
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-

ной степенью надежности. Возникающие здесь проблемы и пути их решения подробно описаны в публикации [4].

Однако осуществить теоретическую интерпретацию колебательного спектра зарина 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-agents, предварительные результаты таких исследований представлены, к примеру, в публикациях [2, 6–8].

В данном сообщении приводятся результаты модельных расчетов структуры и колебательного спектра IMPA в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [11].

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний IMPA. Используемое модельное квантовое уравнение (гамильтониан) для описания молекулярных колебаний во втором порядке теории возмущения имеет вид [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^{-1} ; Q^s безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные.

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

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

Границы применимости соотношения (1) рассмотрены в работе [9].

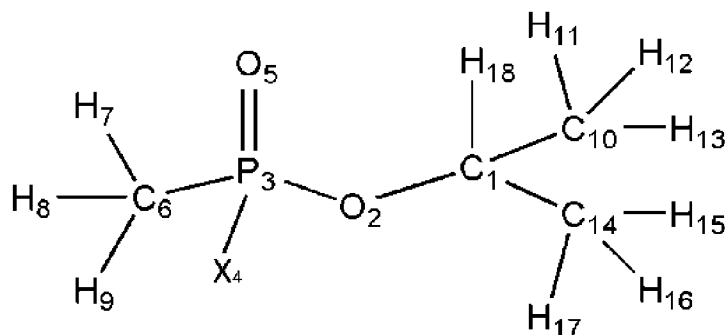


Рис. Молекулярные модели зарина (X=F) и IMPA (X=O₄-H₁₉)

Исходные конформационные модели IMPA (см. рис.) задавались значениями двугранных углов между плоскостью мостика C₁O₂P₃ и парафиновым и токсичным фрагментами. Оптимизация геометрии приводит, как и в случае зарина, к трем конформационным моделям. Значения подобных валентных и двугранных углов конформеров зарина и IMPA сопоставлены в табл. 1. Значение валентного угла A_{POH} в IMPA лежит в диапазоне 108,5–110,7°. Двугранные углы, определяющие фрагмент POH для конформеров, принимают значения: D(2,3,4,19) = -134,4; -133,4; -125,9°; D(5,3,4,19) = -7,3, -6,6, 2,0°; D(6,3,4,19) = 120,8, 121,7, 129,6°.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

**Вычисленные значения валентных и двухгранных углов
конформеров зарина и ИМРА**

Углы (°)	Зарин			ИМРА		
	K1	K2	K3	K1	K2	K3
A(2,1,10)	109,3	106,7	112,0	106,0	111,3	109,0
A(2,1,14)	106,2	108,5	110,2	108,9	110,1	106,1
A(2,1,18)	107,8	107,8	102,0	107,9	101,7	107,1
A(10,1,14)	113,9	113,8	113,6	114,2	114,0	113,8
A(1,2,3)	121,6	121,8	126,3	121,8	125,9	122,2
A(2,3,4)	103,1	103,9	104,6	102,2	102,4	102,7
A(2,3,5)	117,5	116,8	117,2	117,5	118,1	116,9
A(2,3,6)	100,5	100,5	100,2	102,7	102,5	102,9
A(4,3,5)	111,9	111,8	112,0	111,6	111,7	111,9
A(4,3,6)	104,8	104,3	103,2	102,0	101,5	101,5
A(5,3,6)	117,3	117,7	117,8	118,5	118,2	118,7
D(1,2,3,4)	71,8	79,2	89,0	-83,9	-92,1	-91,6
D(1,2,3,5)	-51,6	-44,4	-35,7	38,6	31,1	31,3
D(1,2,3,6)	179,9	-173,0	-164,4	170,7	162,9	163,3
D(10,1,2,3)	88,3	134,3	-52,9	146,9	54,6	90,4
D(14,1,2,3)	-148,4	-102,8	74,6	-89,8	-72,8	-146,7
D(18,1,2,3)	-31,2	16,8	-169,2	29,3	171,0	-29,0

Отметим, что смена атомного базиса, как показано в работе [7], приводит к сдвигу расчетных значений двухгранных углов не более чем на $2,5^\circ$.

Отличие валентных углов парафинового фрагмента ИМРА от тетраэдрических значений не превышает $3,5^\circ$. Этот факт имеет место и для зарина.

Для длин валентных связей оптимизация геометрии ИМРА приводит к следующим значениям (в Å): $R_{CC} = 1,52$, $R_{CH} = 1,09-1,10$, $R_{CO} = 1,46-1,47$, $R_{OP} = 1,61$, $R_{P=O} = 1,49$, $R_{PO} = 1,63-1,64$, $R_{PC} = 1,80-1,81$. Отличие от соответствующих значений в зарине не превышает $0,02$ Å.

Таким образом, для исследования геометрии и конформационных свойств токсичного фрагмента соединений группы G-agents и продуктов их распада в процессе гидролиза выбор базиса неэмпирического расчета не имеет принципиального значения, что совпадает с выводом статьи [7].

Результаты модельных расчетов колебательных состояний конформеров зарина и ИМРА представлены в табл. 2, 3. Из рассмотрения исключены валентные, деформационные и крутильные колебания метильных групп (CH_3) парафинового остова. Эти колебания хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами и совпадают с экспериментальными данными из монографии [5]. Расчетные значения частот крутильных колебаний парафинового и токсичного фрагментов относительно связей мостика попадают в диапазон ниже 100 см^{-1} . Ввиду низкой интенсивности в ИК- и КР-спектрах они не представляют интереса для задач идентификации соединений, однако дают основание утверждать, что к приближению свободного вращения, принятого в классическом подходе при интерпретации низкочастотных колебаний, связанных с внутренним вращением, следует относиться критически.

Таблица 2

Интерпретация колебательного спектра зарина

Форма колеб	Минимум					Максимум				
	ν_{Γ}	ν_M	$\nu_{анг}$	ИК	КР	ν_{Γ}	ν_M	$\nu_{анг}$	ИК	КР
αch_3	1462	1417	1421	4,60	7,49	1463	1418	1429	4,92	8,37
αch_3	1460	1415	1419	8,14	10,0	1460	1415	1422	8,40	10,6
βoch	1385	1343	1357	8,77	3,89	1395	1352	1361	14,9	10,9
βrch	1355	1314	1324	45,9	0,52	1356	1315	1325	48,2	0,71
$Qp=о$	1292	1254	1274	170	4,75	1299	1261	1282	193	5,94
Qco, Qop	990	964	958	409	3,53	1001	974	969	555	5,72
βrch	947	921	926	53,7	0,52	949	923	929	80,4	0,68
βrch	927	902	909	25,9	2,01	928	903	912	31,4	2,54
Qpf, Qpc	811	791	796	120	2,21	814	793	800	124	2,55
Qpf, Qpc	756	737	744	24,6	2,14	760	741	745	34,9	2,76
Qpc, Qco	674	657	662	22,0	20,0	714	697	701	29,2	21,4
βorf	497	485	491	17,6	3,24	560	547	562	35,1	5,70
βoco	463	453	461	12,5	0,61	480	469	468	30,9	1,20
βoro	419	409	418	9,72	1,75	437	428	433	25,5	2,52
αcro	338	331	325	2,31	1,03	369	361	364	12,8	1,37
βoco	308	301	307	0,69	0,44	330	323	326	4,02	1,11
αfrc	261	255	226	0,39	0,13	273	268	264	2,27	1,22
βorc	240	235	240	0,19	0,20	242	237	242	2,57	1,44
$ххср$	168	165	112	0,04	0,03	176	172	211	0,13	0,05
βcor	132	129	133	10,0	0,49	142	139	150	11,3	0,59

Примечание. Частоты колебаний в $см^{-1}$, интенсивности в ИК-спектрах в $км/моль$, в КР-спектрах в $A^4/а.е.м.$

Поскольку молекула ИМРА получается заменой атома фтора в зарине на фрагмент ОН, то, наряду с ожидаемым изменением спектра фундаментальных колебаний токсичного фрагмента, появятся три полосы, интерпретируемые как валентное колебание связи ОН (ν_{OH}), деформационное колебание валентного угла РОН ($\beta_{РОН}$), неплоское деформационное колебание типа ρ ($R_{ОН}$) [5] (выход связи ОН из плоскости ОРО).

Первое колебание лежит в диапазоне $\sim 3600\text{ см}^{-1}$, соответствующие этому колебанию ИК- и КР-полосы интенсивны, что характерно для кислот [5] 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 спектре ИК-полосу, интерпретируемую как валентное колебание двойной связи РО($Q_{P=O}$). 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 ($\beta_{РОН}$) 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 СОР(Q_{CO} , Q_{OP}). Эта полоса наблюдается и в спектре зарина. КР-полосы в этом диапазоне имеют слабую интенсивность, что подтверждается теоретическим расчетом (табл. 2, 3). Для спектральной идентификации соединений они не представляют интереса.

Таблица 3

Интерпретация колебательного спектра ИМРА

Форма колеб	V _{экс} [1]	Конформер_1						Конформер_2						Конформер_3					
		Минимум			Максимум			Минимум			Максимум			Минимум			Максимум		
		v _м	ИК	КР	v _м	ИК	КР	v _м	ИК	КР	v _м	ИК	КР	v _м	ИК	КР	v _м	ИК	КР
q _{OH}	–	3568	95,9	68	3640	118	73	3565	94,2	65	3642	118	72	3567	86,9	59	3641	108	67
β"	1420	1417	4,1	5,1	1447	4,8	13	1417	3,9	5,1	1446	5,1	13	1416	4,1	5,1	1446	5,0	14
β"	1390	1413	5,4	6,1	1444	6,9	17	1413	5,5	6,1	1444	6,8	17	1413	5,1	6,2	1444	6,6	17
β"	1359	1307	32,8	0,5	1335	40,4	1,3	1307	33,2	0,5	1336	40,8	1,3	1307	33,4	0,5	1335	41,3	1,6
β _{POH} , Qp=о	–	1218	215	3,3	1244	251	8,9	1218	216	3,0	1245	251	8,9	1211	191	3,8	1237	223	9,8
β, βс1	1179	1167	11,4	1,4	1183	15,8	1,6	1167	11,5	1,0	1180	15,2	2,3	1165	2,1	0,7	1181	2,6	1,3
Qcc, β, βс1	1143	1124	6,8	2,6	1137	12,2	3,9	1124	7,0	2,9	1136	11,1	3,5	1127	13,9	2,6	1138	92,4	3,0
β, βс1	1104	1096	38,9	3,0	1116	54,6	4,1	1096	38,7	2,7	1116	53,5	4,1	1115	72,3	2,0	1136	144	3,1
β _{POH}	1006	988	56,3	2,5	1030	66,4	3,6	988	53,1	2,5	1027	59,4	3,7	988	45,5	3,0	1028	60,4	4,0
Qco, Qop	–	966	433	4,1	981	458	4,5	966	448	4,1	982	457	4,4	959	303	5,2	976	337	6,7
β"	938	915	114	0,5	929	122	1,6	915	92,5	0,5	931	125	0,6	917	92,2	0,2	931	128	0,6
β"	880	893	32,7	1,1	906	41,5	2,8	893	32,7	1,1	905	39,2	3,5	891	39,6	1,7	904	47,9	3,8
Qcc	–	865	8,1	5,9	870	16,8	6,3	864	8,1	5,7	871	14,4	7,4	844	34,5	6,7	850	39,7	7,9
Qpo, γ	782	804	142	2,1	824	181	3,2	804	148	2,4	820	181	2,8	801	147	1,7	821	187	2,3
Qpc, Qco	728	739	27,4	3,3	748	32,9	4,1	739	28,7	3,4	747	32,5	3,8	736	38,3	3,3	744	40,2	4,9
γ, Qpc, Qco	–	695	16,4	22	702	18,2	24	695	15,4	22	700	18,3	24	647	16,3	22	660	19,1	25
βp, γ, γс1	510	481	25,7	4,5	489	36,2	6,4	481	26,0	4,6	488	37,4	6,4	544	15,7	2,1	550	17,6	3,5
γс1, βp	–	468	5,0	0,8	472	23,4	2,0	467	6,5	0,7	473	21,5	2,0	456	27,0	0,7	459	28,6	0,8
ap, R _{OH}	421	421	21,1	1,8	427	29,1	3,0	419	16,6	1,7	427	29,6	2,6	406	21,0	1,6	409	23,1	2,2
ap, γс1	–	377	14,1	1,0	383	29,0	1,5	378	17,4	1,0	382	29,4	1,7	378	36,1	2,1	380	38,1	2,4
γс1	–	341	7,6	0,8	354	43,8	1,3	341	7,3	0,8	355	45,6	1,3	356	8,6	1,3	356	9,5	1,7
R _{OH}	–	320	2,2	1,0	327	30,2	2,8	313	1,3	1,0	327	25,5	3,2	312	4,5	0,2	315	5,9	0,3
R _{OH} , ap	–	299	32,6	0,7	308	45,2	1,2	298	32,1	0,7	308	48,1	1,2	301	53,7	2,2	304	54,9	2,7
βopc	–	243	0,4	1,3	246	5,3	2,2	243	0,5	1,1	247	4,5	2,2	243	0,0	0,1	251	0,2	0,3
R _{OH} , ap	–	194	14,8	1,1	203	28,3	1,2	189	16,1	0,8	207	22,0	1,3	184	18,6	0,4	190	21,1	0,6
ххср	–	163	0,7	0,1	171	3,1	0,1	168	0,5	0,1	171	11,7	0,3	170	18,6	0,3	175	24,2	0,3
γ	–	127	5,7	0,5	134	7,3	0,6	127	4,8	0,5	138	7,3	0,6	135	2,8	0,6	144	4,3	0,8

Неплоское деформационное колебание связи ОН (R_{OH}) для всех конформеров ИМРА следует считать характеристическим по частоте и интенсивности (полосы $\sim 190\text{ см}^{-1}$ и 300 см^{-1}). Но указанный диапазон экспериментально не представлен на спектрограммах в исследованиях [10–13].

Из результатов модельных расчетов зарина и ИМРА следует, что заметной интенсивностью в КР-спектрах молекул обладает лишь полоса в диапазоне $\sim 670\text{--}700\text{ см}^{-1}$, интерпретируемая как валентные колебания связей $PC(Q_{PC})$ и $CO(Q_{CO})$. Эксперимент это подтверждает.

Интенсивные в ИК-спектрах три полосы в диапазоне $670\text{--}810\text{ см}^{-1}$ характерны как для зарина, так и для ИМРА. В табл. 2, 3 они интерпретированы как валентные колебания связей PX ($X=O, S, F$) токсичного фрагмента. Их использование для спектральной идентификации продуктов гидролиза, на наш взгляд, затруднено. То же самое следует сказать и о диапазоне $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$, полосы которого интерпретированы как деформационные колебания (β_P, α_P) валентных углов с центральным атомом фосфора.

Интересным представляется результат модельного расчета для деформационных колебаний связей CH метильной группы (β_{PCH}) токсичного фрагмента ($890\text{--}950\text{ см}^{-1}$). Имеет место смещение полос в низкочастотную область на величину $\sim 30\text{ см}^{-1}$ при переходе от зарина к ИМРА. Интенсивности в ИК-спектрах тоже меняется.

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

2. Для идентификации токсичного фрагмента зарина и ИМРА 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 ИМРА. Идентификация конформеров соединений по положению и интенсивностям колебательных полос затруднена.

3. Для качественной оценки ангармонического смещения полос применима процедура масштабирования частот нормальных колебаний [3].

Проведенный численный эксперимент, полученные результаты анализа геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала зарина и ИМРА 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.

ЗАЩИТА ИНФОРМАЦИИ

6. *Элькин, М. Д.* Ангармонический анализ колебательных состояний фенолфосфина и фенилдихлорфосфина / М. Д. Элькин, А. С. Кладиева, И. И. Гордеев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 4 (8). – С. 39–45.
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.* 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
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. DB/007. – 2001. – Cert. № 1.
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. – P. 46–52