

локального минимума на поверхности потенциальной энергии. Все рассчитанные частоты подвергали масштабированию с помощью соответствующих множителей [6].

Обсуждение результатов

В литературе имеются данные о наличии поворотных изомеров у органофосфатов [7, 8]. Выполненный нами конформационный анализ подтвердил существование нескольких стабильных конформеров для обоих хлорфосфатов. Различные изомеры реализуются в результате вращения O–R фрагмента вокруг P–O связи. Так, для дихлоридов были обнаружены три конформера с \pm синклиальным (\pm sc) и антиперипланарным (ap) расположением органического заместителя, что согласуется с литературными данными [8] (рис. 2).

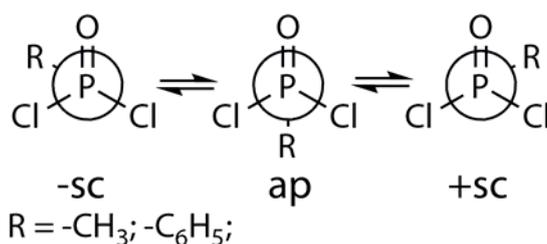


Рис. 2. Конформеры метил и фенил дихлорфосфатов

Пространственное расположение заместителей проявляется в области отпечатков пальцев ИК спектра - (1400 – 400 см⁻¹), что иллюстрируют приведенные на рис. 3 ИК спектры \pm sc и ap дихлорметилфосфата. ИК спектр смеси конформеров был получен как суперпозиция ИК спектров отдельных конформеров. (рис. 4 и 5).

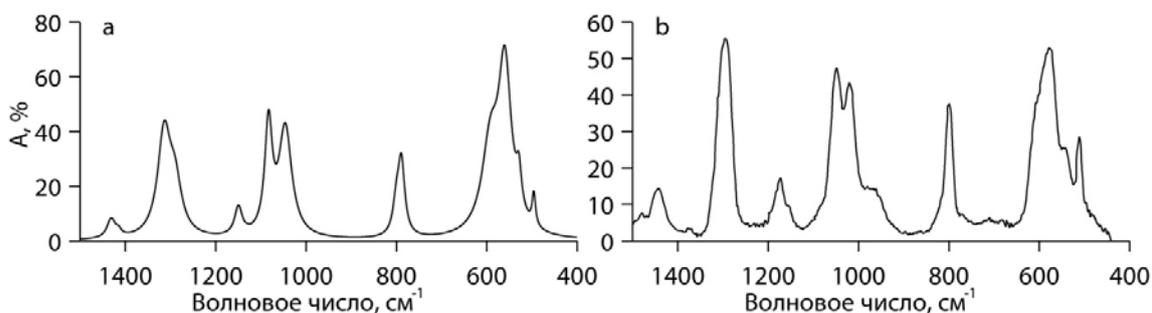


Рис. 3. Сравнение расчетных ИК спектров \pm sc и ap конформеров дихлорметилфосфата: (a) \pm sc; (b) ap

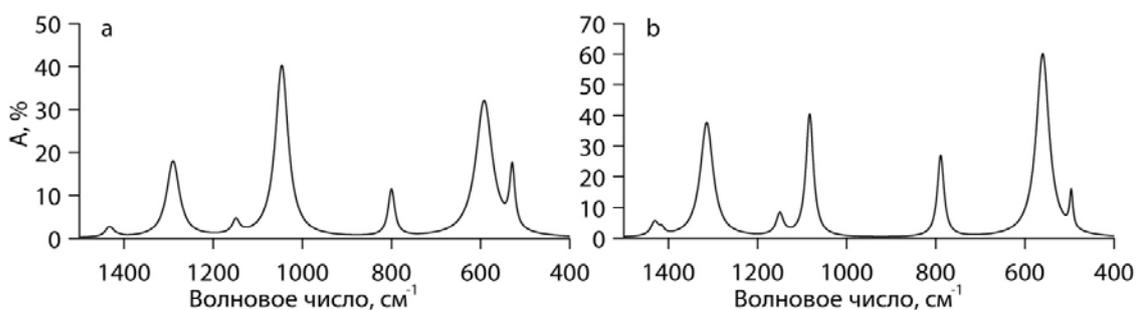


Рис. 4. Сравнение расчетного и экспериментального ИК спектров дихлорметилфосфата: (a) расчетный; (b) экспериментальный

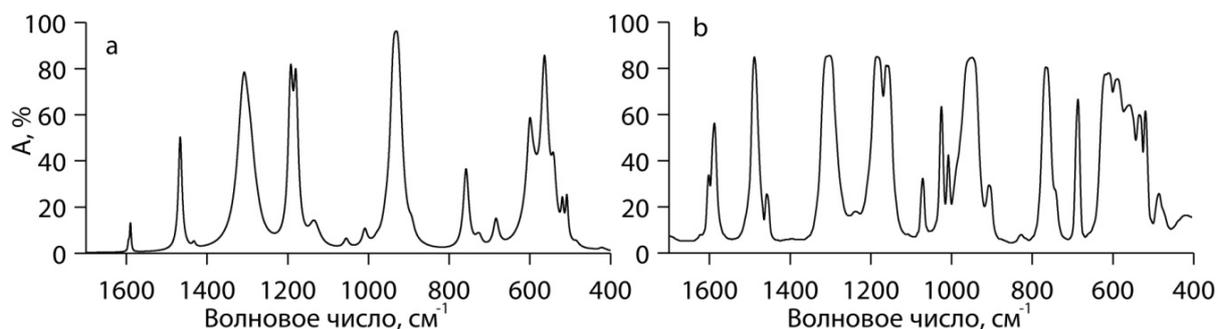


Рис. 5. Сравнение расчетного и экспериментального ИК спектров дихлорфенилфосфата: (а) расчетный; (б) экспериментальный

Рассчитанные ИК спектры смесей имеют такой же набор полос поглощения, как и экспериментальные спектры, что подтверждает существование фосфатов в виде равновесной смеси конформеров.

Для отнесения частот было использовано распределение потенциальной энергии (PED) по внутренним координатам (табл. 1-2).

Таблица 1. Отнесение частот в ИК спектре дихлорметилфосфата

№	Эксп. частоты, см-1	Масш. частоты, см-1		Интенсив.а		PED, %	
		±sc	ap	±sc	ap	±sc	
1	2943	3045	3042	0,014	0,018	±sc, ap	vasCH3(99)
2	2905	3017	3014	0,022	0,028	±sc, ap	vasCH3(99)
3	2840	2933	2932	0,072	0,067	±sc, ap	vsCH3(99)
4	1478	1435	1432	0,039	0,045	±sc, ap	δasCH3(99)
5	1442	1428	1429	0,026	0,032	±sc, ap	δasCH3(99)
6	1294		1314		0,625	ap	vP=O(92), vP-O(4)
		1290		0,443		±sc	vP=O(94), vP-O(3), δsCH3(2)
7	1172	1149		0,082		±sc	δpCH3(94), vP-O(5)
			1150		0,117	ap	δpCH3(93), vC-O(3), vP-O(3)
8	1049		1083		0,668	ap	vC-O(69), vP-O(21), δsCH3(6), vP=O(2)
9	1020	1046		1,000		±sc	vC-O(74), vP-O(19), δsCH3(4)
10	799	800		0,272		±sc	vP-O(72), vC-O(23)
			789		0,442	ap	vP-O(74), vC-O(22)
11	608	592		0,795		±sc	vasPCl(67), τMeOPO(23), δPOC(7)
12	577		560		1,000	ap	vasPCl(90), τMeOPO(9)
13	545	529		0,350		±sc	vsPCl(53), δO-P=O(26), τMeOPO(8), δPOC(6), vP-O(2)
14	510		496		0,198	ap	vsPCl(69), δO-P=O(14), δPOC(5), vC-O(4), vP=O(3), vP-O(3)

Примечания: v, валентные; β, деформационные; τ, торсионные; s, симметричные; as, асимметричные; p, маятниковые колебания

^a Приведенные интенсивности нормированы по максимальной, принятой за 1.

Таблица 2. Отнесение частот в ИК спектре дихлорфенилфосфата

№	Эксп. частоты см ⁻¹	Масш. частоты, см ⁻¹		Интенсив. ^a		конф.	PED, %
		±sc	ap	±sc	ap		
1	3063	3064	3064	0,022	0,022	±sc, ap	колебания v _{CH} (99)
2	1601	1595	1594	0,038	0,025	±sc, ap	v _{CC} (76), δ ^{ip} _{CH} (13), δ ^{ip} _{CCC} (11)
3	1588		1590		0,107	ap	v _{CC} (72), δ ^{ip} _{CH} (18), δ ^{ip} _{CCCC} (9)
		1589		0,104		±sc	v _{CC} (73), δ ^{ip} _{CH} (20), δ ^{ip} _{CCCC} (7)
4	1488		1467		0,363	ap	δ ^{ip} _{CH} (58), δ ^{ip} _{CCC} (24), v _{CC} (18)
		1466		0,352		±sc	δ ^{ip} _{CH} (56), δ ^{ip} _{CCC} (34), v _{CC} (9)
5	1456	1433		0,014		±sc	δ ^{ip} _{CH} (58), v _{CC} (37), δ ^{ip} _{CCC} (5)
			1432		0,019	ap	δ ^{ip} _{CH} (53), v _{CC} (46)
6	1303		1310		0,920	ap	v _{P=O} (94), v _{P-O} (3)
		1293		0,374		±sc	v _{P=O} (84), δ ^{ip} _{CH} (9), v _{P-O} (2)
7	1184		1193		0,948	ap	v _{CO} (49), v _{CC} (24), δ ^{ip} _{CH} (18), δ ^{ip} _{CCC} (5), v _{P-O} (3)
8	1160	1180		0,886		±sc	v _{CO} (44), v _{CC} (27), δ ^{ip} _{CH} (19), δ ^{ip} _{CCC} (7)
9	-	1135		0,088		±sc	δ ^{ip} _{CH} (70), v _{CC} (21), v _{CO} (7)
			1134		0,057	ap	δ ^{ip} _{CH} (72), v _{CC} (20), v _{CO} (4), δ ^{ip} _{CCC} (3)
10	1072	1055		0,028		±sc	δ ^{ip} _{CH} (44), v _{CC} (34), δ ^{ip} _{CCC} (22)
			1055		0,028	ap	δ ^{ip} _{CH} (48), v _{CC} (26), δ ^{ip} _{CCC} (26)
11	1026	1010		0,052		±sc	δ ^{ip} _{CCC} (54), δ ^{ip} _{CH} (33), v _{CC} (12)
12	1008		1008		0,052	ap	δ ^{ip} _{CCC} (60), δ ^{ip} _{CH} (28), v _{CC} (11)
13	-	957		0,011		±sc	δ ^{op} _{CH} (74), δ ^{op} _{CCC} (26)
			957		0,040	ap	δ ^{op} _{CH} (85), δ ^{op} _{CCC} (15)
14	950		939		0,803	ap	v _{P-O} (51), v _{CC} (26), δ ^{ip} _{CCC} (6), δ ^{op} _{CH} (7), v _{CO} (6)
		926		1,000		±sc	v _{P-O} (53), v _{CC} (21), v _{CO} (7), δ ^{ip} _{CCC} (6), δ ^{op} _{CH} (6), δ ^{op} _{CCC} (4)
15	906	893		0,048		±sc	δ ^{op} _{CH} (68), δ ^{op} _{CCC} (22), v _{P-O} (4), v _{CC} (2)
16	766		759		0,304	ap	δ ^{op} _{CH} (58), δ ^{ip} _{CCC} (9), δ ^{op} _{CCC} (7), v _{P-O} (6), v _{CO} (6), v _{CC} (6), δ ^{op} _{OPO} (3), δ ^{op} _{POC} (3)
		757		0,213		±sc	δ ^{op} _{CH} (41), δ ^{op} _{CCC} (19), δ ^{ip} _{CCC} (12), v _{CC} (8), v _{P-O} (8), v _{CO} (8)
17	688		684		0,092	ap	δ ^{op} _{CCC} (81), δ ^{op} _{CH} (18)
		683		0,080		±sc	δ ^{op} _{CCC} (56), δ ^{op} _{CH} (43)
18	619	600		0,384		±sc	v ^{as} _{PCI} (66), δ ^{ip} _{CCC} (17), δ ^{op} _{POC} (6), v _{CC} (4), δ ^{op} _{OPO} (3)
19	611	594		0,393		±sc	δ ^{ip} _{CCC} (72), v ^{as} _{PCI} (15), v _{CC} (9)
20	591		564		1,000	ap	v ^{as} _{PCI} (98)
21	561		558		0,089	ap	δ ^{op} _{CCC} (35), δ ^{op} _{CCC} (19), δ ^{op} _{OPO} (15), δ ^{op} _{POC} (14), v ^s _{PCI} (9), δ ^{op} _{CH} (2)
22	535	541		0,363		±sc	v ^{as} _{PCI} (38), δ ^{op} _{OPO} (16), δ ^{ip} _{CCC} (15), δ ^{op} _{CCC} (11), δ ^{op} _{POC} (8), δ ^{op} _{CH} (7)
23	521	519		0,188		±sc	v ^s _{PCI} (41), δ ^{ip} _{CCC} (34), δ ^{op} _{OPO} (9), δ ^{op} _{CCC} (4), v _{CO} (3), v _{CC} (2)
24			508		0,264	ap	δ ^{op} _{CCC} (58), v ^s _{PCI} (29), δ ^{op} _{OPO} (7), δ ^{op} _{POC} (4)
25	488	485		0,025		±sc	δ ^{op} _{CCC} (41), δ ^{op} _{CH} (24), δ ^{ip} _{CCC} (19), δ ^{op} _{OPO} (2), v _{P-O} (7)
26	437		422		0,016	ap	δ _{CCO} (39), δ ^{ip} _{CCC} (22), τ _{ClPOPh} (17), δ _{ClPO} (14), v ^{as} _{PCI} (5), v _{CC} (3)

Примечания: v, валентные; β, деформационные; τ, торсионные; s, симметричные; as, асимметричные; ip, плоскостные; op, внеплоскостные колебания

^a Приведенные интенсивности нормированы по максимальной, принятой за 1.

Из таблиц 1 и 2 видно, что спектры хлорфосфатов не могут быть интерпретированы с использованием силового поля лишь одного конформера.

Выводы

На основе анализа частот и интенсивностей экспериментальных и вычисленных ИК спектров проведено полное отнесение колебаний дихлорметилфосфата и дихлорфенилфосфата.

Хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными ИК спектрами достигнуто при использовании неэмпирического функционала PBE0 в сочетании с базисным набором 6-31G(2df,p).

Список использованной литературы

1. Kosolapoff, G. Organic phosphorus compounds / G. Kosolapoff, L. Maier // John Wiley & Sons, Inc.: New York. — 1973. — Vol. 6. — P. 940.
2. Corbrige, D. Phosphorus. Fundamentals of Chemistry, Biology and Technology / Corbrige, D. Phosphorus. — Mir: Moscow, 1982. — 680 p.
3. Rocha, G. B. RM1: A reparametrization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I [Text] / G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M. Simas, and J. J. Stewart // J. Comput. Chem. — 2006. — Vol. 26, № 10. — P. 1101–1111.
4. Stewart, J. J. MOPAC2009, Stewart Computational Chemistry, Version 9.303W.
5. Valiev, M. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations / M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, and W. A. de Jong // Comput. Phys. Commun. — 2010. — Vol. 181, № 9. — P. 1477–1489.
6. Merrick, J. P. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factor [Text] / J. P. Merrick, D. Moran, and L. Radom // J. Phys. Chem. A. — 2007. — Vol. 111, № 45. — P. 11683–11700.
7. Mortimer, F. S. Vibrational assignment and rotational isomerism in some simple organic phosphates [Text] / F. S. Mortimer // Spectrochim. Acta. — 1957. — Vol. 9, № 4. — P. 270–281.
8. Raevskii, O. A. Conformational analysis in a series of dichlorides of substituted phenylphosphoric acids [Text] / O. A. Raevskii, F. G. Khalitov // Russ. Chem. Bull. — 1971. — Vol. 20, № 10. — P. 2058–2062.

Надійшла до редколегії 17.12.2012.

В.М.Аніщенко, В.І.Рибаченко, К.Ю.Чотій, А.М. Редько РОЗРАХУНОК ІЧ СПЕКТРІВ АРИЛ (АЛКІЛ) ХЛОРФОСФАТОВ В НАБЛИЖЕННІ DFT

Розраховано ІЧ спектри хлорангідридів фосфорних кислот методом DFT PBE0/6-31G(2df,p). Спираючись на розподіл потенційної енергії (PED) виконано повне віднесення частот експериментальних ІЧ спектрів для дихлорметил- та дихлорфеніл-фосфату. Встановлено, що при віднесенні частот потрібно враховувати всі стабільні конформери досліджуваних молекул.

Ключові слова: хлорфосфати, ІЧ, DFT, PBE0, PED.

V. Anishchenko, V. Rybachenko, C. Chotiy, A. Redko DFT CALCULATION OF THE IR SPECTRA OF THE ARYL (ALKYL) CHLORPHOSPHATES

The IR spectra of chlorophosphates were calculated using NWChem-6.1 software at the DFT level of theory with PBE0/6-31G(2df,p) method. Conformational analysis of chlorophosphate was performed in three stages with gradual increasing of the level of theory (from molecular mechanic to DFT). After each step, doubles were removed. Different conformations are the consequence of the rotation O–R fragment in relation to the P=O bond. In result was shown that dichlorophosphates are mixtures of three rotamers with +synclinal, -synclinal ($\pm sc$), and antiperiplanar (ap) arrangement.

For complete assignment of experimentally registered vibrational frequencies of methyl- and phenyl- dichlorophosphates was used potential energy distribution (PED). It is showed that in frequencies assigning requires consideration of all the stable conformers of the studied molecules.

The spatial arrangement of the organic substituents most pronounced in the fingerprint region of infrared spectrum - (1400 - 400 cm^{-1}). IR spectrum of a mixture of conformers was obtained as a superposition of the IR spectra of the individual conformers.

The use of non-empirical PBE0 functional in combination with the basis set 6-31G (2df, p) allowed to achieve a good agreement between the calculated and experimental IR spectra.

Key words: chlorophosphates, IR, DFT, PBE0, PED.

Анищенко Виктор Николаевич – Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина, E-mail: viktor.anischenko@yandex.ru

Рыбаченко Владимир Иванович – д-р хим.наук, проф., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина.

Чотий Константин Юрьевич – канд. хим. наук, ст.науч.сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина.

Редько Андрей Николаевич – канд. хим. наук, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина.

УДК 547.57

В.И. Рыбаченко, д-р хим.наук, проф., **Р.А. Макарова**, канд.хим.наук, **Н.С. Илькевич**, канд.хим.наук, **К.Ю. Чотий**, канд.хим.наук, ст.науч.сотр., **Л.В. Гребенюк** (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ АЛЬДИМИНОВ ГОССИПОЛА

Проведен квантово-химический расчёт структуры и колебательных спектров диенаминных и дииминных таутомерных форм трёх альдиминов госсипола полуэмпирическим методом PM3. Сравнение экспериментальных и теоретических спектров изученных соединений позволило установить таутомерные формы, преобладающие в твёрдом состоянии. Введение масштабирующих коэффициентов для корректировки рассчитанных частот дало хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими частотами.

Ключевые слова: альдимины госсипола, ИК-спектры, таутомерия, квантово-химический расчёт.

Первые научные работы, посвященные госсиполу (полифенольное бинафталиновое соединение, выделяемое из хлопка), относятся к 90 годам 19 века [1-2]. Интерес к изучению свойств как самого госсипола, так и его производных связан с тем, что эти соединения являются биологически активными веществами, а также интермедиатами для синтеза других субстратов [3-6]. В 60-70-х годах 20 столетия была впервые продемонстрирована способность госсипола подавлять опухолевые клетки и установлена возможность его использования для лечения бесплодия [7, 8]. Однако применение госсипола в качестве лекарственного препарата ограничено из-за его токсичности и многочисленных побочных эффектов, связанных с присутствием двух альдегидных групп [9], которые блокируются при образовании имино-производных. Так основания Шиффа и гидразоны госсипола менее токсичны и сохраняют биологическую активность. Некоторые из них обладают антималярийной активностью [10]. Другие эффективнее госсипола ингибируют репликацию ВИЧ *in vitro* и проявляют цитотоксичность по отношению к раковым клеткам [11-13].

Таким образом, синтез новых производных госсипола, изучение их структуры, физико-химических характеристик, реакционной способности, поиск