

УДК 539.196.3+544.032.732

РАСЧЕТЫ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ И КОНСТАНТ МАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ЯДЕР ^{31}P МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Э.Р. Байсупова, Р.М. Аминова

Аннотация

Квантовохимическими методами проведены расчеты эффектов влияния растворителя на химические сдвиги ядер фосфора ^{31}P . При моделировании структур молекулярных кластеров фосфорсодержащих молекул в растворе использовались методы молекулярной механики (ММ), комбинированный метод квантовой механики и молекулярной механики (КМ/ММ) и метод функционала плотности DFT. Расчеты констант ядерного магнитного экранирования проводились с применением калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) и базисного набора 6-31G(d,p) в рамках метода функционала плотности DFT с функционалом UB3LYP. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными ЯМР-данными.

Ключевые слова: супермолекула, метод квантовой механики и молекулярной механики, метод молекулярной механики, калибровочно-инвариантные атомные орбитали GIAO, функционал плотности DFT, ядерное магнитное экранирование, химический сдвиг.

Введение

Теоретическое изучение межмолекулярных взаимодействий и их влияния на физико-химические свойства молекулярных систем представляет собой актуальную задачу как в свете современных исследований физико-химических свойств супрамолекулярных, а также биологических систем, так и с точки зрения важности понимания механизма межмолекулярного взаимодействия растворенной молекулы с сольватной оболочкой, создаваемой молекулами растворителя. Первостепенной задачей при этом является расчет оптимизированной геометрической структуры наноразмерного молекулярного кластера, которая представляет собой важную квантовохимическую проблему. Ввиду сложности изучаемых молекулярных систем для вычисления структуры молекулярного кластера в работе использовались три подхода: метод молекулярной механики (ММ), комбинированный метод квантовой механики и молекулярной механики (КМ/ММ) и метод функционала плотности (DFT) (для кластеров меньших размеров). Другое немаловажное направление в квантовой химии молекулярных кластеров больших размеров – расчеты таких физико-химических свойств наноразмерной молекулярной системы, для которых имеются экспериментальные данные, поскольку сравнение с экспериментом может служить оценкой степени достоверности квантовохимических расчетов.

В связи с этим в данной работе проведены квантовохимические вычисления констант магнитного экранирования ядер ^{31}P в полярных и неполярных фосфорсодержащих молекулах в различных растворителях, для которых в литературе имелись экспериментальные ЯМР-данные о химических сдвигах [1].

Табл. 1

Длина связи P-C (Å), валентный угол C-P-C (град) и константы магнитного экранирования σ (м.д.) ядра ^{31}P молекулы $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ в газовой фазе, рассчитанные различными методами, приводятся в сравнении с экспериментальными данными (δ – химический сдвиг относительно 85%-ного водного раствора H_3PO_4). Знак «минус» означает смещение сигнала в сторону сильных полей относительно стандарта P_4O_6 . Экспериментальное значение химического сдвига ядра ^{31}P в $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ относительно соединения P_4O_6 определяли как $\Delta\delta^{\text{экспер}} = \delta(\text{P}(\text{CH}_3)_3) - \delta(\text{P}_4\text{O}_6)$; рассчитанное значение химического сдвига ядра ^{31}P в $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ относительно P_4O_6 оценивали по формуле $\Delta\delta^{\text{расчет}} = \sigma(\text{P}_4\text{O}_6) - \sigma(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$

	Метод расчета			Эксперимент
	UHF/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(d,p)	UB3LYP/6-31G(d,p)	
$\Delta\sigma$, м.д.	$\sigma(\text{P}(\text{CH}_3)_3) = 489.56$	$\sigma(\text{P}(\text{CH}_3)_3) = 492.39$	$\sigma(\text{P}(\text{CH}_3)_3) = 426.96$ $\sigma(\text{P}_4\text{O}_6) = 260.93$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -166.02$	$\delta(\text{P}(\text{CH}_3)_3) = -63.0$ [3] $\delta(\text{P}_4\text{O}_6) = 112.5$ [4] $\Delta\delta^{\text{экспер}} = -175.5$
P-C	1.85	1.85	1.80	1.84*
C-P-C	100.13	99.08	99.30	98.6*

* Экспериментальные данные получены методом микроволновой спектроскопии и газовой электронографии [5].

В качестве объектов исследования взяты малополярные молекулы триметилфосфина ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$), триэтилфосфина ($\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) и полярные молекулы триметилбетаина ($\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{-CS}_2$) и триэтилбетаина ($\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-CS}_2$). Нами проведено моделирование пространственной структуры молекулярных кластеров фосфорсодержащих молекул с молекулами растворителей (ацетон, бензол, формамид, толуол).

Расчеты констант ядерного магнитного экранирования проводились с использованием калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) [2] и базисного набора 6-31G(d,p) в рамках метода функционала плотности DFT с функционалом UB3LYP.

1. Расчеты пространственной структуры и констант магнитного экранирования молекул P_4O_6 , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{-CS}_2$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-CS}_2$ в газовой фазе и в модели супермолекулы

В данном разделе проведено моделирование пространственной структуры молекулярных кластеров, построенных из фосфорсодержащей молекулы в окружении сольватной оболочки из молекул растворителя.

Для сравнения в табл. 1, 2 приведены результаты расчетов геометрических параметров и констант магнитного экранирования σ ядер ^{31}P молекул метилбетаина $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{-CS}_2$ и триметилфосфина $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ в газовой фазе, которые сопоставляются с экспериментальными данными.

Обычно в литературе экспериментальные значения химических сдвигов приводятся относительно 85%-ного водного раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Оценки теоретических значений химических сдвигов ядра ^{31}P проводились относительно соединения P_4O_6 , для которого химический сдвиг ядра ^{31}P составляет

Табл. 2

Избранные геометрические параметры и абсолютные значения констант магнитного экранирования σ ядра ^{31}P молекулы $(\text{CH}_3)_3\text{PCS}_2$, рассчитанные методами UB3LYP/6-31G(d,p), UHF/6-31G(d,p)

Метод	Длины связей, Å			σ , м.д.
	P-C(S)	P-CH ₃	C-S	
UB3LYP/6-31G(d, p)	1.85	1.82	1.68	396.56
UHF/6-31G(d,p)	1.84	1.81	1.66	423.50

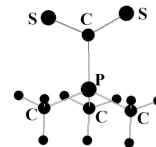
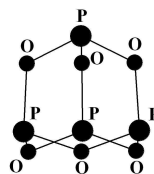


Табл. 3

Длина связи P-O (Å), валентный угол O-P-O (град) и константа магнитного экранирования (м.д.) ядра ^{31}P молекулы P_4O_6 , рассчитанные квантовохимическим методом UB3LYP/6-31G(d,p)

P-O	1.67
O-P-O	99.80
σ	260.93



112.5 м.д. [4] в сторону слабого поля относительно сигнала 85%-ного водного раствора H_3PO_4 . В табл. 3 приведены результаты расчетов структуры и абсолютного значения константы магнитного экранирования σ ядра ^{31}P в молекуле P_4O_6 .

Рассчитанное значение константы магнитного экранирования ядра ^{31}P методом DFT с функционалом UB3LYP/6-31G(d,p) в неполярной молекуле $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ составляет 408.88 м.д., в полярной молекуле $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P CS}_2$ – 447.61 м.д.

Таким образом, при увеличении размера функциональной группы от CH_3 к C_2H_5 сигнал ядра ^{31}P для полярной молекулы триметилбетана $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{-CS}_2$ (дипольный момент $\mu = 8.65D$) сдвигается в сильные поля, для неполярной молекулы триметилфосфина $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (дипольный момент $\mu = 1.34D$) – в слабые поля.

Методом ММ [6] рассчитаны пространственные структуры молекулярных кластеров исследуемых молекул с восемью молекулами растворителя, которые приведены на рис. 1 и 2 (размеры кластеров $\sim 13\text{Å}$).

Значения межатомных расстояний между нековалентно связанными атомами разных молекул показывают, что молекулы растворителя ориентируются вокруг растворенной молекулы на расстояниях, обусловленных не только водородными связями, но и слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Для рассчитанных структур молекулярных кластеров молекул $(\text{CH}_3)_3\text{PCS}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ с молекулами растворителей (толуол, формамид, ацетон) проведены квантовохимические расчеты химических сдвигов ядра ^{31}P растворенной молекулы ($(\text{CH}_3)_3\text{PCS}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$).

Результаты этих вычислений приведены в табл. 4, из которой видно, что, в отличие от газовой фазы, для полярной и неполярной молекул в растворе изменение функциональной группы CH_3 на C_2H_5 приводит к смещению сигнала ядра ^{31}P в сторону слабых полей.

Использование только кластерной модели, в которой учитываются специфические взаимодействия растворенной молекулы с растворителем, позволяет до-

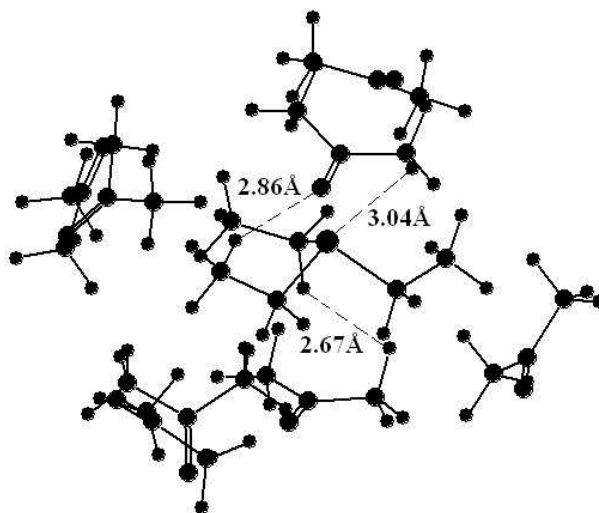


Рис. 1. Пространственное строение комплекса молекулы $(C_2H_5)_3P$ с восемью молекулами ацетона

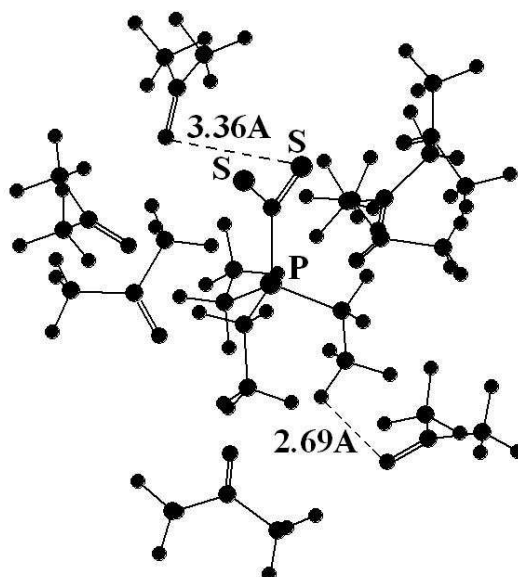


Рис. 2. Пространственное строение комплекса молекулы $(C_2H_5)_3PCS_2$ с восемью молекулами ацетона

статочно хорошо описать экспериментально наблюдаемые тенденции изменения химических сдвигов ядра фосфора в триметилбетаине в сторону слабых полей при увеличении полярности растворителя (дипольный момент μ толуола = $0.56D$, μ ацетона = $2.88D$, μ формамида = $3.7D$).

В табл. 5 приведены результаты расчетов констант магнитного экранирования σ и химических сдвигов ядра ^{31}P в молекулярных кластерах, пространственные структуры которых были нами рассчитаны методом DFT.

Как можно видеть из табл. 5, использование метода DFT для расчета геометрии кластера полярных молекул $RPCS_2$ ($R=CH_3, C_2H_5$) с молекулами полярного

Табл. 4

Результаты расчетов методом UB3LYP/6-31G(d,p) абсолютных значений констант экранирования σ ядра ^{31}P и относительных химических сдвигов $\Delta\delta$ ^{31}P (м.д.) в кластерах исследуемых молекул с 8 молекулами растворителя (ацетон, толуол, формамид). Экспериментальное значение химического сдвига ядра ^{31}P в исследуемых молекулах относительно P_4O_6 составляет $\Delta\delta^{\text{экспер}} = \delta_{\text{в ацетоне (формамиде, толуоле)}} - \delta(\text{P}_4\text{O}_6)$; рассчитанное значение химического сдвига ядра ^{31}P в исследуемых молекулах относительно P_4O_6 составляет $\Delta\delta^{\text{расчет}} = \sigma(\text{P}_4\text{O}_6) - \sigma_{\text{в ацетоне (формамиде, толуоле)}}$

	Расчет	Эксперимент ¹
кластер $(\text{CH}_3)_3\text{PCS}_2$ с 8 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 371.86$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -110.93$	$\delta_{\text{в ацетоне}} = 21.29[1]$ $\delta(\text{P}_4\text{O}_6) = 112.50 [4]$ $\Delta\delta^{\text{экспер}} = -91.21$
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$ с 8 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 364.70$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -103.77$	
кластер $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ с 8 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 427.43$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -166.50$	$\delta_{\text{в ацетоне}} = -30.44[1]$ $\delta(\text{P}_4\text{O}_6) = 112.50 [4]$ $\Delta\delta^{\text{экспер}} = -142.94$
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ с 8 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 396.03$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -135.10$	
кластер $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ с 8 молекулами толуола	$\sigma_{\text{в толуоле}} = 433.42$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -172.49$	$\delta_{\text{в толуоле}} = -31.67[1]$ $\delta(\text{P}_4\text{O}_6) = 112.50 [4]$ $\Delta\delta^{\text{экспер}} = -144.17$
кластер $(\text{CH}_3)_3\text{PCS}_2$ с 8 молекулами толуола	$\sigma_{\text{в толуоле}} = 385.39$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -124.46$	$\delta_{\text{в толуоле}} = 13.76[1]$ $\delta(\text{P}_4\text{O}_6) = 112.50 [4]$ $\Delta\delta^{\text{экспер}} = -98.74$
кластер $(\text{CH}_3)_3\text{PCS}_2$ с 8 молекулами формамида	$\sigma_{\text{в формамиде}} = 371.21$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -110.28$	$\delta_{\text{в формамиде}} = 28.19[1]$ $\delta(\text{P}_4\text{O}_6) = 112.50 [4]$ $\Delta\delta^{\text{экспер}} = -84.31$

* Экспериментальные данные приведены для более сложного заместителя в соединениях бетаина ($\text{Bu}_3\text{P-CS}_2$) и фосфина (Bu_3P).

растворителя ацетона (для ацетона дипольный момент $\mu = 2.88D$) приводит к лучшему согласию с экспериментальными данными химических сдвигов ядра ^{31}P по сравнению с результатами вычислений констант экранирования для структуры молекулярного кластера, рассчитанного методом молекулярной механики.

Сравнительный анализ показывает, что геометрия молекулы в растворе в зависимости от метода расчета структуры кластера (DFT и ММ) отличается не существенно (разница в длинах связей составляет $\sim 0.1 \text{ \AA}$). Но изменяются ориентация и межмолекулярные расстояния между растворенной молекулой и молекулами растворителя.

2. Расчеты структуры и химических сдвигов в наноразмерных молекулярных кластерах с применением метода квантовой механики и молекулярной механики (КМ/ММ)

В настоящее время в литературе широко используется метод КМ/ММ [7, 8] для изучения структуры и свойств молекулярных систем больших размеров, особенно при изучении биологических объектов [9, 10]. В данной работе этот метод был использован для моделирования пространственной структуры сольватной оболочки, создаваемой молекулами растворителя вокруг изучаемой фосфорсодержащей молекулы. Представляло интерес изучить возможности этого метода для предсказания химических сдвигов ядер ^{31}P .

Табл. 5

Константы магнитного экранирования σ ядра ^{31}P , а также относительные химические сдвиги ядра фосфора $\Delta\sigma$ ^{31}P в кластерах молекул $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{-CS}_2$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-CS}_2$ с 2, 3 молекулами ацетона, рассчитанные методом DFT с функционалом PBE. Рассчитанное значение константы магнитного экранирования ядра ^{31}P в молекуле P_4O_6 составляет $\sigma(\text{P}_4\text{O}_6) = 263.14$ м.д. Экспериментальное значение химического сдвига ядра ^{31}P в исследуемых молекулах относительно P_4O_6 составляет $\Delta\delta^{\text{экспер}} = \delta_{\text{в ацетоне}} - \delta(\text{P}_4\text{O}_6)$; рассчитанное значение химического сдвига ядра ^{31}P в исследуемых молекулах относительно P_4O_6 составляет $\Delta\delta^{\text{расчет}} = \sigma(\text{P}_4\text{O}_6) - \sigma_{\text{в ацетоне}}$

	DFT	Эксперимент*
кластер $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ с 2 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 426.97$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -163.83$	$\delta_{\text{в ацетоне}} = -30.44$ [1] $\delta(\text{P}_4\text{O}_6) = 112.50$ [4] $\Delta\delta^{\text{экспер}} = -142.94$
кластер $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ с 3 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 424.46$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -161.32$	
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ с 2 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 381.40$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -118.26$	
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ с 3 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 379.51$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -116.37$	
кластер $(\text{CH}_3)_3\text{PCS}_2$ с 2 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 381.70$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -118.56$	$\delta_{\text{в ацетоне}} = 21.29$ [1] $\delta(\text{P}_4\text{O}_6) = 112.50$ [4] $\Delta\delta^{\text{экспер}} = -91.21$
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$ с 2 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 359.70$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -96.56$	
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$ с 3 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 358.86$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -95.72$	

* Экспериментальные данные приведены для более сложного заместителя в соединениях бетаина ($\text{Bu}_3\text{P-CS}_2$) и фосфина (Bu_3P); δ - химический сдвиг относительно 85%-ного водного раствора H_3PO_4 .

Общая идея метода КМ/ММ сводится к разделению рассматриваемой системы на две части. В квантовую подсистему (КМ-часть) включается исследуемая молекула ($(\text{CH}_3)_3\text{PCS}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$), которая рассчитывается методами квантовой химии. В другую подсистему (ММ-часть) входят молекулы растворителя (ацетон), структуры которых рассчитываются с использованием эмпирических силовых полей (рис. 3).

Согласно методу КМ/ММ полная энергия системы определяется из трех независимых вычислений:

$$E^{\text{KM} / \text{MM}} = E^{\text{KM, model}} + E^{\text{MM, real}} - E^{\text{MM, model}}$$

Индекс «real» соответствует полной системе, которая вычисляется на ММ-уровне, «model» - часть системы, которая вычисляется на обоих КМ- и ММ-уровнях.

С помощью комбинированного метода КМ/ММ проведены расчеты пространственных структур кластеров молекул ($(\text{CH}_3)_3\text{PCS}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$) с 2, 3 и 8 молекулами ацетона. При этом исследуемая молекула рассчитывалась методом функционала плотности UB3LYP/6-31G(d,p), а молекулы растворителя с помощью метода AM1 (табл. 6).

Как видно из табл. 6, для полярной и неполярной молекул изменение функциональной группы CH_3 на C_2H_5 приводит к смещению сигнала ядра ^{31}P в сторону слабых полей.

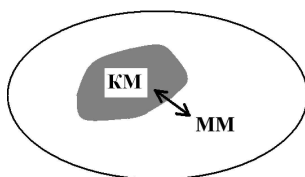


Рис. 3. Разделение системы на разные области при использовании метода КМ/ММ. Темная область (КМ) соответствует квантовомеханическим вычислениям высокого уровня. Область ММ моделируется силовыми полями метода молекулярной механики

Табл. 6

Результаты расчетов методом КМ/ММ констант магнитного экранирования σ (м.д.) и химических сдвигов ядра ^{31}P в кластерах молекул $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{-CS}_2$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-CS}_2$ с 2, 3 и 8 молекулами ацетона. Экспериментальное значение химического сдвига ядра ^{31}P относительно P_4O_6 составляет $\Delta\delta^{\text{экспер}} = \delta_{\text{в ацетоне}} - \delta(\text{P}_4\text{O}_6)$; рассчитанное значение химического сдвига ядра ^{31}P относительно P_4O_6 составляет $\Delta\delta^{\text{расчет}} = \sigma(\text{P}_4\text{O}_6) - \sigma_{\text{в ацетоне}}$ (δ – химический сдвиг относительно 85%-ного водного раствора H_3PO_4)

	КМ/ММ	Эксперимент *
кластер $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ с 2 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 427.69$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -166.76$	$\delta_{\text{в ацетоне}} = -30.44$ [1] $\delta(\text{P}_4\text{O}_6) = 112.50$ [4] $\Delta\delta^{\text{экспер}} = -142.94$
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ с 2 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 383.14$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -122.21$	
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ с 8 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 382.24$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -121.31$	
кластер $(\text{CH}_3)_3\text{PCS}_2$ с 2 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 396.04$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -135.11$	$\delta_{\text{в ацетоне}} = 21.29$ [1] $\delta(\text{P}_4\text{O}_6) = 112.50$ [4] $\Delta\delta^{\text{экспер}} = -91.21$
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$ с 2 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 376.55$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -115.62$	
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$ с 3 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 376.96$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -116.03$	
кластер $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCS}_2$ с 8 молекулами ацетона	$\sigma_{\text{в ацетоне}} = 372.71$ $\Delta\delta^{\text{расчет}} = -111.78$	

* Подчеркнем, что экспериментальные данные приведены для более сложного заместителя в соединениях бетаина ($\text{Bu}_3\text{P-CS}_2$) и фосфина (Bu_3P).

Таким образом, анализ результатов, приведенных в табл. 6, показывает, что результаты расчетов химических сдвигов ядра ^{31}P с геометрией, рассчитанной методом КМ/ММ, несколько хуже согласуются с экспериментом по абсолютным значениям по сравнению с более строгими расчетами, проведенными методом функционала плотности DFT, однако правильно описывают тенденции изменений химических сдвигов.

Рассчитанные относительные значения химических сдвигов ядра ^{31}P для этилбетаина в кластерах с молекулами ацетона представлены в виде диаграммы на рис. 4, из которой видно, что метод DFT точнее описывает экспериментальное значение химического сдвига ядра ^{31}P для более сложного заместителя в соединении $\text{Bu}_3\text{P-CS}_2$.

Работа выполнена при финансировании гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-4531.2008.2.

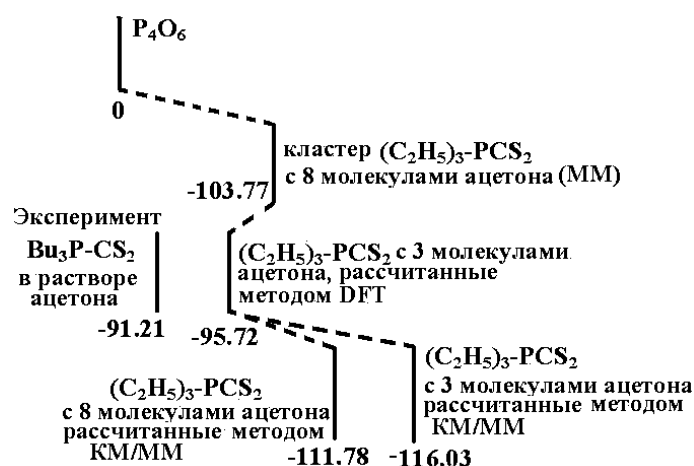


Рис. 4. Диаграмма относительных изменений химических сдвигов ядра ^{31}P молекулы $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P-CS}_2$ в кластерах с разным числом молекул ацетона, рассчитанных различными методами, в сравнении с экспериментальным значением для $\text{Bu}_3\text{P-CS}_2$ в растворе ацетона

Summary

E.R. Baisupova, R.M. Aminova. Calculations of Space Structure and ^{31}P Magnetic Shielding Constants of Molecular Nano Clusters by Quantum Chemical Methods.

Quantum chemical calculations of ^{31}P chemical shifts due to solvent effects were carried out. In the course of modeling the structures of phosphorus-containing molecular clusters in solution, molecular mechanics method (MM), hybrid quantum mechanics and molecular mechanics (QM/MM) and density functional theory (DFT) methods were used. The calculations of nuclear magnetic shielding constants were carried out using gauge-invariant atomic orbitals and 6-31G(d,p) basis set within a framework of density functional theory DFT within UB3LYP approximation. Results of calculations are compared with experimental data.

Key words: supermolecule, hybrid quantum mechanics and molecular mechanics method (QM/MM), molecular mechanics method, gauge-invariant atomic orbitals GIAO, density functional DFT, nuclear magnetic shielding, chemical shift.

Литература

1. Штырлин Ю.Г., Тырышкин Н.И., Ислахова Г.Г., Гаврилов В.В., Киселев В.Д., Коновалов А.И. Влияние среды на устойчивость трибутилфосфониодитиокарбоксилата и хемоселективность реакций с его участием // Журн. орг. химии. – 1995. – Т. 65, Вып. 7. – С. 1101–1104.
2. Аминова Р.М. Полуэмпирические и неэмпирические методы теоретической интерпретации химических сдвигов. – Казань, 2002. – 50 с.
3. Jameson C.J., de Dios A.C., Jameson A.K. P-31 shielding in phosphine // Chem. Phys. Lett. – 1991. – V. 95. – P. 9042–9053.
4. Becker E.D. High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications. – N. Y.: Academic Press, 1980. – 354 p.
5. Наумов В.А. Молекулярное строение фосфорорганических соединений. – М.: Наука, 1983. – 122 с.
6. Allinger N.L., Yuh Y.H., Lii J.-H. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons // J. Amer. Chem. Soc. – 1989. – V. 111. – P. 8551–8566.

7. *Vreven T., Morokuma K.* Investigation of the $S_0 \rightarrow S_1$ excitation in bacteriorhodopsin with the ONIOM (MO:MM) hybrid method // *Theor. Chem. Acc.* – 2003. – V. 109. – P. 125–132.
8. *Svensson M., Humbel S., Froese R.D.J., Matsubara T., Sieber S., Morokuma K.* ONIOM: A Multilayered Integrated MO + MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels–Alder Reactions and $\text{Pt}(\text{P}(t\text{-Bu})_3)_2 + \text{H}_2$ Oxidative Addition // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 19357–19363.
9. *Bravaya K.B., Bochenkova A.V., Granovsky A.A., Nemukhin A.V.* An opsin shift in rhodopsin: retinal S_0 - S_1 excitation in protein, in solution, and in the gas phase // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 13035–13042.
10. *Бравая К.Б., Боченкова А.В., Грановский А.А., Немухин А.В.* Моделирование структуры и электронных спектров хромофора зеленого флуоресцентного белка // *Хим. физика.* – 2008. – Т. 27. – С. 13–17.

Поступила в редакцию
19.01.09

Байсупова Элина Рашитовна – магистрант кафедры химической физики Казанского государственного университета.

E-mail: *baisupova@mail.ru*

Аминова Роза Мухаметовна – доктор химических наук, профессор кафедры химической физики Казанского государственного университета.

E-mail: *Roza.Aminova@ksu.ru*