	0,5	1365	5,7	1,1	1336	0,3	0,9	1356	1,3	2,6
β, Q	1346	1337	1,1	0,7	1355	5,0	0,9	1328	0,1	1,0	1348	1,5	2,8
β, Q	1329	1322	4,7	2,1	1343	6,6	7,0	1324	0,2	2,2	1342	0,7	6,7
β		1312	1,3	0,1	1329	6,0	2,9	1303	2,2	1,1	1318	3,2	2,9
β	1301	1306	4,2	1,2	1322	6,5	2,3	1290	0,2	1,0	1305	0,2	3,1
β	1252	1264	1,8	10	1277	2,9	23	1245	5,6	2,8	1259	8,6	8,5
β, β_o	1235	1246	16	1,3	1261	19	4,9	1266	11	7,4	1280	19	15
β	1210	1233	1,0	4,1	1245	1,4	10	1217	0,1	1,7	1228	0,7	4,8
β, β_o	1184	1195	20	3,8	1212	23	7,4	1221	28	4,2	1237	32	9,2
β	1173	1140	14	0,6	1155	18	0,9	1142	13	0,9	1155	16	2,1
β, β_o	1139	1116	15	0,4	1125	18	0,6	1126	2,1	0,5	1140	3,3	1,1
β, β_o		1105	0,8	1,0	1120	2,5	1,5	1087	0,1	0,1	1096	0,6	0,2
Q	1070	1065	1,8	3,6	1075	2,5	4,7	1063	0,6	2,9	1077	30	6,3
Q	1047	1029	2,9	7,5	1038	3,9	9,1	1011	2,8	6,3	1019	4,1	7,7
Q, β	1024	1010	11	4,7	1018	12	5,6	1034	23	5,8	1044	36	7,3
Q, β	978	979	5,2	1,2	989	9,0	1,3	932	11	0,8	944	16	1,2
Q_{CO}	967	955	34	4,7	977	48	5,2	1048	33	3,2	1072	56	4,3
β, Q	920	905	2,5	1,6	914	3,2	1,9	908	1,9	3,1	916	2,4	4,8
Q, β	863	849	1,5	0,7	858	2,2	0,8	884	12	1,8	892	12	2,0
Q, β	843	841	2,2	0,4	849	3,4	0,6	868	1,5	1,2	875	2,0	1,3
Q, β	834	808	4,4	4,1	818	6,3	4,6	826	1,1	5,5	834	2,3	6,8
Q	789	763	0,4	17	771	0,6	21	767	0,3	9,9	774	0,6	10
β		747	3,4	0,2	756	3,7	0,7	746	0,9	1,5	754	1,2	1,6
γ	653	673	7,1	0,2	681	7,8	0,5	557	1,3	2,3	560	1,9	2,5
γ	478	503	3,4	0,9	506	3,7	1,1	476	2,7	1,6	478	3,6	1,8
γ	458	462	1,8	0,4	465	2,4	0,5	440	7,1	0,9	442	7,4	1,2
γ, χ		368	1,8	0,8	369	2,2	1,1	399	0,9	0,9	400	1,0	1,1
χ, χ	342	355	6,2	0,1	358	8,2	0,2	347	19	0,3	350	31	0,7
χ_{OH}		285	117	1,3	308	119	4,1	280	93	1,2	307	106	4,0
χ		244	0,5	0,1	252	4,8	0,1	244	0,1	0,1	246	0,1	0,2
χ		171	1,1	0,1	176	2,4	0,2	169	0,9	0,1	173	1,4	0,1
χ		104	0,1	0,1	111	0,5	0,1	98	0,2	0,1	99	0,3	0,1

1. Неэмпирические квантовые методы DFT/b3LYP позволяют осуществить интерпретацию конформеров циклогексанола, определиться с признаками их спектральной идентификации. Выбор базиса не меняет количественной оценки геометрических параметров соединений, однако сказывается на оценке интенсивности полос.

2. Из сопоставления колебательного спектра циклогексана и циклогексанола следует, что влияние замещения атома водорода на иной фрагмент будет сказываться, в первую очередь, на деформационных колебаниях валентных углов циклогексанового кольца.

3. Для качественной оценки ангармонического смещения полос можно использовать процедуру масштабирования частот нормальных колебаний.

Проведенные модельные расчеты и полученные на их основе результаты анализа геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала конформеров циклогексанола дают основание предполагать, что используемая методика позволяет осуществить теоретическую интерпретацию замещенных циклогексана.

Библиографический список

1. Браун, П. А. Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1983. – 324 с.
2. Пулин, В. Ф. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : Изд-во СГТУ, 2002. – 548 с.
3. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 559 с.
4. Элькин, Л. М. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в димерах карбоновых кислот / Л. М. Элькин, А. М. Лихтер, О. Н. Гречухина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 1 (5). – С. 52–59.
5. Элькин, М. Д. Внутримолекулярная динамика и ее математическое описание в задачах молекулярной спектроскопии и газовой электронографии / М. Д. Элькин, Э. К. Костерина // Химическая физика. – 1994. – Т. 10, № 1. – С. 38–42.
6. Элькин, М. Д. К вопросу об использовании функции плотности вероятности в ангармонической теории рассеяния электронов молекулами / М. Д. Элькин // Журнал структурной химии. – 1989. – Т. 30, № 6. – С. 33–37.
7. Элькин, М. Д. Колебательные спектры конформеров бензофенона / М. Д. Элькин, Е. А. Эрман, В. Ф. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 5. – С. 563–568.
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, П. М. Анализ колебательных спектров метилзамещенных урацила в ангармоническом приближении / П. М. Элькин, М. А. Эрман, О. В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73, № 4. – С. 431–436.
10. Элькин, П. М. Моделирование структуры и колебательных спектров кислородосодержащих соединений / П. М. Элькин, Т. А. Шальнова, О. Н. Гречухина // Известия СГТУ. – 2009. – Т. 9, № 1. – С. 24–30. – (Новая серия: Физика).
11. Эрман, Е. А. Информационная технология “Gaussian” и структурно-динамические модели кислородосодержащих соединений / Е. А. Эрман, П. М. Элькин, О. Н. Гречухина // Вестник СГТУ. – 2009. – № 2 (39), вып. 2. – С. 108–114.
12. Amat, G. Rotation-vibration of polyatomic molecules / G. Amat, H. H. Nielsen, G. Tarrago. – N.Y. : Marcel Dekker, 1971. – 580 p.
13. Frisch, M. J. Gaussian 03. Revision B.04 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2003.
14. Inscore, F. Characterization of chemical warfare G-agent hydrolysis products by surface-enhanced Raman spectroscopy / F. Inscore, A. Gift, P. Maksymiuk, S. Farquharson // SPIE. – 2004. – Vol. 5585. – С. 46–52.
15. Neelakantan, R. Raman spectra of cyclohexanol / R. Neelakantan // Proceeding Mathematical Sciences. – 1963. – Vol. 57. – P. 94–102.