

УДК 539.193/.194

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОЙ ГЕОМЕТРИИ ТРЕХЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

К. А. ЗИНОВЬЕВ, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Методом МЧПДП/3 рассчитана равновесная геометрия 5 трехчленных азотсодержащих гетероциклов. Проведено сравнение полученных геометрических параметров с экспериментальными данными и результатами неэмпирических расчетов.

Изучение строения трехчленных циклов является одной из важных проблем современной теоретической химии. Данные соединения (по сравнению с циклами большего размера) во многих отношениях сходны с классическими ненасыщенными системами, что можно объяснить их необычными физическими и химическими свойствами, которые обусловлены главным образом значительными отклонениями величин внутрициклических углов от обычных значений в органических соединениях. Тем же обстоятельством объясняется высокая реакционная способность трехчленных циклов, особенно гетероциклов, имеющих неподеленные пары электронов, поэтому указанные молекулы в свободном состоянии практически не встречаются [8].

В то же время у этих циклов благодаря их замкнутости при включении в состав больших молекул или в случае присоединения к ним тех или иных заместителей, очевидно, будут сохраняться значения параметров, т. е. должна наблюдаться переносимость последних. Другими словами, трехчленные циклы могут быть использованы в качестве молекулярных фрагментов при расчетах силовых и электрических полей сложных молекул, содержащих данные циклы. Поэтому представляет интерес изучение трехчленных циклов как методами колебательной спектроскопии [3], так и методами квантовой химии. И те, и другие методы позволяют получить ценную информацию о геометрии молекул и их силовых и электрических полях.

Нами изучались трехчленные гетероциклы, содержащие в качестве гетероатомов один или два атома азота. Поскольку в свободном состоянии указанные гетероциклы, за исключением азиридина (этиленимина) и диазирина, не встречаются и, следовательно, экспериментальные данные о геометрических параметрах этих молекул либо отсутствуют, либо имеются сведения только о некоторых связях или валентных углах [9], квантово-химический расчет их равновесной гео-

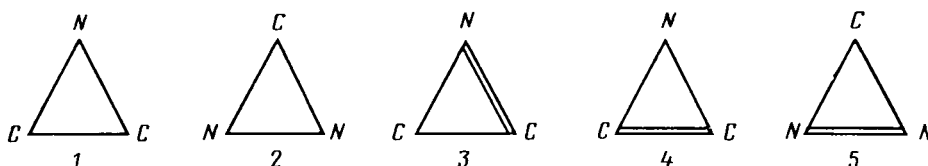
Длины связей у трехчленных гетероциклов (Å)

Трехчленные гетероциклы	C—C	C—C	C—N	C=N	N—N	N=N	C—H	N—H
Азиридин	1,490	—	1,416	—	—	—	1,107	1,006
	1,481	—	1,475	—	—	—	1,083	1,016
	1,491	—	1,485	—	—	—	1,084	1,042
Диазиридин	—	—	1,447	—	1,413	—	1,095	1,043
	—	—	1,479	—	1,468	—	—	—
	—	—	1,474	—	1,483	—	1,087	1,046
1-Азирин	1,486	—	1,579	1,285	—	—	1,106	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
2-Азирин	1,458	—	1,527	1,270	—	—	1,087	—
	—	1,305	1,443	—	—	—	1,095	1,034
Диазирин	—	1,266	1,513	—	—	—	1,076	1,055
	—	—	1,482	—	—	1,229	1,090	—
	—	—	1,488	—	—	1,299	1,090	—
	—	—	1,489	—	—	1,266	1,086	—

метрии представляет интерес не только сам по себе, но и потому, что изучение силовых и электрических полей молекул без предварительного определения геометрических параметров вообще невозможно.

Квантово-химический расчет методом *ab initio* применительно к некоторым азотсодержащим гетероциклам произведен рядом зарубежных исследователей [9]. Однако известно, что неэмпирические расчеты достаточно громоздки, требуют значительных затрат машинного времени и могут быть реализованы только на ЭВМ, обладающих весьма большим объемом оперативной памяти. Это обстоятельство существенно ограничивает возможности исследователя. В последнее время разработаны оригинальные варианты достаточно эффективных и экономичных, с точки зрения расхода машинного времени, программ полуэмпирических квантово-химических расчетов равновесной геометрии, силовых и электрооптических постоянных сложных молекул методом МЧПДП/3 [2, 4], выдержанных в единой идеологии с широко известным комплексом программ [1]. Данные программы позволяют существенно уменьшить указанные выше ограничения и проводить массовые сравнительно недорогие расчеты параметров молекул, а единство идеологии обеспечивает максимум удобств при использовании полученных для расчета теоретических спектральных кривых.

Особую значимость квантово-химические расчеты приобретают в том случае, когда исследователь не располагает полным набором геометрических параметров и соответствующей системой силовых и электрооптических постоянных, необходимых для расчета спектральной кривой. При этом надо иметь в виду, что если исходные модели силового и электрического полей молекулы могут быть уточнены путем решения соответствующих обратных задач, то изначально заданные геометрические параметры остаются неизменными в ходе всех последующих расчетов. И если они заданы с существенными отклонениями от реальных значений, то это неизбежно приведет к появлению систематических



Структурные формулы трехчленных азотсодержащих гетероциклов.

1 — азиридин; 2 — диазиридин; 3 — 1-азирин; 4 — 2-азирин; 5 — диазирин.

Величины валентных углов
 у трехчленных гетероциклов (град)

Угол	NCH	NNH	HCN	CNH
Азиридин	112,0	—	110,8	125,9
	—	—	114,6	—
	—	—	112,6	—
Диазиридин	118,7	112,4	102,3	114,3
	—	—	—	114,6
	—	—	—	—
1-Азирин	139,8	—	109,2	—
	—	—	—	—
2-Азирин	142,1	—	114,5	—
	137,8	—	—	111,8
	—	—	—	—
Диазирин	139,2	—	—	112,3
	119,0	—	115,7	—
	118,2	—	117,0	—
	117,2	—	117,0	—

ошибок при вычислении силовых и электрооптических постоянных. Отсюда понятна важность получения системы геометрических параметров молекулы, максимально соответствующих реальным величинам. При наличии экспериментальных данных трудностей, как правило, не возникает, но часто их недостаточно для построения матрицы кинематических коэффициентов. В этом случае квантово-химический расчет недостающих параметров оказывается для исследователя практически единственной альтернативой, значение которой трудно переоценить.

Более чем трехлетний опыт эксплуатации программы [4] показал ее эффективность и надежность при расчетах параметров довольно сложных молекул Г5, 6, 71. Тем не менее наша работа наряду с непосредственным расчетом недостающих геометрических параметров, которые в последующем будут использованы для вычислений силовых и электрооптических постоянных исследуемых гетероциклов, имела целью и проверку надежности программы для таких необычных молекул, какими являются трехчленные гетероциклы.

При использовании метода МЧПДП/3 нами были произведены расчеты равновесной геометрии 5 различных трехчленных азотсодержащих гетероциклов, структурные формулы которых приведены на рисунке.

Результаты расчетов представлены в табл. 1 и 2. Набор геометрических параметров каждой молекулы состоит из трех строк: в первой даны расчетные величины, во второй — их экспериментальные значения, в третьей — результаты неэмпирических расчетов. В табл. 2 отсутствуют величины внутрициклических углов, так как эти естественные координаты являются зависимыми, но их значения легко найти, зная длину сторон треугольников. Результаты неэмпирических расчетов и экспериментальные данные для обеих таблиц взяты из работы [9].

Начальные значения геометрических параметров моделей молекул были общепринятыми. Так, длины связей C—C, C—N, N—N принимались равными 1,5 А, C = C, C = N, N = N — 1,3, а C—H, N—H — 1,1 А. Величины валентных углов задавались исходя из геометрии молекулы и соображений симметрии (110—130°).

Расчетные длины связей и величины валентных углов всех исследуемых молекул практически совпадали как с экспериментальными данными (максимальное расхождение не превышает 4 %), так и с результатами неэмпирических расчетов, что свидетельствует о достаточной надежности и эффективности полуэмпирических расчетов даже для таких неординарных молекул, какими являются трехчленные гетероциклы. Длины связей, находящиеся вне цикла, т. е. связей C—H и N—H, практически одинаковы для всех молекул (расхождение не превышает 3 %), несмотря на заметное варьирование геометрии самих циклов. Это дает основание предположить, что присоединение к циклам различных заместителей не должно заметно сказываться на геометрии циклов, т. е. будет наблюдаться переносимость значений их геометрических параметров. Разумеется, окончательный ответ может быть получен только при непосредственном изучении ряда молекул, содержащих данные циклы.

Точность вычисления геометрических параметров модели молеку-

Зависимость точности квантово-химического расчета от величины параметра DELTA

Значение параметра DELTA	C—N	N=N	C—H	Число итераций	Время расчета, мин
0,10	1,444	1,212	1,108	5	8,6
0,15	1,482	1,229	1,090	3	5,3
0,20	1,445	1,237	1,109	3	5,5
Эксперимент	1,488	1,228	1,090	—	—

лы в конечном итоге определяется итерационной процедурой нахождения экстремума поверхности потенциальной энергии, позволяющей вычислить последовательность значений энергии, которая монотонно сходится к ее нижнему пределу. По соответствующей последовательности координат находят значения, определяющие равновесную геометрию молекулы. Авторами программы [4] предусмотрено использование варьируемого параметра DELTA, задающего амплитуды изменения независимых координат (программа находит и автоматически отбрасывает зависимые координаты).

Нами была исследована зависимость результатов расчета от величины этого параметра на примере молекулы диазирина.

Как видно из табл. 3, существует оптимум величины параметра DELTA, при котором результаты расчета геометрии молекулы максимально совпадают с экспериментальными данными. При других его значениях не только уменьшается точность расчета, но и увеличивается число итераций, что приводит к дополнительному расходу машинного времени.

Как показывает опыт, наилучшие результаты получаются при таком значении параметра DELTA, когда изменение длин связей составляет $\sim 0,05$ А. В программе предусмотрена возможность прерывания расчета после того, как будет выполнено заданное исследователем число итераций. Это дает возможность по промежуточным результатам расчета судить о правильности выбора величины параметра DELTA, так как выводимая после прекращения расчета информация содержит данные об изменении независимых координат на каждой итерации, и внести соответствующие поправки. Тем самым обеспечиваются довольно высокая точность расчета и разумное использование машинного времени.

Определение равновесной геометрии представляет собой первый этап изучения строения и свойств молекул. В дальнейшем предполагается на основании полученных наборов геометрических параметров провести квантово-химические расчеты силовых и электрических полей исследуемых гетероциклов с целью включения систем параметров этих молекул в машинную библиотеку стандартных фрагментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 2. Котов С. В., Грибов Л. А. Квантово-химические вычисления электрооптических параметров сложных молекул. — ЖПС, 1986, вып. 45, № 3, с. 443—449. — 3. Разумова Е. Р. Колебательные спектры и строение некоторых азотсодержащих малых циклов. — Автореф. канд. дис. Черноголовка, 1975. — 4. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Программа для квантово-химического расчета параметров потенциальной поверхности многоатомных молекул. Деп. ВИНТИ, № 3747—85, 1985. — 5. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Алгоритм определения равновесной геометрии многоатомных молекул с автоматическим исключением зависимых координат. — Журн. структур. химии, 1985, вып. 26, № 4, с. 42—47. — 6. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Квантово-механический расчет равновесной геометрии и силовых постоянных сложных полициклических молекул. — Журн. структур. химии, 1986, вып. 27, № 2, с. 22—27. — 7. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин

И. С. Расчет частот нормальных колебаний многоатомных молекул полуэмпирическим методом МЧПДП/3. — ЖПС, 1986, вып. 45, № 1, с. 88—93. — 8. Элькинсон Р. С. 1-Азирины и их реакции с нуклеофильными

и электрофильными реагентами. — Автореф. канд. дис. Рига, 1981. — 9. L a t h a n W. A., R a d o m L., H a r c h a r a n P. C. a. o. — Topics in Current Chem., 1973, vol. 40, p. 16—34.

Статья поступила 3 июля 1987 г.

SUMMARY

The equipoise geometry of five threemembered nitrogencontaining heterocycles is calculated by means of MINDO/3 technique. The obtained geometric parameters are compared with experimental data and with the results of ab initio calculations. The influence of alteration amplitude of independent coordinates on precision of calculation is considered.