

УДК 539.196:535.33

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ
МОЛЕКУЛ ТРЕХЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ
В СИСТЕМЕ ЗАВИСИМЫХ ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТ**

К. А. ЗИНОВЬЕВ

(Кафедра физики)

С использованием полуэмпирического метода МЧПДП/З в системе зависимых естественных координат проведен расчет силовых и электрических полей молекул трехчленных азотсодержащих гетероциклов: азиридина, диазиридина, 1-азирина, 2-азирина и диазирина. Силовые поля, полученные при квантовом расчете, корректировались с помощью масштабирующих множителей, а затем использовались в качестве исходных для решения обратных спектральных задач (ОСЗ). Расчетные значения электрооптических параметров аналогичным образом уточнялись в ходе решения обратных электрооптических задач. Показано, что скорректированные наборы спектральных параметров являются удовлетворительным нулевым приближением для решения ОСЗ инфракрасной спектроскопии.

Получение спектральной кривой методами вычислительной ИК-спектроскопии предполагает создание системы силовых и электрооптических параметров. Обычно расчет их значений осуществляется путем решения так называемых обратных спектральных задач (ОСЗ). Однако при традиционном подходе время поиска всех неизвестных параметров очень быстро возрастает с увеличением размеров молекулы. Это обстоятельство делает практически невозможным проведение массовых расчетов спектральных кривых, основываясь только на методе решения обратных спектральных задач.

Существенно ускорить получение спектральных кривых больших молекул позволяет использование техники фрагментарного расчета. Но эффективность данного приема целиком зависит от того, имеются или нет в библиотеке молекулярных фрагментов необходимые со-

единения. Наполнение же библиотеки само по себе является довольно трудоемким делом, поскольку спектральные параметры новых молекулярных группировок опять-таки могут быть определены только из решения ОСЗ.

Значительную помощь в деле пополнения библиотеки молекулярных фрагментов спектральными параметрами новых классов соединений может оказать использование квантово-химических методов нахождения силовых и электрооптических постоянных. Разработана методика, позволяющая решать задачу поиска параметров потенциальной поверхности молекулы в системе зависимых естественных координат [7, 8]. Использование зависимых естественных координат вместо декартовых дает ряд важных преимуществ, а главное, отвечает требованиям формирования библиотек молекулярных фрагментов. Практически одновременно была создана и методика квантово-химического расчета электрооптических параметров молекул [2, 4], которая решает задачу нахождения дипольных моментов связей и производных дипольного момента также в системе зависимых естественных координат. В силу этого обе методики программно совместимы не только друг с другом, но и с широко известным комплексом программ [1], что обеспечивает максимум удобств при использовании полученных результатов для расчета теоретических спектральных кривых.

Первый опыт применения новой методики определения силовых постоянных показал, что с учетом корректирующих множителей силовые поля, взятые из квантово-химических расчетов, могут служить хорошим нулевым приближением для решения ОСЗ [6, 9, 10]. Аналогичные результаты были получены и при расчетах электрических полей сложных молекул [5]. Таким образом, использование квантово-химических методов дает возможность сразу иметь системы силовых и электрооптических параметров в нулевом приближении и тем самым существенно сократить время поиска значений постоянных, обеспечивающих совпадение расчетных частот и интенсивностей с экспериментальными.

В настоящей работе ставилась задача получить системы спектральных параметров трехчленных азотсодержащих гетероциклов на основе полуэмпирического метода МЧПДП/З, проведения анализа полученных результатов с точки зрения возможности использования их в качестве нулевого приближения для решения ОСЗ, а также пополнения библиотеки молекулярных фрагментов новыми соединениями. Геометрические параметры этих молекул были определены авторами ранее [3]. Пространственная структура и принятая нумерация атомов показаны на рис. 1.

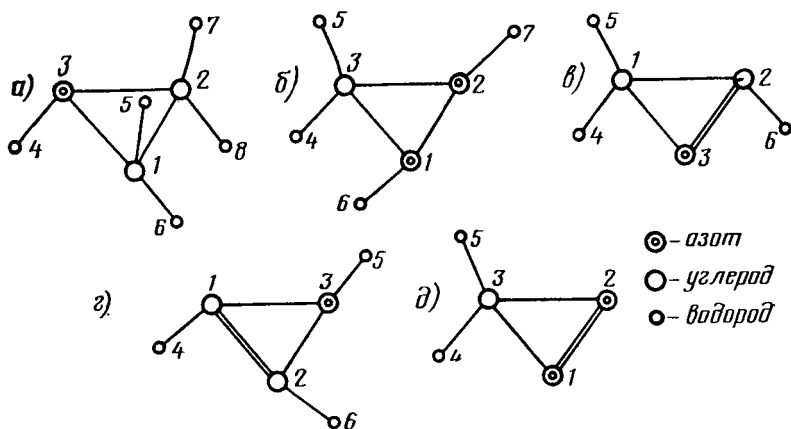


Рис. 1. Пространственная структура и нумерация атомов молекул азиридина (а), диазиридина (б), 1-азирина (в), 2-азирина (г) и диазирина (д).

Силловые постоянные ($\times 10^6 \text{ см}^2$) молекул азиридина и диазирина, полученные в приближении МЧПДП/3 (I) и скорректированные (II) в результате решения ОСЗ

Силловые постоянные	Азиридин			Диазирин		
	I	II	ОСЗ	I	II	ОСЗ
K _{CC}	6,74±1,55	5,06	5,92	—	—	—
K _{CS}	10,0±1,70	7,50	9,68	7,95±2,30	5,96	6,29
K _{CH}	10,6±1,60	7,95	8,29	12,2±3,00	9,15	8,62
K _{NN}	—	—	—	18,5±5,40	13,9	14,9
K _{NH}	13,6±2,70	10,2	10,4	—	—	—
K _{CSH}	0,80±0,25	0,96	0,89	—	—	—
K _{CNH}	0,58±0,20	0,70	0,74	—	—	—
K _{NSH}	0,36±0,17	0,36	0,48	0,16±0,56	0,16	0,64
K _{NSC}	0,92±0,27	1,10	1,06	1,23±0,34	1,48	1,10
K _{CS, CN}	-2,14±0,60	-2,14	-1,88	1,77±1,99	1,77	-0,62
K _{CS, CH}	-0,98±1,19	-0,98	-1,46	—	—	—
K _{CH, CH}	0,59±1,12	0,59	0,09	0,21±0,48	0,21	0,02
K _{NSH, NSH}	0,18±0,19	0,18	-0,13	-0,39±0,27	-0,39	-0,06
K _{NSC, NSH}	0,30±0,25	0,30	0,03	0,11±0,19	0,11	0,03
K _{CSH, NSH}	-0,63±0,22	-0,63	0,04	—	—	—

Полученные наборы силловых постоянных стабильных молекул (азиридина и диазирина) приведены в табл. 1. Наряду со значениями, найденными из квантово-химического расчета (с указанием погрешности), указаны также величины параметров с учетом корректирующих множителей и результаты решения ОСЗ.

Аппроксимация поверхности потенциальной энергии производилась по точкам, число которых в 4—6 раз превышало число неизвестных. Для сокращения числа одновременно определяемых параметров использовался прием разделения деформаций молекулы на чисто деформационные (изменение только углов) и чисто валентные. Для корректировки силловых постоянных с целью учета систематической погрешности метода МЧПДП/3 в соответствии с рекомендациями [7] использовались следующие множители: для силловых постоянных растяжения связей — 0,75; для силловых постоянных валентных углов, кроме углов НСН, — 1, 2; для углов НСН — 1; взаимодействия типа связь — угол переносились из квантового расчета без изменений. Часть силловых постоянных, значения которых оказывались одного порядка с погрешностью ($0,05 \text{ см}^2$), занулялись. В решении же ОСЗ эти элементы присутствовали. Как показали специально проведенные исследования [6], такие укороченные наборы силловых постоянных являются лучшим нулевым приближением для решения ОСЗ по сравнению с наборами, включающими малые по абсолютной величине и определенные с большой погрешностью параметры. Для скорректированных таким образом силловых полей решались прямые спектральные задачи. На рис. 2 показан результат сравнения вычисленных частот с экс-

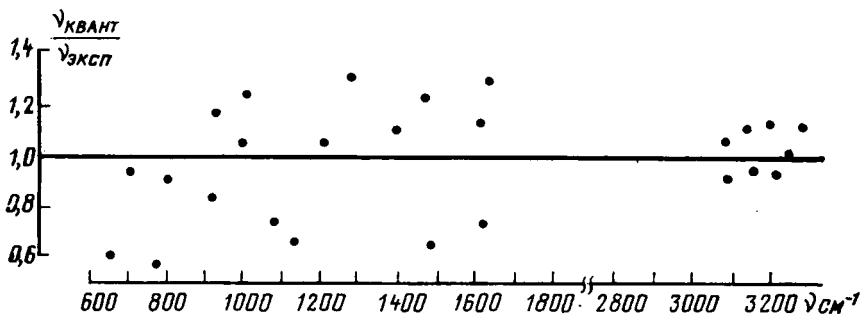


Рис. 2. Результат сравнения экспериментальных и вычисленных частот для азиридина и диазирина (силловое поле II).

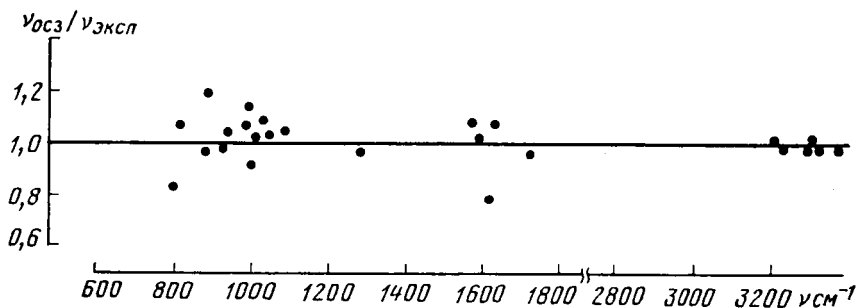


Рис. 3. Результат сравнения экспериментальных и полученных в ходе решения ОСЗ частот для азиридина и диазирина.

периментальными [11, 12]. Практически во всем рассматриваемом частотном интервале значения точек, соответствующих отношению $\nu_{расч}/\nu_{эксп}$, отличаются от единицы не более чем на 25 %, и только в низкочастотной области 500—700 обр. см наблюдаются отдельные выбросы точек за этот предел (отклонения частот порядка 30—50 %).

Те же самые скорректированные наборы силовых постоянных были взяты в качестве нулевого приближения при решении обратных спектральных задач. В число варьируемых параметров включались прежде всего диагональные элементы матрицы силовых постоянных и недиагональные, отвечающие взаимодействиям типа связь — связь и угол — угол. Согласно данным работы [7], взаимодействия именно этого типа плохо передаются квантово-химическим расчетом. Вариация уже только данных параметров позволила довести соответствие большинства расчетных и экспериментальных частот до 3—5 % (рис. 3). При сравнении с рис. 2 видно, что разброс точек в целом заметно уменьшился, однако по-прежнему несколько хуже описана область 500—700 см⁻¹. Дело в том, что колебания, частоты которых лежат в этой области, принадлежат главным образом к слабо характеристичным по форме скелетным колебаниям и не поддаются хорошему описанию в рамках используемой модели силового поля. По-видимому, причиной является неадекватность выбранной модели (адиабатический многомерный гармонический осциллятор) реальной природе.

В целом полученные результаты свидетельствуют о том, что наборы силовых постоянных, найденные из квантово-химического расчета и скорректированные с учетом масштабирующих множителей, являются достаточно хорошим нулевым приближением для решения обратных спектральных задач.

Молекулы диазиридина, 1-азирина и 2-азирина нестабильны и в

Таблица 2
Силовые постоянные ($\times 10^6$ см²)
молекул диазиридина, 1-азирина
и 2-азирина, полученные в приближении
МЧПДП/3 с учетом масштабирующих
множителей

Силовые постоянные	Диазиридин	1-азирин	2-азирин
K_{CC}	—	$14,55 \pm 3,20$	$11,30 \pm 3,40$
K_{CN}	$10,02 \pm 1,60$	$10,92 \pm 4,10$	$6,21 \pm 1,50$
K_{CH}	$8,31 \pm 1,60$	$9,01 \pm 2,80$	$8,85 \pm 1,40$
K_{NN}	$5,56 \pm 1,10$	—	—
K_{NH}	$8,44 \pm 1,40$	—	$9,02 \pm 2,40$
K_{CCH}	—	$1,28 \pm 0,73$	$0,86 \pm 0,18$
K_{NCH}	$1,43 \pm 0,34$	$0,96 \pm 0,51$	$1,08 \pm 0,16$
K_{HCH}	$0,48 \pm 0,21$	$0,98 \pm 0,42$	—
K_{CNH}	$1,46 \pm 0,45$	—	$1,56 \pm 0,72$

чистом виде практически не встречаются. Но аналогичные группировки атомов входят в состав некоторых более сложных соединений, где их можно рассматривать как молекулярные фрагменты. Поэтому наборы силовых постоянных данных молекул, полученные из квантово-химического расчета, представляют практический интерес. В табл. 2 приведены скорректированные значения диагональных элементов с указанием погрешности.

При изучении оптических свойств многоатомных молекул, как известно, широко используется понятие дипольного момента

Таблица 3

Дипольные моменты связей (Д) и ЭОП первого порядка (Д/Å) азиридина и диазирина, полученные из квантово-химического расчета и в ходе решения ОСЗ

Параметр	Азиридин		Диазирин	
	Расчет	ОСЗ	Расчет	ОСЗ
μ_{CH}	-0,35	-0,37	0,18	0,24
μ_{CN}	-0,19	-0,16	0,20	0,28
μ_{NH}	0,28	0,22	—	—
$\partial\mu_{\text{NH}}/\partial q_{\text{NH}}$	-0,73	-0,34	—	—
$\partial\mu_{\text{CN}}/\partial q_{\text{CN}}$	-0,18	0,25	0,20	0,42
$\partial\mu_{\text{CH}}/\partial q_{\text{CH}}$	-1,09	-0,47	-0,66	0,33
$\partial\mu_{\text{CH}_1}/\partial q_{\text{CH}_2}$	-0,28	0,06	—	—
$\partial\mu_{\text{CN}}/\partial q_{\text{CH}}$	0,25	0,08	0,72	-0,20
$\partial\mu_{\text{CH}}/\partial q_{\text{NCH}}$	-0,13	-0,05	0,55	0,11

Таблица 4

Дипольные моменты связей (Д) и ЭОП первого порядка (Д/Å) диазиридина, 1-азирина и 2-азирина, полученные из квантово-химического расчета

Параметр	Диазиридин	1-азирин	2-азирин
	μ_{CH}	0,26	-0,50
μ_{CN}	0,20	-0,13	0,24
μ_{NH}	0,24	—	0,22
$\partial\mu_{\text{CN}}/\partial q_{\text{CN}}$	0,29	0,29	0,42
$\partial\mu_{\text{CH}}/\partial q_{\text{CH}}$	-0,49	0,11	-0,18
$\partial\mu_{\text{NH}}/\partial q_{\text{NH}}$	-0,38	—	-1,10
$\partial\mu_{\text{NN}}/\partial q_{\text{NN}}$	0,11	—	—
$\partial\mu_{\text{CC}}/\partial q_{\text{CC}}$	—	0,30	0,64

связи. Этот параметр, как показали исследования [2, 4], является довольно сложным понятием, особенно применительно к скелетным связям, входящим в кольцевые образования. Величина дипольного момента какой-либо связи в общем случае определяется распределением зарядов по всей молекуле, однако максимальное влияние оказывают заряды на атомах, принадлежащих данной связи. Ситуация здесь в известной степени аналогична силовым постоянным, которые в общем случае также зависят как от свойств своей связи, так и от ее окружения.

При неизменности некоторого структурного элемента в ряду молекул дипольные моменты связей сохраняют свои значения в той же степени, в какой сохраняется распределение зарядов на нем [4]. В силу этого значения электрооптических параметров (ЭОП) одних соединений могут быть использованы при расчетах электрических полей других соединений, которые содержат аналогичные группировки атомов. Отсюда очевидна целесообразность накопления данных об ЭОП возможно большего числа молекулярных фрагментов.

Дипольные моменты связей исследуемых молекул рассчитывались после оптимизации их геометрии [3] с использованием силового поля, взятого из табл. 1 (колонка ОСЗ). Электрооптические параметры азиридина и диазирина, полученные из квантово-химического расчета (с указанием погрешности) и уточненные в ходе решения ОСЗ, приведены в табл. 3. Из нее видно, что вычисленные значения дипольных моментов связей СН и их первых производных примерно одинаковы. В то же время ЭОП входящих в цикл скелетных связей СН существенно различаются. По-видимому, это обусловлено тем, что циклы азиридина и диазирина имеют неодинаковое строение, а связи СН имеют разное окружение (рис. 1). Дипольные моменты связей молекул, которые по соображениям симметрии должны быть равны нулю (СС и NN), с хорошей точностью получаются пренебрежимо малыми и в силу этого не приведены в табл. 3. Аналогичные зависимости прослеживаются и для найденных из квантово-химического расчета ЭСП связей других гетероциклов, значения которых показаны в табл. 4.

Расхождение между рассчитанными дипольными моментами и полученными в ходе решения ОСЗ достаточно мало, не превышает 25%. Следовательно, эти параметры вполне можно использовать в качестве нулевого приближения для решения обратной спектральной задачи.

Менее удовлетворительные результаты наблюдаются при сравнении ЭОП первого порядка. Здесь расхождение иногда превышает 50%. По-видимому, это объясняется необычной геометрией соедине-

ний, прежде всего минимальной величиной циклов. Тем не менее и такие данные имеют практическую ценность.

Итак, для определенного класса соединений — трехчленных азотсодержащих гетероциклов — получены наборы силовых постоянных и электрооптических параметров, которые помещены на магнитные носители в машинную библиотеку молекулярных фрагментов. Появилась возможность использовать данные параметры для вычисления силовых и электрических полей сложных молекул, содержащих указанные выше группировки атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М., Наука, 1981. — 2. Грибов Л. А., Котов С. В. О понятии дипольного момента связи и методе вычисления этой величины. — Журн. структурной химии, 1986, т. 27, № 3, с. 13—18. — 3. Зиновьев К. А., Грибов Л. А. Квантово-химический расчет равновесной геометрии трехчленных азотсодержащих гетероциклов. — Изв. ТСХА, 1988, вып. 4, с. 165—169. — 4. Котов С. В., Степаньян В. Л., Грибов Л. А. Алгоритм вычисления дипольных моментов связей сложных соединений. — Журн. структурной химии, 1986, т. 27, № 3, с. 19—24. — 5. Котов С. В., Грибов Л. А. Прямые квантовые расчеты дипольных моментов связей некоторых молекул. — Журн. структурной химии, 1986, т. 27, № 5, с. 136—138. — 6. Мерзляк Т. Т., Рыбальченко И. В., Грибов Л. А. Квантово-химический расчет силовых полей молекул ряда альдегидов и кетонов в системе зависимых естественных координат. — Журн. прикладной спектроскопии, 1987, т. 47, № 1, с. 89—96. — 7. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Программа для квантово-химического расчета параметров потенциальной поверхности многоатомных молекул. — М., 1985. Деп. в ВИНТИ, № 3747. — 8. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Квантово-химический метод определения силовых постоянных многоатомных молекул в системе зависимых координат. — Журн. прикладной спектроскопии, 1985, т. 43, № 2, с. 259—265. — 9. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Квантово-химический расчет равновесной геометрии и силовых постоянных сложных полициклических молекул. — Журн. структурной химии, 1986, т. 27, № 2, с. 22—27. — 10. Шатохин С. А., Грибов Л. А., Перельгин И. С. Фрагментарный способ определения силовых постоянных молекул с использованием экспериментальных и квантово-механических данных. — Журн. прикладной спектроскопии, 1986, т. 44, № 5, с. 849—853. — 11. Etinger R. — The Journal of Chemical Physics, 1964, vol. 40, N 6, p. 1693—1699. — 12. Mitchell R. W., Burr J. C., Merritt Jr. A. and Merritt J. A. — Spectrochimica Acta, 1967, vol. 23A, N 1, p. 195—207.

Статья поступила 19 мая 1988 г.

SUMMARY

In a system of dependent natural coordinates the calculation of force and electrical fields of molecules for a threemembered nitrogen-containing heterocycles — aziridine, diaziridine, 1-azirine, 2-azirine and diazirine is carried out using semiempirical method MINDO/3 for prediction of the total energy. The force fields obtained from the quantum calculation were corrected by means of scale-adjusting factors and then they were used as initial ones for solving the inverse spectral problems. The calculated electro-optical parameters were similarly precised by inverse electro-optical problems.

The corrected sets of parameters are shown to be a satisfactory zero approximation for solving the inverse spectral problems of infrared spectroscopy.