



УДК 541.64:543.422.4

Л.И. Маклаков, И.А. Заводов, В.В. Зверев

## ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ И РАСЧЕТ ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МЕТИЛ-N-а-НАФТИЛУРЕТАНА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Целью данной работы является квантово-химическое изучение простейшего уретанового соединения ароматического уретана метил-N-( $\alpha$ )-нафтилуретана (МНУ).

МНУ содержит в своей структуре массивное нафталиновое кольцо. Колебательные спектры этого соединения изучены не только в средней 4000-400  $\text{см}^{-1}$  [1-5], но и в далекой ИК-области до 60  $\text{см}^{-1}$  [6]. Геометрические параметры МНУ в кристалле изучены методом рентгеноструктурного анализа [7]. В кристалле геометрия молекул может и не совпадать с таковой в изолированном состоянии, поэтому можно говорить лишь о приближенном сравнении длин связей и углов. Анализ частот нормальных колебаний этой молекулы методом молекулярной динамики был проведен в работе [1]. Этот метод неплохо описывает частоты и форму колебаний ИК-спектров уретановых соединений, но определенный произвол в выборе силовых постоянных снижает ценность полученных данных.

В задачу работы входило проведение расчета частот нормальных колебаний МНУ различными методами и программами, чтобы выявить их преимущества и недостатки применительно к данному классу соединений.

### Программы и методы квантово-химических расчетов

В работе использован метод функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным потенциалом Perdew-Burke-Ernzerhof [8]. Расчеты выполнены с трехэкспонентным базисным набором с двумя поляризованными функциями (TZ2P) по программе PRIRODA [9,10]. Достоинства метода PBE/TZ2P обсуждались ранее [8-13]. Неэмпирические расчеты на уровне HF/6-31G\* выполнены по программе GAMESS [14], а полуэмпирические расчеты AM1 и PM3 [15,16] по программам MOPAC 6.0 [17] и GAMESS [14].

Таблица 1

Оптимизированные геометрические параметры транс- и цис- конформаций МНУ, полученные различными методами

	DFT	AM1	PM3	6-31G*	Кристалл
<b>Длины связей (Е)</b>					
$\text{C}^1\text{-O}^2$	1,219	1,240	1,218	1,192	1,21
$\text{C}^1\text{-O}^3$	1,375	1,385	1,370	1,329	1,34
$\text{C}^1\text{-N}$	1,377	1,380	1,426	1,356	1,35
$\text{C}^5\text{-N}$	1,405	1,406	1,445	1,412	1,42
$\text{C}^6\text{-O}^3$	1,388	1,391	1,411	1,416	1,44
$\text{N-H}$	1,014	0,995	1,003	0,993	0,91
<b>Валентные углы (в градусах)</b>					
$\text{O}^3\text{-C}^1\text{-O}^2$	124	118	122	123	123
$\text{O}^2\text{-C}^1\text{-N}$	127	130	128	126	125
$\text{C}^1\text{-N-C}^5$	128	124	120	126	122
$\text{C}^6\text{-O}^3\text{-C}^1$	113	115	117	116	115
$\text{C}^1\text{-N-H}$	114	116	114	115	117
$\text{N-C}^5\text{-C}^9$	122	121	120	121	119
$\text{N-C}^5\text{-C}^8$	117	119	119	117	119
<b>Торсионные углы (угол между связью и плоскостью, в градусах)</b>					
$\text{NC}^1 \text{ out O}^2\text{C}^1\text{O}^3$	179	179	175	180	180
$\text{C}^5\text{N out NC}^1\text{O}^2$	-3(345)	5(332)	27(333)	-1(353)	355
$\text{C}^6\text{O}^3 \text{ out O}^3\text{C}^1\text{O}^2$	0	0	3	0	0
$\text{HN out NC}^1\text{O}^2$	-177(194)	-178(187)	163 (200)	-177(184)	189
<b>Угол между связью NH и плоскостью уретанового блока (в градусах)</b>					
	0 (16)	0 (16)	17 (28)	0 (6)	11
<b>Поворот нафталинового фрагмента относительно плоскости уретанового блока (в градусах)</b>					
	-13 (57)	-17 (56)	-41 (75)	-26(71)	67



### Оптимизированная геометрия

На рисунке дана нумерация атомов молекул МНУ. Оптимизация МНУ показала, что для этой молекулы относительно связи N<sup>4</sup>-C<sup>5</sup> получаются две конформации: транс- и цис- (рис.). В таблице 2 приведены значения длин связей и величины углов.

Анализ показывает, что транс- конформер отличается от цис- конформера не только взаимной ориентацией двух относительно плоских блоков (уретановая цепочка NCOO и нафталин), но также углом выхода связи NH из плоскости уретанового фрагмента. Другие изменения, которые наблюдаются при таком переходе, не столь значительны, и в данной статье мы их не приводим.

Из таблицы 1 следует, что по методам DFT, AM1 и ab-initio группа NHCOO нафтилуретана плоская в состоянии транс- и неплоская в цис- конформере. Согласно методу PM3 оба конформера имеют неплоский уретановый блок.

Поворот уретанового фрагмента относительно нафталина в таблице 2 приведен отдельной строкой. Знак минус указывает на направление отсчета угла от нафталинового блока. Согласно расчетам методами DFT и AM1 в транс- положении молекула МНУ ближе к плоской, чем в цис-. Геометрия молекулы МНУ в цис- конформации близка к геометрии молекулы в кристаллическом состоянии.

Все методы показали, что полная энергия МНУ транс- конформера меньше на 2-3 Ккал/моль. Следовательно, транс- конформация для изолированной молекулы более предпочтительна, чем цис-.

### Результаты расчетов частот нормальных колебаний

Для МНУ, частотный спектр которого чрезвычайно богат, были выделены, так называемые, амидные полосы, с которыми связаны частоты, содержащие колебания атомов амидного фрагмента CONH изученных уретанов (табл. 2). К амидным полосам относят наиболее интенсивные и характеристичные поглощения уретанов, которые имеют названия Амид А, Амид I, Амид II, Амид III, Амид IV и Амид V [18]. Это поглощения, для которых известно отнесение у многих амидных и уретановых соединений [2, 19].

В программах PRIRODA и GAMESS отнесение частот проводилось основываясь на векторах смещения атомов в декартовой системе координат. Это несколько затрудняет анализ формы колебаний и сравнение результатов с выводами работ по расчету частот методом молекулярной динамики, где принято отнесение согласно распределению потенциальной энергии (ППЭ) в естественных координатах.

Как и в работе [20], нами рассмотрено линейное соотношение между экспериментальными и теоретическими величинами пяти уретановых частот МУ (Амид А, Амид I, Амид II, Амид III, Амид V), вычис-

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные частоты (см<sup>-1</sup>) амидных полос транс- и цис- конформаций МНУ <sup>(1)</sup>

Полоса	Эксп. [1]	DFT		HF/6-31G		PM3 (GAMESS)		AM1 (GAMESS)	
		Транс	Цис	Транс	Цис	Транс	Цис	Транс	Цис
Амид А	<b>3464</b>	<b>3544</b>	3515	<b>3905</b>	3854	<b>3292</b>	3353	<b>3443</b>	3413
	3444л	(3508)	(3479)	(3471)	(3426)	(3259)	(3319)	(3263)	(3235)
Амид I	<b>1752</b>	<b>1740</b>	<b>1743</b>	<b>1987</b>	1990	<b>1938</b>	1941	<b>2049</b>	2053
		(1722)	(1725)	(1766)	(1769)	(1918)	(1921)	(1942)	(1946)
Амид II	<b>1534</b>	<b>1522</b>	1513	<b>1724</b>	1697	<b>1581</b>	1429	<b>1668</b>	1655
		(1506)	(1497)	(1532)	(1508)	(1565)	(1414)	(1581)	(1568)
Амид III	<b>1498</b>	<b>1482</b>	1473	<b>1679</b>	-	<b>1499</b>	1405	<b>1624</b>	1620
		(1467)	(1459)	(1492)	-	(1484)	(1390)	(1539)	(1535)
Амид IV	<b>1206</b>	<b>1180</b>	1183	<b>1413</b>	1408	<b>1257</b>	1264	<b>1479</b>	1482
		(1168)	(1171)	(1256)	(1251)	(1244)	(1251)	(1402)	(1404)
Амид V	-	-	-	<b>1390</b>	1398	-	1227	<b>1352</b>	1409
		-	-	(1235)	(1242)	-	(1214)	(1281)	(1335)
Амид IV	<b>788</b>	<b>733</b>	739	<b>838</b>	814	<b>793</b>	799	<b>719</b>	842
		(725)	(731)	(744)	(723)	(785)	(791)	(681)	(798)
Амид V	<b>768</b>	<b>692</b>	700	<b>786</b>	792	<b>780</b>	771	<b>665</b>	739
		(685)	(693)	(698)	(704)	(772)	(763)	(630)	(700)
Амид V	<b>504</b>	<b>495</b>	514	<b>552</b>	479	<b>605</b>	596	<b>460</b>	554
		(490)	(508)	(490)	(425)	(598)	(590)	(436)	(525)
Амид V	-	-	-	-	456	<b>568</b>	539	-	-
		-	-	-	(378)	(662)	(533)	-	-
Амид V	-	-	-	-	-	-	530	-	-
		-	-	-	-	-	(524)	-	-

<sup>(1)</sup> В скобках даны значения частот, умноженных на соответствующий масштабирующий множитель.

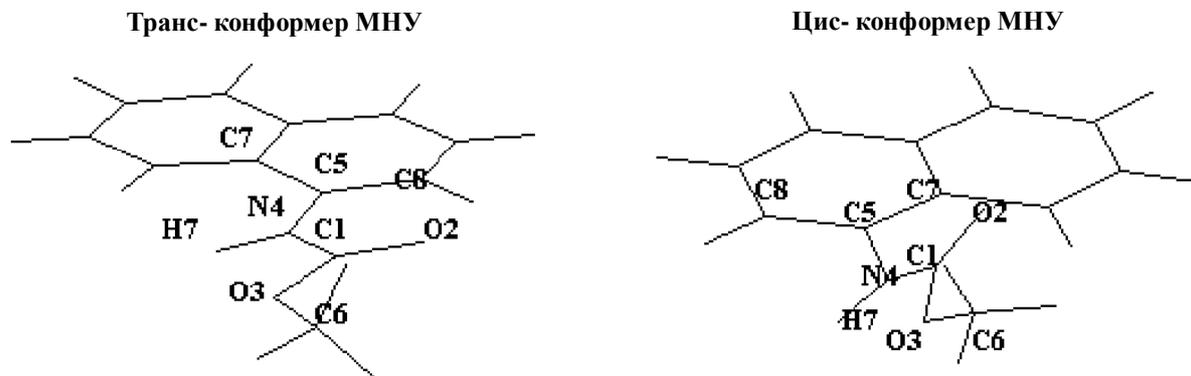


Рис. Нумерация атомов конформеров МНУ по расчету методом DFT. А - транс- конформация, Б - цис- конформация

ленными различными методами:

$$X(\text{эксп.}) = a \cdot X(\text{теор.}),$$

где  $\xi(\text{эксп.})$  и  $\xi(\text{теор.})$  экспериментальные и теоретические значения частот,  $a$  – масштабирующий множитель.

Величины масштабирующего множителя, вычисленные методами DFT, HF/6-31G\*, AM1 и PM3, составляют 0,990, 0,889, 0,990 и 0,948, коэффициенты корреляции и среднеквадратичные погрешности равны 0,999, 0,9999, 0,994, 0,996 и 58, 23, 172 и 136, соответственно.

Для сравнения результатов расчетов разными методами мы обсуждаем значения теоретических частот без учета масштабирующих множителей, но для МНУ в таблице 2 приведены значения рассчитанных частот и с учетом соответствующих масштабирующих множителей.

**Амид А** – это валентное колебание  $\nu(\text{NH})$ . В спектрах растворов МНУ и его гомолога этил-N-( $\alpha$ )-нафтилуретана наблюдается низкочастотное плечо 3444  $\text{см}^{-1}$  [1]. В фенилуретанах и алифатических уретанах полоса  $\nu(\text{NH})$  не имеет сложной структуры [2]. Мы предполагаем, что наличие второй полосы в МНУ связано с существованием двух конформеров этого соединения (рис.).

Колебание  $\nu(\text{NH})$  не смешивается ни с какими другими колебаниями, этот результат показывают все методы. Лучшее совпадение дает метод AM1 (отклонение от эксперимента +23  $\text{см}^{-1}$ ). Приемлемые результаты получаются и при расчете методом DFT – (отклонение +80  $\text{см}^{-1}$  в сторону высоких частот). При расчете методом PM3 кроме заниженного значения частоты (отклонение -172  $\text{см}^{-1}$ ) имеется противоречие с экспериментом для МНУ. Это единственный метод, который дает в транс-конформации (более выгодной энергетически) меньшую частоту, чем в цис-конформации, то есть метод предсказывает высокочастотное плечо для  $\nu(\text{NH})$ . Расчет ab-initio завышает эту частоту на 441  $\text{см}^{-1}$ .

**Амид I** – интенсивное поглощение, в которое вносят основной вклад валентные колебания  $\nu(\text{C=O})$  и  $\nu(\text{NH})$ . Это также достаточно характеристичное колебание.

Единственный метод, дающий хорошее совпадение с экспериментом – DFT. Все остальные методы завысили эту частоту на 200-350  $\text{см}^{-1}$  (табл. 2).

**Амид II** - Область 1520  $\text{см}^{-1}$  – поглощение, в которое вносят вклад плоские деформации углов уретанового фрагмента.

Согласно расчетам в эту частоту вносят основной вклад только колебания уретанового блока. В области 1500  $\text{см}^{-1}$  можно выделить несколько частот, связанных с уретаном. В расчетах мы определяли частоту Амид II по максимальному вкладу деформационных колебаний  $\delta(\text{NH})$ . Из эксперимента Амид II для МНУ – дублет. За одним исключением (расчет ab-initio для цис- конформера) в расчетах легко выделяются именно две частоты с примерно одинаковым вкладом  $\delta(\text{NH})$ . Методы AM1 и ab-initio завышают эту частоту на 100-200  $\text{см}^{-1}$ .

**Амид III** 1250  $\text{см}^{-1}$  – поглощение, связанное с колебаниями уретановой группы. Основной вклад вносят  $\nu(\text{CN})$  и  $\delta(\text{NH})$ . Для МНУ наблюдается более сильная зависимость этой полосы от Н-связи, чем для Амид II [5], что необычно для амидов и уретанов [17]. Данный факт обсуждался в статье [1], где было предложено, что для нафтилуретанов в нее вносит основной вклад колебание  $\delta(\text{NH})$ .

Метод DFT определяет это колебание, несколько его занижая (на 20  $\text{см}^{-1}$ ). В других методах однозначная интерпретация этой полосы затруднена. Как правило, можно выделить две частоты, связанные с уретановым блоком. Хорошее совпадение частот получено в методе PM3. Расчеты по AM1 и ab-initio завышают эту частоту на 150-200  $\text{см}^{-1}$ .

**Амид IV (область 780  $\text{см}^{-1}$ )** – характеристичное поглощение уретановых соединений, основной вклад вносят поглощения плоских деформаций углов эфирного фрагмента  $\delta(\text{C-O-C})$ . В статье [3] к колебанию Амид IV отнесена неинтенсивная полоса 1004  $\text{см}^{-1}$ . Данная проблема обсуждалась в [1]. Для нафтилуретанов в этой области может наблюдаться наложение колебаний уретановой группы и неплоских колебаний нафталина [21].

Хорошие результаты дает метод DFT (~743  $\text{см}^{-1}$ ). Это поглощение уретанового блока фиксируют и ab-



initio расчеты ( $877\text{ см}^{-1}$ ) и метод PM-3 ( $888\text{ см}^{-1}$ ).

Частота  $1004\text{ см}^{-1}$ , отнесенная для простейшего модельного соединения метил-N-метил уретана в [3] к Амид IV, также является уретановой, и ей соответствуют, по нашему мнению, рассчитанные частоты DFT –  $994\text{ см}^{-1}$ , ab-initio –  $1012\text{ см}^{-1}$ , PM3 –  $1102\text{ см}^{-1}$ , AM1 –  $1025\text{ см}^{-1}$ .

**Амид V** – область  $500\text{ см}^{-1}$  – колебание, в которое вносят основной вклад неплоские деформации  $\gamma(\text{NH})$  (выход связи NH из плоскости уретанового блока). В жидкости это очень широкая полоса, являющаяся фоном для других полос в этой области [2, 5].

Практически все методы показывают, что колебание  $\gamma(\text{NH})$  имеет вклад в две или более частоты (табл. 2). За Амид V, как правило, бралась полоса с наибольшим вкладом этого колебания. Достаточно четко она определяется для всех методов расчета. Для транс-конформера на это отнесение претендует сразу несколько частот между  $600$  и  $570\text{ см}^{-1}$ . В зависимости от незначительных изменений геометрии, частоты колебаний, относящиеся к Амид V, не изменяются, но меняется форма этих колебаний.

Обращает внимание, что в области ниже  $400\text{ см}^{-1}$  все методы дают очень похожие частоты, при этом их отнесение различное.

В таблице 2 для МНУ приведены теоретические значения частот с учетом соответствующих масштабирующих множителей. Введение всего одного коэффициента для ab-initio расчета позволяет привести в соответствие с экспериментом практически все частоты. В DFT и PM3 и AM1 введение коэффициента изменяет картину незначительно. Это означает, что для лучшего согласия требуется введение разных масштабирующих множителей для разных спектральных областей.

### Выводы

Приведенный выше анализ результатов расчетов частот для экспериментально изученных колебаний уретановой группы показывает, что наилучшие результаты дает метод DFT. Этот метод достаточно полно и относительно точно описывает экспериментальные значения частот ИК спектра МНУ во всей спектральной области (табл. 2), при этом масштабирующий множитель, рассчитанный по пяти амидным полосам, близок к единице ( $a=0,99$ ).

Если не вводить масштабирующий множитель, то наиболее сильные расхождения расчета с экспериментальными данными дает метод ab-initio на уровне HF/6-31G\*) – сильно завышены даже такие характеристичные колебания, как валентные NH (Амид A) и C=O (Амид I) ( $a = 0,889$ ). При этом коэффициент корреляции линейного соотношения частот оказывается близким к единице ( $0,9999$ ), что позволяет для всех амидных полос вводить только один масштабирующий множитель. Хорошее согласие ab-initio расчета частот на уровне HF/6-31G\* с экспериментальными данными при введении масштабирующего множителя

отмечено и в работе [20].

Введение одного масштабирующего множителя не позволяет привести в соответствие экспериментальные и теоретические частоты, рассчитанные другими полуэмпирическими методами. Более того, в ряде случаев некоторые надежно отнесенные полосы не описываются совсем. Так, при расчете методом AM1 завышены частоты Амид I, Амид II, Амид III и отсутствует весьма характеристичная полоса  $770\text{ см}^{-1}$ . Метод PM3 сильно завышает частоты Амид I и Амид V, а для цис-изомера МНУ частота Амид A получается выше, чем для транс-формации.

### Литература

- Zavodov I.A., Maklakov L.I., Atovmyan E.G. // Spectr. Acta. 1999. Vol.55A. P. 923-934.
- Маклаков Л.И., Фурер А.Л., Фурер В.Л и др. // ЖПС. 1981. Т. 34. № 2. С. 270-276.
- Kuznetsova L.M., Furer V.L., Maklakov L.I. // J. Mol. Struct. 1997, Vol. 415. P. 157-160.
- Remko M., Scheiner S. // J Mol. Struct. (teochem) 1988, Vol.180. P. 175.
- Заводов И.А., Маклаков Л.И., Атовмян Е.Г. // Изв.АН (хим. сер.), 1998, №2. С. 300-303.
- Zavodov I.A., Maklakov L.I., Atovmyan E.G. // J. Mol. Struct. 1999. Vol.476. P. 295-300.
- Service d'Analyse Struct.Cryst. // Crystal Structure Commun. 1976. V.5. P.143-145.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. № 15. P. 3865-3868.
- Laikov D.N. // Chem.Phys.Lett. 1997. Vol. 281. № 1. P. 151-153.
- Laikov D.N. // 2-nd V.A. Fock All-Russian School (conference) on Quantum and Computational Chemistry, Novgorod, 2000, Book of Abstracts. P. 46.
- Ernzerhof M., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. P. 5029-5031.
- Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. P. 6158-6170.
- Ustynyuk Y.A., Ustynyuk L.Y, Laikov D.N., Lunin V.V. // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 597. P. 182-1893.
- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., и др. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. N 11. P. 1347-1363.
- M. J. S. Dewar, E.G. Zoebisch, E. F. Healy, J.J.P. Stewart / // J. Am. Chem. Soc. 1985. V.107. № 13. P. 3902-3909
- Stewart J.J. P. // J. Comput. Chem. 1989. Vol. 10. N 2. P. 210-225.
- Stewart J.J. P. // J. Comput.-Aided Mol. Des. 1990. Vol. 4. N 1. P. 1.
- Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1987. С. 188.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностран. лит, 1963. С. 290.
- Scott A.P. Radom L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N. 41. P. 16502-16513.
- Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. С. 163.