

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ
ТАУТОМЕРОВ ТЕТРАХЛОРДИБЕНЗОТИОФЕНА**

**М.Д. Элькин, А.П. Смирнов, И.И. Гордеев,
Е.А. Джалмухамбетова**

На основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала предложены структурно-динамические модели таутомеров тетрахлордибензотиофена.

Ключевые слова: таутомеры тетрахлордибензотиофена, колебательные спектры, структурные модели.

Key words: tautomers of tetrachlorodibenzothiophene, vibrational spectra, structural models.

Спектральная идентификация полихлорированных дибензоциклов как токсичных экотоксикантов требует достоверной интерпретации колебательных спектров соединений.

Указанная интерпретация ввиду отсутствия по известным причинам полного набора экспериментальных данных по ИК- и КР-спектрам соединений может быть выполнена на основании неэмпирических квантовых расчетов их геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала.

Такие возможности предоставляют методы функционала плотности DFT/b3LYP. Вопрос заключается лишь в выборе атомного базиса для расчета молекулярных параметров и теоретической схемы оценки ангармонического смещения полос. Методика подобного подхода, апробированная на базовых соединениях – дибензофуране, дибензотиофене и карбазоле, представлена, к примеру, в работах [2, 3, 6]. Хорошее совпадение с имеющимися экспериментальными данными по ИК- и КР-спектрам соединений свидетельствуют о достоверности применяемых квантовых методов в предсказательных расчетах колебательных спектров исследуемого класса соединений. Для полихлорированных дибензоциклов экспериментальные данные по колебательным спектрам крайне ограничены даже для наиболее известных из них – тетрахлордibenzo-*n*-диоксинов (TCDD). Тем не менее предложенная в работе [7] интерпретация колебательных спектров TCDD является дополнительным аргументом в пользу используемой методики [2] построения структурно-динамических моделей дибензоциклов и их замещенных аналогов.

Цель данной публикации – анализ параметров адиабатического потенциала и интерпретация колебательных состояний симметричных таутомеров тетрахлорзамещенных дибензотиофена – TCDD (см. рис).

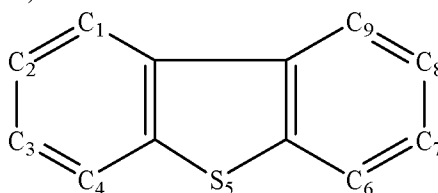


Рис. Молекулярная диаграмма дибензотиофена

Результаты модельных квантовых расчетов. Для таких соединений, как полихлорированные дибензоциклы, можно пренебречь колебательно-вращательным взаимодействием и использовать для колебательной подсистемы молекулы модельное квантовое уравнение вида

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + \frac{1}{3}F_{srt}Q^sQ^rQ^t + \frac{1}{12}F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (1)$$

где v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы). Численно их позволяет оценить информационная технология Gaussian – 03 [8]. Первое слагаемое в уравнении (1) описывает гармонические колебания многоатомной молекулы, оставшиеся определяют влияние ангармонизма.

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [9]

$$E^V = v_s \left(V_s + \frac{1}{2} \right) + \chi_{sr} \left(V_s + \frac{1}{2} \right) \left(V_r + \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

Здесь V_s – квантовые числа колебательного состояния. Второе слагаемое в выражении (2) позволяет оценить ангармоническое смещение фундаментальных частот колебаний при отсутствии ангармонических резонансов. Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = \frac{1}{2}\chi_{sr}$.

Для ангармонических постоянных χ_{sr} в выражении (2) имеем

$$\chi_{ss} = \frac{3}{48}(F_{ssss}) - \frac{5}{64} \frac{(F_{sss})^2}{v_s} + \frac{1}{32} \left(\frac{F_{ssr}}{2} \right)^2 \left(\frac{1}{2v_s - v_r} - \frac{1}{2v_s + v_r} - \frac{4}{v_r} \right) (1 - \delta_{sr}) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \chi_{sr} = & \frac{1}{16} \left(\frac{F_{ssrr}}{4} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{F_{ssr}}{2} \right)^2 \left(\frac{1}{2v_s - v_r} - \frac{1}{2v_s + v_r} - \frac{4}{v_r} \right) (1 - \delta_{sr}) + \frac{3}{8} (F_{srt})^2 \times \\ & \times \left(\frac{1}{v_s + v_r + v_t} + \frac{1}{v_t - v_r - v_s} + \frac{1}{v_s - v_r + v_t} + \frac{1}{v_t + v_r - v_s} \right) (1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) \quad (4) \end{aligned}$$

Модельные расчеты геометрической и электронной структуры ТСДТ осуществлялись в предположении плоской конфигурации соединений (см. рис.) в рамках метода функционала плотности *DFT/b3LYP* с базисами наборами 6–311 (+) G**. Сопоставление числовых данных численного эксперимента позволяет сделать следующие выводы. Влияние диффузионных составляющих базиса не выходит за рамки предлагаемых критериев достоверности квантовых расчетов геометрии и фундаментальных квантовых состояний [5]. Решение задачи во втором порядке ангармонической теории возмущения перекрывает ангармоническое смещение полос, вызванное наличием резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона [9]. Качественная оценка учета ангармонизма для данного класса соединений может быть осуществлена при использовании процедуры масштабирования с параметрами из работы [6].

Оптимизация геометрии приводит к следующим диапазонам значений длин валентных связей (в Å) и валентных углов (в °) соединений: $R_{(1,2)} = 1,74\text{--}1,76$, $R_{(3,9)} = 1,45\text{--}1,49$, $R_{\text{CCl}} = 1,74\text{--}1,75$, $R_{\text{CC}} = 1,38\text{--}1,41$, $A_{(2,1,8)} = 90,2\text{--}90,7$, $A_{(1,2,3)} = 111,2\text{--}114,9$, $A_{(1,2,7)} = 121,3\text{--}126,5$, $A_{(2,3,9)} = 109,7\text{--}111,7$, $A_{(4,3,9)} = 129,7\text{--}136,4$. Отклонение остальных валентных углов шестичленных циклов от значений в феноле (120°) не превышает $3,5^\circ$.

Результаты модельных расчетов колебательных спектров ТСДТ таутомеров представлены в табл. 1–3.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

Интерпретация колебательного спектра 3,4,6,7- и 2,4,6,8-тетрахлордибензотиофена

Формы колеб	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР	Формы колеб	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР
3,4,6,7-Cl дибензотиофен									
Тип симметрии A1					Q_{CCl}, β_{Cl}	478	467	3,99	7,37
Q, γ, β	1622	1569	0,06	910	Q_{CCl}, β_{Cl}	247	242	0,53	10,2
Q, γ, β	1569	1519	12,1	163	Тип симметрии B1				
β	1477	1431	17,8	205	ρ	815	794	59,9	1,28
β, Q, γ	1384	1343	38,2	99,2	Тип симметрии B2				
Q, γ	1337	1297	32,6	157	Q, β, γ	1615	1563	44,68	5,64
Q	1303	1264	13,7	253	Q, β, γ	1583	1532	3,18	11,3
β, Q	1182	1149	24,6	168	β, Q	1451	1407	170	0,05
Q_{CS}, γ	1102	1071	10,3	41,5	β, Q	1191	1157	94,1	0,31
Q_{CCl}	883	860	42,1	3,71	β, Q	1162	1129	19,3	0,75
Q_{CS}, γ	800	780	2,49	2,77	Q, β, β_{Cl}	1125	1093	14,7	3,66
Q_{CCl}, γ	620	605	2,35	6,87	Q_{CS}, Q_{CCl}	788	768	112	3,40
Q_{CCl}	534	522	5,09	26,2	Q_{CCl}	451	440	20,1	7,19
2,4,6,8-Cl дибензотиофен									
Тип симметрии A1					ρ, χ	684	667	12,4	0,00
Q, γ, β	1622	1570	25,4	235	χ	557	544	9,84	1,47
Q, γ, β	1571	1521	130	136	χ	501	490	3,79	0,52
β, Q, γ	1463	1417	42,4	110	Тип симметрии B2				
β, Q, γ	1405	1362	74,0	8,24	Q, β, γ	1614	1562	39,5	25,8
Q, β	1329	1290	0,13	139	Q, β, γ	1581	1531	20,5	19,6
β, Q	1292	1254	10,9	159	β, γ, Q	1462	1416	23,1	1,92
β, Q	1211	1177	14,4	74,4	Q, β, γ	1406	1363	36,1	0,04
β, γ, Q_{CS}	1137	1104	15,1	4,31	Q, β	1318	1279	26,1	3,12
Q_{CS}, γ	1077	1048	4,99	105	β	1222	1187	6,56	0,43
Q_{CCl}	912	888	0,01	6,89	β, Q	1138	1106	9,12	3,03
Q_{CCl}, γ	830	808	141	8,83	Q, β, β_{Cl}	1120	1089	96,3	1,01
Q_{CCl}	601	586	24,9	9,66	γ, β, Q_{CS}	1047	1018	118	1,23
γ, γ_0	529	516	4,34	0,87	γ, Q_{CCl}	691	674	13,8	0,83
Q_{CCl}	418	409	0,77	5,15	γ	633	617	19,1	1,06
Q_{CCl}, β_{Cl}	309	303	0,06	15,1	$Q_{CCl}, \beta_{Cl}, Q_{CS}$	558	545	8,67	0,00
β_{Cl}	155	152	0,09	4,90	Q_{CCl}	407	398	3,75	0,05
Тип симметрии B1					Q_{CCl}	337	330	2,81	5,49
ρ, χ	866	843	50,8	0,00	β_{Cl}	212	207	0,04	4,00

Как и в дибензотиофене [2], в КР-спектрах наиболее интенсивными являются полосы диапазона $1500-1600 \text{ см}^{-1}$, интерпретированные как проявление валентных колебаний шестичленных циклов (Q, γ, β).

В диапазоне $1400-1500 \text{ см}^{-1}$ проявляются деформационные колебания связей СН. Различная интенсивность этих полос для рассматриваемых таутомеров ТСДТ в ИК- и КР-спектрах дает возможность осуществлять спектральную идентификацию.

Валентные колебания связей СС шестичленных циклов проявляются в диапазоне $1300-1400 \text{ см}^{-1}$. По полосам в КР-спектре надежно идентифицируется таутомер ТСДТ.

Колебания шестичленного цикла для всех таутомеров ТСДТ проявляются в виде сильной полосы в диапазоне $1200-1300 \text{ см}^{-1}$ КР-спектра.

Таблица 2

Интерпретация колебательного спектра 1,4,6,9- и 1,3,7,9-тетрахлордибензотрифена

Формы колеб	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР	Формы колеб	ν_T	$\nu_{анг}$	ИК	КР
1,4,6,9_С1 дибензотрифен									
Тип симметрии А1					Тип симметрии В1				
Q,γ,β	1605	1554	0,52	242	ρ	823	802	57,5	0,03
Q,γ,β	1577	1527	1,76	35,2	ρ,χ	562	548	13,7	0,24
β,Q,γ	1468	1423	133	98,3	ρ,χ	495	484	2,47	0,44
β,Q,γ	1333	1293	49,7	25,1	ρ _{Cl}	217	213	3,73	0
Q,β	1298	1260	3,84	7,95	Тип симметрии В2				
β,Q	1254	1217	2,57	156	Q,β,γ	1605	1553	5,36	0,79
β,Q _{CS}	1182	1149	43,3	190	Q,β,γ	1577	1527	19,1	11,4
β,Q	1153	1120	49,1	106	β,γ,Q	1460	1415	1,96	3,44
Q _{CS} ,γ	1119	1087	171	20,1	γ,β,Q	1363	1322	21,2	0,45
Q _{CCl} ,γ	892	868	0	6,14	γ,Q	1297	1259	21,7	22,4
Q _{CS} ,γ	782	762	17,1	5,28	β	1220	1185	4,57	1,10
Q _{CCl}	610	596	42,4	0,64	Q,Q _{CS} ,β	1118	1087	4,06	1,67
β _{Cl} ,γ	496	485	13,7	1,15	γ	1045	1016	26,6	2,36
Q _{CS}	469	458	1,89	17,9	Q _{CCl} ,Q _{CS} ,γ	826	805	37,2	3,79
Q _{CCl} ,β _{Cl}	328	321	0,64	12,2	γ,Q _{CCl}	713	695	11,1	1,97
Q _{CCl} ,β _{Cl}	358	350	2,41	2,19	Q _{CCl} ,β _{Cl} ,Q	528	515	1,28	3,43
β _{Cl}	222	218	0,26	2,99	β _{Cl}	162	159	0,01	5,09
1,3,7,9_С1 дибензотрифен									
Тип симметрии А1					Тип симметрии В1				
Q,γ,β	1611	1559	4,03	743	ρ	876	853	12,3	0,10
Q,γ,β	1564	1514	84,4	16,8	ρ	855	833	43,8	0,08
β,Q,γ	1454	1409	36,4	306	ρ,χ	693	676	18,4	0,25
β,Q,β _{Cl}	1387	1345	57,3	47,1	ρ,χ	552	539	6,66	1,00
Q,β	1302	1263	2,26	8,55	Тип симметрии В2				
β,Q	1251	1214	1,72	211	Q,β,γ	1609	1557	259	9,32
β,Q _{CS}	1169	1135	12,7	417	β,γ,Q	1433	1390	38,7	0,76
β,γ	1155	1123	65,1	10,6	β,γ,Q	1406	1364	24,5	0,24
γ,β	1108	1077	28,3	72,6	Q,γ	1299	1261	22,5	35,7
Q _{CCl} ,γ	847	825	59,6	7,69	β	1237	1202	1,46	3,82
Q _{CCl} ,Q _{CSl}	833	812	24,3	1,01	β,Q _{CCl}	1153	1120	90,1	0,45
Q _{CCl}	598	584	3,03	1,82	γ	1002	975	21,2	0,19
Q _{CCl} ,β _{Cl}	433	424	6,62	2,52	Q _{CS} ,γ,Q _{CCl}	829	808	89,1	5,02
Q _{CCl}	376	368	1,25	19,8	Q _{CCl}	801	781	46,8	0,01
Q _{CCl} ,β _{Cl}	278	272	1,62	5,45	γ,Q _{CCl}	429	419	15,8	0,21
β _{Cl}	223	218	0,13	4,04	Q _{CCl}	384	376	6,44	0,17
Тип симметрии А2					γ	460	449	0,33	3,89
ρ,χ	588	574	0	3,07	β _{Cl}	160	157	0	4,82

Валентные колебания связей шестичленных циклов проявляются в КР-спектрах и в диапазоне 1100–1200 см⁻¹. Для 1,4,6,9-таутомера это дублет сильных полос, для остальных таутомеров – это полоса, превышающая по интенсивности указанный дублет.

Идентификацию 2,4,6,8-таутомера можно осуществить по интенсивности полосы КР-спектра в диапазоне 1000–1110 см⁻¹, интерпретируемой как валентное колебание связи CS. Две сильные полосы для указанного таутомера, интерпретированные как колебания шестичленных циклов, проявляются в ИК-спектре.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 3

Интерпретация колебательного спектра 2,3,7,8-тетрахлордибензотиофена									
Формы колеб	ν_r	$\nu_{анг}$	ИК	КР	Формы колеб	ν_r	$\nu_{анг}$	ИК	КР
2,3,7,8-Cl дибензотиофен									
Тип симметрии A1					Тип симметрии B1				
Q, γ , β	1626	1573	4,22	962	ρ	884	861	45,1	0,07
Q, γ , β	1562	1512	4,25	204	ρ	870	848	7,83	0,69
β ,Q, γ	1477	1431	3,93	204	χ	439	429	20,2	0,03
Q, β	1404	1361	76,1	108	Тип симметрии B2				
Q	1311	1272	0,40	5,70	Q, β , γ	1616	1564	17,8	41,9
β	1272	1235	0,06	308	Q, γ	1574	1524	3,49	7,44
β	1252	1216	10,5	235	β ,Q	1471	1425	197	0,09
β ,Q	1140	1108	3,27	51,9	Q, γ	1387	1345	3,07	2,01
Q _{CS} , γ , β	1096	1066	60,9	34,4	Q	1310	1272	48,3	5,75
Q _{CCl} , γ	904	881	58,1	0,47	β ,Q _{CCl} ,Q	1146	1113	127	3,39
Q _{CS} , γ	739	720	0	32,52	β ,Q _{CS}	1097	1066	26,6	2,78
Q _{CCl}	641	626	13,5	18,1	Q _{CS} ,Q _{CCl} , γ	815	794	33,4	2,44
γ o,Q _{CS}	548	535	0,31	3,12	γ	684	668	12,2	0,45
Q _{CCl} , β Cl	485	474	5,60	0,55	Q _{Cl} , γ	623	608	51,1	0,09
Q _{CCl}	334	326	0,18	6,02	γ , β Cl	546	533	7,99	1,47
Q _{CCl} , β Cl	256	251	0,01	9,24	Q _{CCl}	427	418	14,7	0,02
β Cl	194	190	0,02	2,86	Q _{CCl} , γ	343	335	0,83	5,82

В диапазоне 900–1000 см^{-1} проявляются слабые по интенсивности полосы, интерпретируемые как деформационные колебания циклических фрагментов ряда таутомеров TCDT. Исключение может составлять заметная по интенсивности полоса в КР-спектре 2,3,7,8-таутомера, интерпретированная как валентное колебание связи CCl (Q_{CCl}). Отметим, что для всех таутомеров тетрахлордибензотиофена в данном частотном диапазоне проявляются именно указанные валентные колебания.

За исключением 1,4,6,9-таутомера TCDT в диапазоне 800–900 см^{-1} в КР-спектре проявляется среднее по интенсивности валентное колебание связи CCl. Для ряда таутомеров это колебание проявляется как средняя по интенсивности линия в ИК-спектре соединений, что можно использовать для идентификации. В этот же диапазон попадает сильное по интенсивности неплоское деформационное (ρ) колебание связи CH. Исключение составляет 3,4,6,7-таутомер.

В диапазоне 700–800 см^{-1} проявляется среднее по интенсивности в ИК-спектре валентное колебание связи CS для 2,3,7,8-таутомера, в КР-спектре валентное колебание связи CCl для 1,3,7,9-таутомера. 3,4,6,7-таутомер надежно идентифицирует сильная по интенсивности полоса в КР-спектре, интерпретируемая как колебания связей CS и CCl.

Для ряда таутомеров TCDT в диапазоне 500–700 см^{-1} проявляются средние по интенсивности полосы в ИК- и КР-спектрах, интерпретируемые как валентные колебания связей CCl.

Использование частотного диапазона ниже 500 см^{-1} для идентификации таутомеров TCDT затруднено ввиду слабой интенсивности полос в ИК- и КР-спектрах. Интерпретация здесь представляет в основном теоретический интерес, поскольку позволяет оценить диапазон проявления деформационных колебаний связей CCl (β Cl) в полихлорированных дибензоциклах и сделать вывод о достоверности результатов предсказательных модельных квантовых расчетов в низкочастотной области. Отметим, что характер поведения валентных и деформационных колебаний связей CCl согласуется с выводами монографии [4] для хлорзамещенных бензола и результатами модельных расчетов колебательных состояний полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов [7].

На основании данных проведенного численного эксперимента, связанного с интерпретацией колебательного спектра TCDT и сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными для тетрахлордibenзо-*p*-диоксинов и хлорбензолов, был сделан вывод о достоверности предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных состояний полихлорированных дибензотиофенов в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP.

Библиографический список

1. *Березин, К. В.* Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул [Текст] : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / К. В. Березин. – Саратов, 2004. – 432 с.
2. *Джалмухамбетова, Е. А.* Моделирование адиабатических потенциалов циклических и полициклических соединений [Текст] : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Е. А. Джалмухамбетова. – Астрахань, 2008. – 161 с.
3. *Джалмухамбетова, Е. А.* Структурно-динамические модели и колебательные спектры дибензогетероциклов (флуорен, дибензофуран, дибензотиофен, карбазол) [Текст] / Е. А. Джалмухамбетова, Л. М. Элькин // Вестник СГТУ. – 2007. – № 2 (25), вып. 2. – С. 7–12.
4. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул [Текст] / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
5. *Фрагментарные* методы расчета ИК-спектров фосфорорганических соединений [Текст] / Б. Ф. Мясоедов [и др.] // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 449–456.
6. *Элькин, Л. М.* Колебательные спектры и фотофизические свойства полихлорированных дибензоциклов (дibenзо-*p*-диоксина, антрацена, акридона, антахинона) [Текст] / Л. М. Элькин, А. Б. Осин, Е. А. Джалмухамбетова // Проблемы оптической физики : мат-лы X Междунар. молодеж. науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике. – Саратов : Изд-во «Новый ветер», 2007. – С. 214–220.
7. *Элькин, П. М.* Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний полихлорзамещенных дибензо-*p*-диоксинов [Текст] / П. М. Элькин, М. А. Эрман, В. Ф. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 1. – С. 21–24.
8. *Gaussian 03.* Revision B.04 [Text] / M.J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2003.
9. *Nielsen, H. H.* The Vibration-rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-red [Text] / H. H. Nielsen // Handbuch der Physik. – Berlin : Springer-Verlag, 1957. – Vol. 37 (1). – P. 173–313.

УДК 539.193/.194;535.33/.34

КОНФОРМАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ ТАУТОМЕРОВ ДИКАРБОКСИБЕНЗОЛА

**М.Д. Элькин, Д.М. Нуралиева,
А.М. Лихтер, О.Н. Гречухина**

В рамках гибридного функционала плотности DFT/B3LYP осуществлен анализ конформационной структуры и колебательных состояний орто-, мета-, и паракарбоксызамещенных бензола.

Ключевые слова: конформеры дизамещенных бензола, колебательные спектры орто-, мета-, и пара-карбоксызамещенных бензола, резонансные эффекты, ангармонизм колебаний.

Key words: conformational diasubstituted benzene, vibrational spectra of ortho-, meta-, and para-carboxyl substituted benzene, resonant effects, anharmonicity of vibration.