
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

2. *Гречухина, О. Н.* Спектральное проявление межмолекулярного взаимодействия в соединениях, содержащих карбоксильные фрагменты / О. Н. Гречухина, Т. А. Шальнова, П. М. Элькин // Проблемы оптической физики и биофотоники. – Саратов : Новый ветер, 2008. – С. 197–201.
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. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. И. Симкин, Р. М. Мендяев. – Ростов н/Д : Феникс, 1997. – 386 с.
5. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
6. *Элькин, М. Д.* Колебательные спектры конформеров бензофенона / М. Д. Элькин, Е. А. Эрман, В. Ф. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 74, № 5. – С. 565–568.
7. *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.
8. *Элькин, М. Д.* Структурно-динамические модели галоидозамещенных бензальдегида / М. Д. Элькин, Е. А. Эрман, О. Н. Гречухина // Вестник СГТУ. – 2008. – № 3 (36), вып. 2. – С. 76–81
9. *Элькин, П. М.* Структурно-динамические модели бензойной кислоты в конденсированном состоянии / П. М. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, О. Н. Гречухина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 1 (5).
10. *Antony, J.* Anharmonic midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer / J. Antony, G. Helden, G. Meijer, B. Schmidt // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 123.
11. *Frisch M. J.* Gaussian 03. Revision B.03. / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburg PA : Gaussian Inc., 2003.
12. *Green, J. H. S.* Vibrational spectra of monosubstituted benzenes / J. H. S. Green, D. J. Harrison // Spectrochimica Acta. – 1970. – Vol. 26A, № 8. – P. 1925–1948.
13. *Nielsen H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared. // Handbook der Physik. – 1953. – Vol. 37. – P. 173–313.
14. *Sundaraganesan N.* FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF, DFT vibrational analysis of p-chlorobenzoic acid / N. Sundaraganesan, B. Anand, C. Meganathan, B. D. Joshua // Spectrochimica Acta. – 2008. – Vol. 69, № 3. – С. 871–879.
15. *Sundaraganesan N.* Molecular structure and vibrational spectra of 2-chlorobenzoic acid by density functional theory and ab-initio Hartree-Fock calculation / N. Sundaraganesan, B. D. Joshua, T. Radjakoumar // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2009. – Vol. 47. – P. 248–258.

УДК 539.193/194;535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЦИКЛОЗАРИНА

П.М. Элькин, А.С. Кладиева, И.И. Гордеев

Проведен теоретический анализ конформационной структуры и колебательных спектров циклозарина (GF-агента) в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Ключевые слова: колебательные спектры, циклозарин, конформационная структура.
Key words: vibrational spectra of cyclozarin, conformational structure.

Одним из способов ликвидации циклозарина (GF-агента) – известного химического и биологически активного соединения (см. рис.), синтез которого контролируется Международной конвенцией о запрещении химического оружия [11], – является гидролиз. На первой стадии этого технологического процесса исходное соединение превращается в циклогексил-

метилфосфоновую кислоту (СМРА), а на второй СМРА разлагается на циклогексанол (циклогексильный спирт – $C_6H_{11}OH$) и метилфосфоновую кислоту (МРА). Более подробно такая технология описана в работе [10]. Авторы статьи рассматривают SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy) спектроскопию как возможность спектральной идентификации продуктов гидролиза и контроля над технологическим процессом ликвидации химического оружия группы G-агентов (зарин, зоман, циклозарин). Приведенные в работе [10] спектрограммы СМРА и МРА подтверждают реальность такого проекта. Имеет место существенное различие в расположении и интенсивностях полос колебательного спектра в диапазоне $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ для указанных соединений. Авторы работы [10] предлагают их интерпретацию, однако не подтверждают ее теоретическим анализом формы нормальных колебаний, как это принято в колебательной спектроскопии [4].

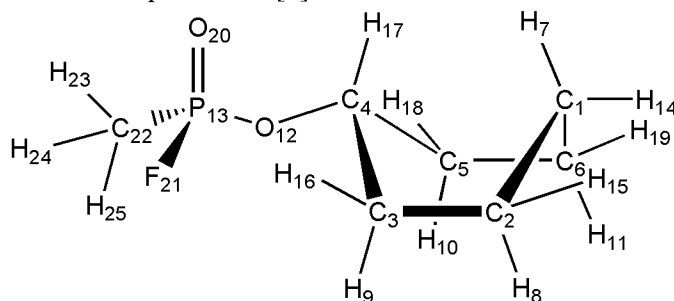


Рис. Молекулярная модель циклозарина

Осуществить такую теоретическую интерпретацию колебательного спектра в рамках классического подхода [4], связанного с переносом силовых постоянных из родственных по электронному строению молекулярных фрагментов, не представляется возможным, поскольку для фосфорорганических соединений решение обратных колебательных задач, позволяющее оценить гармонические силовые постоянные, не обладает достаточной степенью достоверности [4].

Исправить ситуацию и осуществить теоретическую интерпретацию колебательного спектра циклозарина и продуктов его распада можно на основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала и конформационных свойств соединений. Для фосфорорганических соединений, в том числе и для ряда G-агентов результаты таких исследований представлены, к примеру, в публикациях [2, 5, 6].

Цель данного сообщения – анализ структуры и колебательного спектра циклозарина в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP/6–311+ G(d, p) в гармоническом приближении [9]. Для качественной оценки ангармонического смещения полос используется процедура масштабирования [3] частот нормальных колебаний.

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний. Гамильтониан исходного модельного уравнения во втором порядке теории возмущения имеет вид [1]:

$$H = \frac{1}{2} \left[p_i^2 + (v_i Q^i)^2 + F_{ijk} Q^i Q^j Q^k + F_{ijkl} Q^i Q^j Q^k Q^l \right] \quad (1)$$

где v_i – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^i безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{ijk} и F_{ijkl} – кубические и квартичные силовые постоянные.

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

$$E^{(v)} = v_s \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) + \chi_{sr} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(1 + \frac{\delta_{sr}}{2} \right) \quad (2)$$

Границы применимости соотношения (2) подробно рассмотрены в работе [7].

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Оптимизация геометрии для различных исходных конформаций, задаваемых различными значениями двугранных углов между мостиком $C_4O_{12}P_{13}$ и циклогексановым фрагментом, приводит к двум конформационным моделям циклозарина (K1 и K2). Значения двугранных углов конформеров представлены в табл. 1. Отметим, что смена атомного базиса, как показано в работе [6], приводит к сдвигу расчетных значений двугранных углов не более чем на 2° .

Отклонение значений валентных углов циклогексанового остова от тетраэдрических не превышает $3,5^\circ$, а для токсичного фрагмента оптимизация приводит к следующим результатам: $A_{COP} = 120,2^\circ$, $A_{OP=O} = 116,8^\circ$, $A_{OPF} = 102,5^\circ$, $A_{OPC} = 102,3^\circ$, $A_{FP=O} = 111,7^\circ$, $A_{CP=O} = 118,2^\circ$, $A_{FPO} = 101,4^\circ$.

Для длин валентных связей оптимизация приводит к следующим значениям (в Å): $R_{CC} = 1,52-1,54$, $R_{CH} = 1,09-1,10$, $R_{CO} = 1,46$, $R_{OP} = 1,60$, $R_{P=O} = 1,47$, $R_{PF} = 1,60$, $R_{PC} = 1,80$. Для токсичного фрагмента полученные значения длин валентных связей и валентных углов полностью согласуются с соответствующими значениями в зарине и зомане.

Набор вычисленных значений фундаментальных частот колебаний циклозарина разделен на две части. Первая, представленная в табл. 2, интерпретирует колебания циклогексанового фрагмента, вторая (табл. 3) относится к токсичному фрагменту.

Таблица 1

Значения двугранных углов в молекуле циклозарина (в $^\circ$)

Углы	K1	K2	Углы	K1	K2	Углы	K1	K2
$D_{(6,1,2,3)}$	29,1	-54,9	$D_{(8,2,3,16)}$	50,6	173,3	$D_{(5,4,12,13)}$	-153,3	-148,3
$D_{(6,1,2,8)}$	151,5	65,9	$D_{(15,2,3,4)}$	57,4	175,9	$D_{(17,4,12,13)}$	-35,5	-30,0
$D_{(6,1,2,15)}$	-92,0	-177,0	$D_{(15,2,3,9)}$	176,8	-60,6	$D_{(4,5,6,1)}$	-62,2	-53,4
$D_{(7,1,2,3)}$	151,2	65,9	$D_{(15,2,3,16)}$	-65,2	56,9	$D_{(4,5,6,11)}$	59,1	67,5
$D_{(7,1,2,8)}$	-86,4	-173,2	$D_{(2,3,4,5)}$	33,9	-51,6	$D_{(4,5,6,19)}$	175,3	-176,0
$D_{(7,1,2,15)}$	30,2	-56,1	$D_{(2,3,4,12)}$	152,9	66,6	$D_{(10,5,6,1)}$	175,6	-176,4
$D_{(14,1,2,3)}$	-92,5	-177,4	$D_{(2,3,4,17)}$	-90,0	-175,8	$D_{(10,5,6,11)}$	-63,0	-55,4
$D_{(14,1,2,8)}$	29,8	-56,5	$D_{(9,3,4,5)}$	-86,2	-175,9	$D_{(10,5,6,19)}$	53,1	61,1
$D_{(14,1,2,15)}$	146,4	60,6	$D_{(9,3,4,12)}$	32,9	-57,7	$D_{(18,5,6,1)}$	57,8	65,7
$D_{(2,1,6,5)}$	31,6	55,0	$D_{(9,3,4,17)}$	150,0	60,0	$D_{(18,5,6,11)}$	179,2	-173,3
$D_{(2,1,6,11)}$	-89,0	-65,9	$D_{(16,3,4,5)}$	157,3	68,9	$D_{(18,5,6,19)}$	-64,7	-56,8
$D_{(2,1,6,19)}$	154,2	177,0	$D_{(16,3,4,12)}$	-83,6	-172,9	$D_{(4,12,13,20)}$	27,8	27,5
$D_{(7,1,6,5)}$	-90,2	-65,9	$D_{(16,3,4,17)}$	33,4	-55,2	$D_{(4,12,13,21)}$	-94,9	-95,2
$D_{(7,1,6,11)}$	149,2	173,2	$D_{(3,4,5,6)}$	27,2	51,7	$D_{(4,12,13,22)}$	159,7	159,5
$D_{(7,1,6,19)}$	32,4	56,1	$D_{(3,4,5,10)}$	151,1	175,6	$D_{(12,13,22,23)}$	49,4	-71,2
$D_{(14,1,6,5)}$	153,6	177,4	$D_{(3,4,5,18)}$	-93,5	-68,9	$D_{(12,13,22,24)}$	169,9	49,4
$D_{(14,1,6,11)}$	33,0	56,6	$D_{(12,4,5,6)}$	-93,2	-68,4	$D_{(12,13,22,25)}$	-71,2	169,9
$D_{(14,1,6,19)}$	-83,9	-60,6	$D_{(12,4,5,10)}$	30,6	55,6	$D_{(20,13,22,23)}$	-179,6	60,0
$D_{(1,2,3,4)}$	-64,2	53,3	$D_{(12,4,5,18)}$	146,0	171,0	$D_{(20,13,22,24)}$	-59,0	-179,4
$D_{(1,2,3,9)}$	55,1	176,9	$D_{(17,4,5,6)}$	151,3	175,8	$D_{(20,13,22,25)}$	59,8	-58,9
$D_{(1,2,3,16)}$	173,1	-65,6	$D_{(17,4,5,10)}$	-84,8	-60,3	$D_{(21,13,22,23)}$	-56,9	-177,4
$D_{(8,2,3,4)}$	173,2	-67,7	$D_{(17,4,5,18)}$	30,6	55,2	$D_{(21,13,22,24)}$	63,6	-56,8
$D_{(8,2,3,9)}$	-67,5	55,8	$D_{(3,4,12,13)}$	84,2	89,9	$D_{(21,13,22,25)}$	-177,5	63,7

Поскольку мы не располагаем экспериментальными данными по колебательным спектрам циклозарина, то представленные в табл. 2 данные по частотам колебаний следует считать предсказательными результатами. Для сравнения они сопоставлены с экспериментальной интерпретацией колебательного спектра циклогексана, предложенной в монографии [4], и его модельным расче-

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:

управление и высокие технологии № 2 (10) 2010

том методом DFT/B3LYP/6-311+ G(d, p). Интерпретация колебательного спектра токсичного фрагмента конформеров циклозарина представлена в табл. 3. Результаты модельных расчетов сопоставлены с экспериментом для зарина [8, 9] и теоретической интерпретацией из работы [6].

Сопоставление частот валентных колебаний связей СН для циклогексанового фрагмента интереса не представляет, поэтому в табл. 2 оно отсутствует. Однако расчетные данные по ним хорошо согласуются с соответствующими частотами циклогексана, как по частоте, так и по интенсивности. Отметим только, что по отношению к валентным колебаниям метильной группы токсичного фрагмента они смещены в низкочастотную область на величину от 40 до 100 см⁻¹.

Таблица 2

Интерпретация колебаний циклогексанового остова циклозарина

Форма колеб.	C ₆ H ₁₂		Конформер 1			Конформер 2		
	$\nu_{\text{экс}}[8]$	ν_M	ν_M	ИК	КР	ν_M	ИК	КР
α	1456	1474	1460	3,35	0,93	1469	2,63	1,74
α		1460	1448	11,1	4,51	1460	11,9	3,93
α	1445	1457	1445	7,29	5,14	1448	4,15	4,79
α		1451	1440	4,08	8,50	1444	0,51	10,5
α, β	1348	1444	1431	5,38	10,8	1434	7,24	6,57
β, α		1337	1359	5,17	1,93	1361	9,79	4,87
β, α	1342	1337	1358	0,93	0,55	1349	0,31	1,07
β		1336	1353	1,15	0,24	1338	0,55	1,65
β	1342	1329	1339	0,23	1,03	1336	2,26	1,77
α, β		1312	1327	1,93	6,61	1319	1,59	1,53
β	1268	1301	1320	1,75	0,96	1316	2,36	1,54
β		1270	1314	1,02	0,62	1306	0,78	0,50
β	1262	1257	1261	3,69	14,15	1262	2,65	5,62
β		1231	1254	5,10	6,71	1239	21,4	9,47
β	1158	1221	1229	5,85	1,55	1211	7,07	1,23
β, Q		1139	1142	7,09	2,31	1163	1,63	1,09
β	1110	1118	1112	2,75	0,69	1115	3,40	1,40
β		1083	1110	2,15	0,93	1106	4,92	2,12
Q, β	1029	1065	1055	0,47	0,45	1076	6,85	1,98
Q, β		1025	1018	3,78	5,64	1046	2,20	5,37
Q, β	906	999	1011	7,67	7,50	1004	0,25	7,20
β		916	917	13,4	0,86	940	6,48	2,61
β	862	879	861	6,90	1,54	868	6,18	0,98
Q, β		845	856	4,17	0,50	855	3,50	0,89
Q	802	781	793	2,41	16,4	798	5,69	17,1
β		785	764	1,31	0,66	752	1,46	0,33
γ	427	748	601	5,15	6,83	562	6,03	1,15
γ		456	473	1,39	1,22	519	1,57	3,04
$\chi\chi$	241	268	284	0,55	0,42	232	1,95	0,99
$\chi\chi$		235	183	2,35	0,45	179	3,08	0,38
$\chi\chi$		100	89	2,22	0,47	58	1,66	0,14

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в ИК-спектрах в Км/Моль, в КР-спектрах в Å⁴/а.е.м.

Таблица 3

Интерпретация колебаний токсичного фрагмента конформеров циклозарина

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксн}}$ [1]	Зарин						Циклозарин						
		Минимум			Максимум			Форма колебаний	Конформер 1			Конформер 2		
		ν_m	ИК	КР	ν_m	ИК	КР		ν_m	ИК	КР	ν_m	ИК	КР
Q	2990	3007	1,11	61,0	3008	1,23	64,1	Q	3006	0,92	50,7	3006	0,87	53,5
Q	–	3003	0,71	70,0	3004	0,93	73,5	Q	3003	0,52	68,5	3002	0,56	70,3
Q	2935	2915	0,03	65,1	2924	8,15	127	Q	2923	0,04	149	2923	0,05	155
α	1425	1417	4,60	7,49	1418	4,92	8,37	α	1416	3,91	5,58	1416	4,31	5,79
α	–	1415	8,14	10,0	1415	8,40	10,6	α	1413	7,81	5,39	1413	8,06	5,19
β	1325	1314	45,9	0,52	1315	48,2	0,71	β	1310	40,3	0,23	1310	38,8	0,20
$Q_{P=O}$	1276	1254	170	4,75	1261	193	5,94	$Q_{O=P}$	1245	215	9,66	1245	184	7,79
Q_{CO}, Q_{OP}	1015	964	409	3,53	974	555	5,72	Q_{OP}, Q_{CO}	957	587	3,12	960	525	3,94
β	920	921	53,7	0,52	923	80,4	0,68	β	920	43,9	1,22	919	66,3	0,85
β	900	902	25,9	2,01	903	31,4	2,54	β	902	21,4	1,52	901	25,7	1,47
Q_{PF}, Q_{PC}	780	791	120	2,21	793	124	2,55	Q_{PF}	777	120	3,29	778	125	2,69
Q_{PF}, Q_{PC}	725	737	24,6	2,14	741	34,9	2,76	Q_{CO}, Q_{PC}	710	51,7	12,1	734	15,4	2,79
Q_{PC}, Q_{CO}	–	657	22,0	20,0	697	29,2	21,4	$\beta_{COP}, Q_{PC}, Q_{PF}$	754	7,03	7,91	699	41,1	20,4
β_{OPF}	515	485	17,6	3,24	547	35,1	5,70	β_{OPF}, β_{COP}	499	24,4	3,05	487	31,1	2,30
β_{OPO}	410	409	9,72	1,75	428	25,5	2,52	$\alpha_{OPF}, \beta_{OPO}$	409	13,7	1,49	412	26,6	1,67
α_{CPO}	–	331	2,31	1,03	361	12,8	1,37	β_{OPF}	327	7,28	0,91	314	4,48	0,95
α_{FPC}	–	255	0,39	0,13	268	2,27	1,22	$\alpha_{FPO}, \beta_{OPF}$	258	0,32	1,22	262	0,12	1,10
β_{OPC}	–	235	0,19	0,20	237	2,57	1,44	$\beta_{OPC}, \chi\chi$	225	1,98	1,43	214	1,11	1,94
$\chi\chi_{CP}$	–	165	0,04	0,03	172	0,13	0,05	$\chi\chi_{PC}$	167	1,32	0,14	171	0,10	0,10
β_{COP}	–	129	10,0	0,49	139	11,3	0,59	$\chi\chi, \beta_{COH}$	150	7,52	0,62	127	7,97	0,40
$\chi\chi_{OP}$	–	53	0,90	0,05	83	1,75	0,10	$\chi\chi_{OP}$	51	1,08	0,21	44	0,63	0,19
$\chi\chi_{OC}$	–	31	1,81	0,19	33	2,99	0,26	$\chi\chi_{CO}$	29	2,69	0,07	21	2,11	0,09

Анализ представленных в табл. 2 результатов модельного расчета частот, форм нормальных колебаний и интенсивностей в ИК- и КР-спектрах показывает, что их использование для идентификации конформера затруднено. Действительно, различие в частотах для одинаково интерпретируемых колебаний не превышает 40 см^{-1} , не наблюдается резких изменений интенсивностей полос в ИК- и КР-спектрах. Как и в самом циклогексане [4], полосы рассматриваемого частотного диапазона по интенсивности значительно уступают интенсивностям полос, интерпретированных как валентные колебания связей СН циклогексанового фрагмента.

Наличие сильных по интенсивности ИК-полос в диапазонах $720\text{--}870\text{ см}^{-1}$, $920\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ и $1270\text{--}1330\text{ см}^{-1}$, интерпретированных как валентные колебания связей РС, РF, ОР, Р=О, характерно для всех соединений группы G-агентов (зарин, зоман, циклозарин), содержащих общий по геометрической и электронной структуре фрагмент. Идентификация конформеров по указанным полосам представляет лишь теоретический интерес. В практическом плане такая идентификация затруднена, поскольку различие в вычисленных значениях частот и интенсивностей в ИК- и КР-спектрах не столь существенно. Что касается диапазона ниже 400 см^{-1} , то эксперимент для этого диапазона в использованной литературе не приводится, а проведенные модельные расчеты указывают на низкую интенсивность полос в обоих спектрах.

1. Неэмпирические квантовые методы DFT/B3LYP позволяют осуществлять предсказательные расчеты геометрической и электронной структуры соединений группы G-агентов с достоверностью, необходимой для построения их структурно-динамических моделей. Выбор базиса расчета не меняет качественной оценки интенсивности полос в колебательных спектрах соединений и количественной оценки геометрической структуры и конформационных свойств.

2. Для идентификации токсичного фрагмента следует использовать интенсивные полосы ИК-спектра в диапазоне $700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. Идентификация конформеров циклозарина по положению и интенсивностям колебательных полос затруднена.

3. Для качественной оценки ангармонического смещения полос можно применять процедуру масштабирования [7] частот нормальных колебаний.

Полученные результаты анализа геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала циклозарина и их сопоставление с экспериментальными данными позволяют предполагать, что используемая методика позволяет осуществить теоретическую интерпретацию соединений группы G-агентов.

Библиографический список

1. Браун, П. А. Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Наука, 1983. – 342 с.
2. Кладиева, А. С. Моделирование адиабатических потенциалов фосфорорганических соединений / А. С. Кладиева, М. А. Эрман, П. М. Элькин // Проблемы оптической физики и биофотоники : матлы 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. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
5. 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.
6. 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.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

7. 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).

8. Ernest, H. FT-IR analysis of chemical warfare agents / H. Ernest, Jr. Braue, M. G. Pannella // Applied Spectrosc. – 1990. – Vol. 44, № 9. – P. 1513–1520.

9. Frisch, M. J. Gaussian 03, Revision B.04; Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.

10. 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. – P. 46–52.

11. Organisation for the prohibition of chemical weapons. DB/007. – 2001. – Cert. № 1.

УДК 539.193/194;535/33/34

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОВ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ЗАРИНА

П.М. Элькин, Е.Ю. Степанович, О.В. Колесникова

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

Ключевые слова: зарин, изопропилметилфосфоновая кислота, колебательные спектры, структурные модели.

Key words: sarine, isopropylmethyphosphonic acid, vibrational spectra, structural models.

Гидролиз – один из способов ликвидации известного химического и биологически активного соединения зарина (GB-agent).

На первой стадии этого технологического процесса зарин превращается в изопропилметилфосфоновую кислоту (ИМРА), а на второй ИМРА разлагается на 2-пропанол и метилфосфоновую кислоту (МРА). За подробностями отсылаем к работе [12], где авторы статьи рассматривают SERS-спектроскопию (surface-enhanced Raman spectroscopy) как возможность спектральной идентификации продуктов гидролиза при контроле над технологическим процессом ликвидации химического оружия группы G-agents (зарин, зоман, циклозарин). Приведенные в работе [12] спектрограммы ИМРА и МРА в диапазоне 400–1600 см⁻¹, предварительная экспериментальная интерпретация ряда сильных по интенсивности полос в колебательном спектре соединений дают основание говорить о реальности такого проекта. Однако, как это принято в колебательной спектроскопии [5], достоверность экспериментальной интерпретации следует подтвердить теоретическим расчетом колебательных состояний исследуемых соединений.

Осуществить такой расчет в рамках классического подхода [5], связанного с переносом силовых постоянных из родственных по электронному строению молекулярных фрагментов, затруднено, поскольку для фосфорорганических соединений решение обратных колебательных задач, позволяющих оценить гармонические силовые постоянные, не обладает достаточ-