

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Предложенные расчетные формулы позволяют осуществить компьютерную реализацию задачи «Структура-спектр» в ангармоническом приближении, осуществлять предсказательные расчеты колебательных состояний сложных молекулярных систем в различных фазовых состояниях.

### Библиографический список

1. *Волькенштейн, М. В.* Колебания молекул / М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. – М. : Наука, 1972. – 672 с.
2. *Герцберг, Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : ИЛ, 1949. – 647 с.
3. *Панченко, Ю. Н.* Масштабирование квантовомеханических силовых полей молекул / Ю. Н. Панченко // Известия РАН. – 1996. – № 4. – С. 800–807. – (Сер. хим.).
4. *Пулин, В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов, 2002. – 556 с.
5. *Слейтер, Дж.* Электронная структура молекул / Дж. Слейтер. – М. : Мир, 1965. – 587 с.
6. *Элькин, М. Д.* Ангармонический анализ интенсивностей ИК колебательных спектров многоатомных молекул / М. Д. Элькин // Оптика и спектроскопия. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 561–564.
7. *Элькин, М. Д.* Ангармонический анализ колебательных спектров многоатомных молекул / М. Д. Элькин // Оптика и спектроскопия. – 1983. – Т. 54, № 5. – С. 895–898.
8. *Элькин, М. Д.* Естественные координаты в молекулярной динамике / М. Д. Элькин, А. Б. Осин, О. В. Колесникова // Вестник СГТУ. – 2007. – № 3 (26), вып. 1. – С. 46–51.
9. *Элькин, М. Д.* Кинематическая ангармоничность в электронно-графических исследованиях геометрии молекул / М. Д. Элькин // Журнал структурной химии. – 1986. – Т. 27. – С. 42–46.
10. *Элькин, М. Д.* Кинематическая и электрооптическая ангармоничность в теории интенсивностей ИК-, КР-спектров многоатомных молекул / М. Д. Элькин, В. И. Березин // Журнал прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 62. – С. 49–57.
11. *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.
12. *Элькин, М. Д.* О методе вычисления коэффициентов связи между точными и приближенными естественными колебательными координатами / М. Д. Элькин, А. Ф. Попов, Л. М. Свердлов // Оптика и спектроскопия. – 1981. – Т. 51, № 2. – С. 358–361.
13. *Элькин, П. М.* Метрические соотношения для естественных колебательных координат в задачах оберточной спектроскопии / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, В. И. Березин // ЖПС. – 2005. – Т. 72, № 5. – С. 694–696.
14. *Ферми, Энрико* Квантовая механика / Энрико Ферми. – М. : Мир, 1968. – 367 с.
15. *Frisch M. J.* Gaussian 03. Revision A.7 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh (PA) : Gaussian Inc., 2003.
16. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared / H. H. Nielsen // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173–313.

УДК 539.193/194;535/33/34

### СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ЦИКЛОЗАРИНА

**М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович,  
О.В. Колесникова, А.М. Лихтер**

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

*Ключевые слова:* циклозарин, циклогексилметилфосфоновая кислота, колебательные спектры, структурные модели.

*Keywords:* cyclosarine, cyclohexylmethylphosphonic acid, vibrational spectra, structural models.

Возможность использования методов колебательной спектроскопии для контроля такого технологического процесса, как гидролиз, при ликвидации известного химического и биологически активного соединения циклозарина (GF-agent) достаточно подробно описана в публикации [12].

На первой стадии гидролиза циклозарин превращается в циклогексилметилфосфоновую кислоту (СМРА), на второй стадии гидролиза СМРА разлагается на циклогексанол и метилфосфоновую кислоту (МРА). За подробностями отсылаем к работе [12], где приведены КР-спектрограммы СМРА и МРА в диапазоне 400–1600 см<sup>-1</sup>, дана предварительная экспериментальная интерпретация ряда сильных по интенсивности полос в колебательном спектре соединений. Однако достоверность экспериментальной интерпретации нуждается в подтверждении теоретическими расчетами колебательных состояний исследуемых соединений [5]. Осуществить такой расчет в рамках классического подхода [5], основанного на переносе силовых постоянных из родственных по электронному строению молекулярных фрагментов, не представляется возможным. Основная причина в недостаточной степени надежности результатов решения обратных колебательных задач для фосфорорганических соединений [4, 5], поскольку диапазон значительной части колебаний проявляется в низкочастотной части спектра и имеет низкую интенсивность в ИК- и КР-спектрах. Часть деформационных колебаний токсичного фрагмента соединений группы G-agents попадают в диапазон ниже 400 см<sup>-1</sup>, для которого экспериментальные данные, как правило, не приводятся. Проблемы моделирования спектров фосфорорганических соединений, предсказательные возможности существующих для этих целей компьютерных технологий, использующих накопленные базы данных по силовым постоянным молекулярных фрагментов, в том числе и фосфорсодержащим, подробно описаны в публикации [4].

Осуществить теоретическую интерпретацию колебательного спектра циклозарина и продуктов его распада в процессе гидролиза можно на основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала и конформационных свойств соединений. Для фосфорорганических соединений, в том числе и для ряда G-agents, предварительные результаты таких исследований представлены, к примеру, в публикациях [2, 6–8].

В данном сообщении приводятся результаты модельных расчетов –структуры и колебательного спектра СМРА, циклогексанола и МРА в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [11].

**Модельные расчеты структуры и колебательных состояний.** Для теоретической интерпретации молекулярных колебаний используемое модельное квантовое уравнение (гамильтониан) во втором порядке теории возмущения [1]:

$$2H^{(v)} = v_s \left[ P_s^2 + (Q^s)^2 \right] + \left[ F_{srt} Q^s Q^r Q^t \right] + \left[ F_{srtu} Q^s Q^r Q^t Q^u \right] \quad (1),$$

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

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

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

где  $\chi_{sr}$  – ангармонические постоянные – являются функциями ангармонических параметров адиабатического потенциала и резонансных знаменателей теории возмущения [1]. Значение указанных параметров зависит от выбора атомного базиса метода функционала плотности, что и подтверждают модельные расчеты, описанные в работе [7].

Исходные конформационные модели СМРА (см. рис.) отличаются значениями двугранных углов между плоскостью мостика С1О2Р3 и циклогексановым и токсичным фрагментами. Оптимизация геометрии приводит, как и в случае циклозарина, к двум конформационным моделям. Значения подобных валентных и двугранных углов конформеров циклозарина и СМРА

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

сопоставлены в табл. 1. Смена атомного базиса, приводит к сдвигу расчетных значений двугранных углов не более, чем на  $2,5^\circ$ .

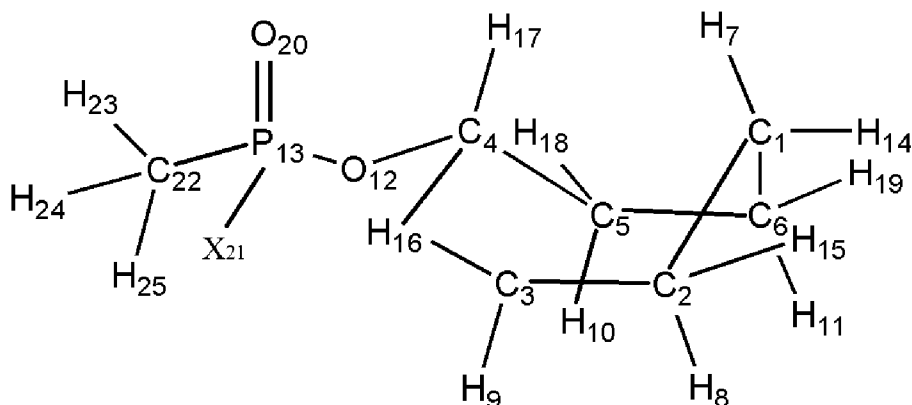


Рис. Молекулярная модель циклозарина (X=F) и СМРА (X=O<sub>21</sub>H<sub>26</sub>)

Таблица 1

**Валентные и двугранные углы конформеров циклозарина и СМРА (в °)**

Углы	Циклозарин		СМРА		Углы	Циклозарин		СМРА	
	K1	K2	K1	K2		K1	K2	K1	K2
A <sub>(4,12,13)</sub>	122,3	122,5	121,8	125,0	D <sub>(3,4,5,6)</sub>	27,2	51,7	-31,3	53,2
A <sub>(12,13,20)</sub>	116,8	116,9	116,7	112,1	D <sub>(4,5,6,1)</sub>	-62,2	-53,4	-30,4	-54,2
A <sub>(12,13,21)</sub>	102,8	102,7	104,2	105,2	D <sub>(4,12,13,20)</sub>	27,8	27,5	43,2	160,2
A <sub>(12,13,22)</sub>	103,5	103,6	100,5	105,9	D <sub>(4,12,13,21)</sub>	-94,9	-95,2	-80,7	35,4
A <sub>(20,13,21)</sub>	111,7	111,8	111,8	114,4	D <sub>(4,12,13,22)</sub>	159,7	159,5	171,7	-71,6
A <sub>(20,13,22)</sub>	118,3	118,4	117,8	116,7	D <sub>(12,13,22,23)</sub>	49,4	-71,2	-65,4	-64,9
A <sub>(21,13,22)</sub>	101,5	101,4	104,1	101,5	D <sub>(20,13,22,23)</sub>	-179,6	60,0	62,5	60,6
A <sub>(13,21,26)</sub>	-	-	108,3	110,1	D <sub>(21,13,22,23)</sub>	-56,9	-177,4	-173,1	-174,5
D <sub>(6,1,2,3)</sub>	29,1	-54,9	-28,8	-55,0	D <sub>(12,13,21,26)</sub>	-	-	131,8	-134,1
D <sub>(2,1,6,5)</sub>	31,6	55,0	62,3	55,1	D <sub>(20,13,21,26)</sub>	-	-	4,8	-6,7
D <sub>(1,2,3,4)</sub>	-64,2	53,3	-32,1	54,1	D <sub>(22,13,21,26)</sub>	-	-	-123,4	121,2
D <sub>(2,3,4,5)</sub>	33,9	-51,6	64,8	-53,2					

*Примечание:* валентные углы циклогексанового фрагмента отличаются от тетраэдрических не более, чем на  $2,5^\circ$ . Взаимное соответствие двугранных углов D<sub>СССН</sub> и D<sub>СССС</sub>, имеют общий фрагмент ССС шестичленного цикла и отклонение от тетраэдрического расположения не более, чем  $4^\circ$ .

Для длин валентных связей оптимизация геометрии СМРА приводит к следующим значениям (в Å): R<sub>СС</sub> = 1,54–1,55, R<sub>СН</sub> = 1,09–1,10, R<sub>СО</sub> = 1,46–1,47, R<sub>ОР</sub> = 1,60–1,61, R<sub>Р=О</sub> = 1,48–1,49, R<sub>РО</sub> = 1,63–1,64, R<sub>РС</sub> = 1,80–1,81. Отличие от соответствующих значений в циклозарине не превышает 0,05 Å.

Следовательно, исследование геометрии и конформационных свойств токсичного фрагмента соединений группы G-agents и продуктов их распада в процессе гидролиза можно осуществлять в любом атомном базисе метода функционала плотности, что согласуется с выводами публикации [7].

Результаты модельных расчетов колебательных состояний конформеров циклозарина и СМРА сопоставлены в таблице 2. Из рассмотрения исключены валентные, деформационные и крутильные колебания метильных групп (СН<sub>3</sub>) циклогексанового остова. Эти колебания хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами и совпадают с экспериментальными данными для циклогексана из монографии [5]. Согласно проведенным модельным расчетам, полосы в диапазоне ниже  $400\text{ см}^{-1}$  в ИК- и КР-спектрах соединений, за исключением частоты крутильного колебания гидроксильного фрагмента ОН не представляют интерес для задачи идентификации соединений в процессе гидролиза в виду их низкой интенсивности. Поскольку этот диапазон не представлен в эксперименте, то в табл. 2 не приводятся колебания ниже  $250\text{ см}^{-1}$ .

Замена атома фтора в циклозарине на фрагмент ОН приводит к появлению трех полос в колебательном спектре СМРА, интерпретируемых как валентное колебание связи ОН ( $\nu_{\text{ОН}}$ ), деформационное колебание валентного угла РОН ( $\beta_{\text{РОН}}$ ), неплоское деформационное колебание типа  $\rho$  ( $R_{\text{ОН}}$ ) (выход связи ОН из плоскости ОРО).

Первое колебание, интенсивное как в ИК-, так и в КР-спектрах, лежит в диапазоне  $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$  и может служить надежным идентификационным признаком присутствия различных конформеров ИМРА. К сожалению, в работе [12] экспериментальные данные для указанного спектрального диапазона не приводятся.

Для идентификации продуктов гидролиза можно использовать сильную по интенсивности в ИК-спектре полосу, интерпретируемую как валентное колебание двойной связи  $\text{PO}(\text{Q}_{\text{P=O}})$ . В зарине эта полоса  $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$ . В ИМРА смещается в низкочастотную область на величину  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ .

Деформационное колебание валентного угла РОН ( $\beta_{\text{РОН}}$ ) попадает в диапазон  $980\text{--}1030 \text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектре полоса этого колебания обладает средней интенсивностью, но ее использование в качестве идентификационного признака затруднено, поскольку в диапазоне  $960\text{--}980 \text{ см}^{-1}$  проявляется на порядок более сильная по интенсивности ИК-полоса, интерпретируемая как валентные колебания связей мостика  $\text{COP}(\text{Q}_{\text{CO}}, \text{Q}_{\text{OP}})$ . Эта полоса наблюдается и в спектре зарина. КР-полосы в этом диапазоне имеют слабую интенсивность, что подтверждается теоретическим расчетом (табл. 2). Для спектральной идентификации соединений они не представляют интереса.

Неплоское деформационное колебание связи ОН ( $R_{\text{ОН}}$ ) для всех конформеров СМРА следует считать характеристическим по частоте и интенсивности (полосы  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ ). Но указанный диапазон экспериментально не представлен на спектрограммах в исследованиях [12].

Интенсивные в ИК-спектрах полосы в диапазоне  $700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$  характерны как для циклозарина, так и для СМРА. В табл. 2 они интерпретированы как валентные колебания связей  $\text{PX}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{C}$ ) токсичного фрагмента. Использование этого диапазона для спектральной идентификации продуктов гидролиза, на наш взгляд, затруднено. Этот вывод имеет место и для диапазона  $400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ , полосы которого интерпретированы как деформационные колебания ( $\beta_{\text{P}}, \alpha_{\text{P}}$ ) валентных углов с центральным атомом фосфора.

Интересным представляется результат модельного расчета для деформационных колебаний связей СН метильной группы ( $\beta_{\text{СН}}$ ) токсичного фрагмента ( $890\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ ). Имеет место заметное изменение интенсивности в ИК-спектрах при переходе от циклозарина к СМРА.

Мы не располагаем экспериментальными данными по колебательным спектрам циклогексанола. Поэтому в табл. 3 приведены расчетные данные для наиболее интенсивных полос. Их следует рассматривать как предсказательные результаты, по которым можно идентифицировать конформеры соединения.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по колебательным спектрам МРА, представленное в табл. 4, дает возможность выявить полосы, по которым реальна спектральная идентификация конечного продукта гидролиза.

Неэмпирические квантовые методы DFT/b3LYP позволяют осуществлять предсказательные расчеты геометрической и электронной структуры циклозарина (GA-agent) и промежуточного продукта гидролиза СМРА с достоверностью, необходимой для построения их структурно-динамических моделей. Выбор базиса расчета не меняет качественной оценки интенсивности полос в колебательных спектрах соединений, количественной оценки геометрических параметров соединений.

Таблица 2

## Интерпретация колебаний токсичного фрагмента конформеров циклозарина и СМРА

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [1]	СМРА						Циклозарин							
		Конформер_1			Конформер_2			Форма колебаний	Конформер_1			Конформер_2			
		$\nu_m$	ИК	КР	$\nu_m$	ИК	КР		$\nu_m$	ИК	КР	$\nu_m$	ИК	КР	
$Q_{OH}$	1416	3641	111	64,8	3635	114	70,9	$\alpha$	1416	3,91	5,58	1416	4,31	5,79	
$\alpha$		1419	4,85	8,01	1422	6,37	9,71		$\alpha$	1413	7,81	5,39	1413	8,06	5,19
$\beta$		1312	40,4	0,57	1317	44,1	0,30		$\beta$	1310	40,3	0,23	1310	38,8	0,20
$Q_{O=P}$	1243	1230	197	4,47	1253	180	5,95	$Q_{O=P}$	1245	215	9,66	1245	184	7,79	
$\gamma, Q_{OP}, Q_{CO}$		1012	274	10,2	1011	2,48	0,96	$\gamma, Q_{CO}$	1020	290	5,15	1009	11,5	0,73	
$Q_{OP}, Q_{CO}$	1000	960	221	1,73	967	424	2,94	$Q_{OP}, Q_{CO}$	972	278	2,55	963	584	3,19	
$\beta_{POH}$		999	60,5	3,26	990	74,6	3,68	$\beta$	920	43,9	1,22	919	66,3	0,85	
$\beta$		923	118	1,12	919	92,3	0,44		$\beta$	902	21,4	1,52	901	25,7	1,47
$\beta$	896	893	37,9	1,65	898	14,6	3,17	$Q_{PF}$	777	120	3,29	778	125	2,69	
$Q_{PO}$	792	811	140,	3,79	802	158	1,56	$Q_{CO}, Q_{PC}$	710	51,7	12,1	734	15,4	2,79	
$Q_{PC}$	747	714	27,5	17,3	701	17,4	13,1	$\beta_{COP}, Q_{PC}, Q_{PF}$	754	7,03	7,91	699	41,1	20,4	
$\beta_{COP}$		742	6,45	1,27	772	42,5	7,64	$\beta_{OFF}, \beta_{COP}$	499	24,4	3,05	487	31,1	2,30	
$\beta_{oro}$	475	484	18,17	0,82	427	24,0	0,66	$\alpha_{OFF}, \beta_{ORO}$	409	13,7	1,49	412	26,6	1,67	
$\beta_{or=o}, \beta_{oro}$	441	439	31,58	1,79	421	31,6	1,76	$\beta_{OFF},$	327	7,28	0,91	314	4,48	0,95	
$\alpha_{or=o}, \beta_{oro}$		422	13,54	1,29	398	60,1	1,77	$\alpha_{FPO}, \beta_{OFF}$	258	0,32	1,22	262	0,12	1,10	
$\alpha_{o=po}$		360	18,01	2,86	361	2,36	0,98								
$R_{OH}$		302	55,4	1,97	305	46,1	1,04								

Примечание: частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в ИК-спектрах в  $\text{км/моль}$ , в КР-спектрах в  $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$



---

---

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

---

---

Для идентификации токсичного фрагмента циклозарина и СМРА следует использовать интенсивные полосы ИК спектра в диапазоне  $700\text{--}1300\text{см}^{-1}$ , а также сильную по интенсивности в ИК и КР спектрах полосу  $\sim 3600\text{ см}^{-1}$ , интерпретированную как валентное колебание связи ОН в СМРА. Идентификация конформеров соединений по положению и интенсивностям колебательных полос затруднена.

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

Проведенный численный эксперимент, полученные результаты анализа геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала циклозарина и СМРА дают основание предполагать, что используемая методика позволяет осуществить теоретическую интерпретацию соединений группы G-agents и продуктов их гидролиза.

### 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. Кладиева, А. С. Моделирование адиабатических потенциалов фосфорорганических соединений / А. С. Кладиева, М. А. Эрман, П. М. Элькин // Проблемы оптической физики и биофотоники : мат-лы XIII Междунар. науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике. – Саратов, 2009. – С. 143–146.
3. Краснощеков, С. В. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля / С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
4. 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.
5. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов – М. : Наука, 1970, – 559 с.
6. Элькин, М. Д. Методы оптической физики в экологическом мониторинге безопасных технологий уничтожения отравляющих веществ / М. Д. Элькин, О. В. Колесникова // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 7 (20). – С. 8–16
7. Элькин, М. Д. Возможности информационной технологии “Gaussian” в моделировании колебательных спектров фосфорорганических соединений / М. Д. Элькин, О. В. Колесникова, О. Н. Гречухина // Вестник СГТУ. – 2008. – № 2 (32), вып. 1. – С. 105–112.
8. Элькин, М. Д. Ангармонический анализ колебательных состояний фенилфосфина и фенилдихлорфосфина / М. Д. Элькин, А. С. Кладиева, И. И. Гордеев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 4 (8). – С. 39–45.
9. 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).
10. Braue Ernest, H. FT-Ir Analysis of Warfare Agents / Ernest H. Braue, Michael G. Pannella // Applied Spectrosc. – 1990. – Vol. 44, № 9. – P. 1513–1520.
11. Frisch, M. J. Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel. – Pittsburgh PA, 2003.
12. Infrared-Spectrometry Organisation for the prohibition of chemical weapons. – 2001. – Cert. № DB/007.
13. 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.