

УДК 544.18:544.171.42:661.639.9

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛТИОФОСФОРТРИАМИДА НА ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР

^{1,2}Харченко В.И., ^{1,2}Чередниченко А.И., ¹Алексеико Л.Н.

¹ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»,

Владивосток, e-mail: vikharchenko@gmail.com;

²ФГБУН «Институт химии» ДВО РАН, Владивосток, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

С целью изучения влияния процессов образования димеров и тетрамеров молекулы на фотоэлектронный спектр (ФЭ) гексаметилютиофосфортриамида проведены квантово-химические расчеты соединения в основном состоянии следующими методами: Хартри – Фока HF/6-311++G** и теории функционала плотности DFT/PBE0/6-311++G** в вакуумном приближении в рамках кластерного подхода. Согласно оценке суперпозиционной ошибки базисного набора 6-311++G** при расчете энергии образования димера и тетрамера данного соединения, её величина не превышает 5%. Показаны вид, энергии, состав и тип некоторых занятых молекулярных орбиталей (МО) гексаметилютиофосфортриамида. Согласно проведенному квантово-химическому моделированию процессы образования молекулярных ассоциатов в газовой фазе соединения существенно влияют на его электронное строение и, вероятно, на его ФЭ спектр. Можно предположить, что изменения энергий МО неподеленных электронных пар азота будут связаны с уширением соответствующих спектральных полос.

Ключевые слова: гексаметилютиофосфортриамид, димеризация, фотоэлектронная спектроскопия, квантово-химические расчеты, метод Хартри-Фока, теория функционала плотности

A QUANTUM CHEMICAL STUDY OF HEXAMETHYLTHIOPHOSPHORAMIDE DIMERIZATION EFFECT ON THE PHOTOELECTRON SPECTRUM

^{1,2}Kharchenko V.I., ^{1,2}Cherednichenko A.I., ¹Alekseyko L.N.

¹Far-Eastern Federal University, Vladivostok, e-mail: vikharchenko@gmail.com;

²Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,

Vladivostok, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

In order to study an effect of forming of the molecule dimers and tetramers on the photoelectron (PE) spectrum of hexamethylthiophosphoramide, the quantum chemical calculations of this compound in the ground state have been carried out by the following methods: Hartree-Fock HF/6-311++G** and density functional theory DFT/PBE0/6-311++G** in the vacuum approximation within the cluster approach. According to the assessment of the superposition error of the basis set 6-311++G** when calculating the energy of formation of this compound dimer and tetramer, it does not exceed 5%. The molecular orbital images, energies, compositions, and types are shown for some occupied molecular orbitales (MO) of hexamethylthiophosphoramide. The present quantum-chemical modeling has shown that the formation of molecular associates in the compound gas phase affects significantly its electronic structure and, perhaps, its PE spectrum. It can be assumed that the changes in the MO energies related to nitrogen lone electron pairs will be associated with broadening of corresponding spectral bands.

Keywords: hexamethylthiophosphoramide, dimerization, photoelectron spectroscopy, quantum chemical calculations, Hartree-Fock method, density functional theory

Соединения четырехкоординированного фосфора состава $Y = P(NR_2)_3$ представляют большой интерес в качестве лигандов в координационной химии переходных металлов и в качестве молекулярных систем для разработки лекарственных препаратов, корректирующих метаболические процессы в организме человека [5, 9]. При интерпретации данных фотоэлектронной (ФЭ) спектроскопии фосфорсодержащих соединений [6, 7] возникают проблемы с отнесением некоторых спектральных полос, связанных с тонкими эффектами и не подлежащих объяснению в рамках стандартных подходов. Одним из возможных эффектов, проявляющихся в спектрах, является широко изучаемый и применяемый на практике эффект образования ассоциатов молекулярных систем [3, 8, 10, 11].

Целью настоящей работы является квантово-химическое исследование влия-

ния димеризации на электронное строение и ФЭ спектр гексаметилютиофосфортриамида $SP(NMe_2)_3$.

Материалы и методы исследования

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью программы GAMESS-US (версия 05.12.2014) [13] в вакуумном приближении методами Хартри – Фока HF/6-311++G** [2, 4] и теории функционала плотности (ТФП) DFT/PBE0/6-311++G** [1]. Геометрические параметры полностью оптимизировались для мономера, димера и тетрамера молекулы в основном состоянии (рис. 1), условие минимума энергии определялось по гессиану. Сделана оценка суперпозиционной ошибки базисного набора при расчете энергии образования димера и тетрамера $(SP(NMe_2)_3)_n$, несмотря на то, что этот вид ошибки является нефизическим эффектом и вопрос о её учете остается дискуссионным [12]. Согласно проведенным расчетам, величина данной ошибки не превышает 5%. Результаты расчетов визуализировались с помощью программы Chemcraft 1.8 (b404) [15].

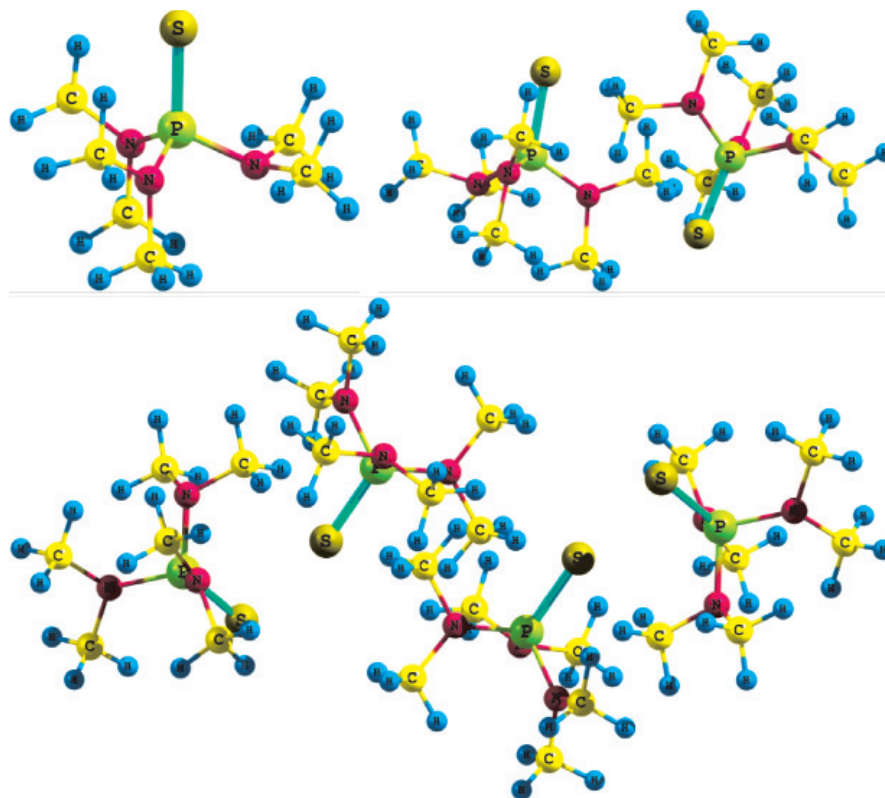


Рис. 1. Рассчитанные молекулярные системы $(SP(NMe_2)_n)$ ($n = 1, 2, 4$), HF/6-311++G**

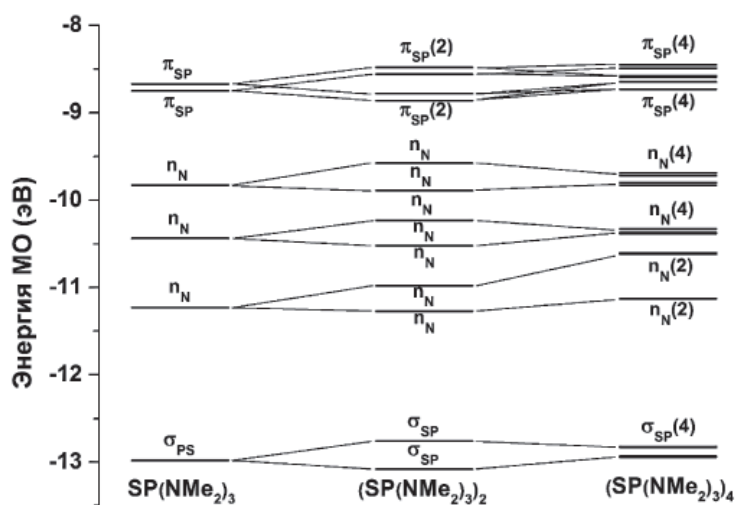


Рис. 2. Корреляционная диаграмма энергий МО при образовании димеров и тетрамеров соединения $SP(NMe_2)_3$, HF/6-311++G**.

Результаты исследования и их обсуждение

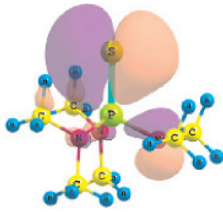
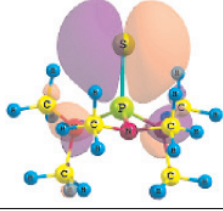
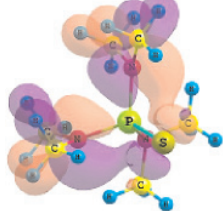
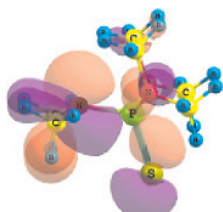
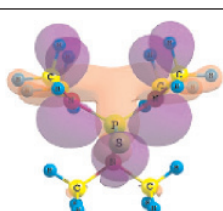
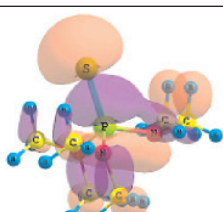
Анализ полученных данных показал, что метод HF/6-311++G** корректнее, чем DFT/PBE0/6-311++G**, воспроизводит энергии верхних занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО), ассоциируемых с вертикальными потенциалами ионизации соединения (табл. 1), что объясняет-

ся нарушением теоремы Купманса в приближении ТФП. Тем не менее метод DFT/RBE0/6-311++G** качественно верно описывает основные тенденции изменения состава и энергий МО при образовании димеров и тетрамеров молекулы $S = P(NMe_2)_3$. Согласно проведенным расчетам молекулы в экспериментальной и оптимальной геометрии, образование димера $(SP(NMe_2)_3)_2$

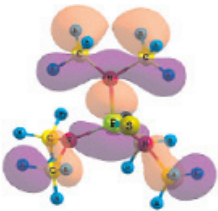
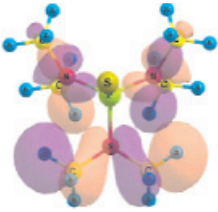
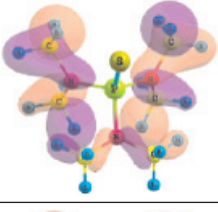
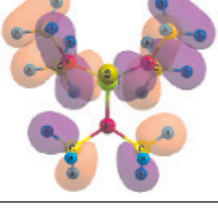
и тетрамера $(\text{SP}(\text{NMe}_2)_3)_4$ приводит к изменениям энергий и состава ВЗМО, включая МО с доминирующим вкладом валентных АО азота (рис. 2, табл. 1, 2). При этом стабилизации МО неподеленных электронных пар (НЭП) азота не происходит, а напротив,

наблюдается дестабилизация электронов на π_{SP} -, n_{N} - и σ_{PS} -МО. Очевидно, что изменения энергии верхних занятых МО, включая МО неподеленных электронных пар азота, будут связаны с уширением соответствующих спектральных полос.

Таблица 1
Энергии связи I_i и рассчитанные энергии $-\epsilon_i$ (эВ) ВЗМО соединения $\text{SP}(\text{NMe}_2)_3$

№ МО	Вид МО ^a	Тип МО ^a	I_i^b	$-\epsilon_i^c$	$-\epsilon_i^a$	$-\epsilon_i^d$	$-\epsilon_i^e$
1	2	3	4	5	6	7	8
53		π_{SP} (69%), n_{N} (18%)	7,66 ($3p_{\pi S}$)	8,41	8,67	5,80	6,18
52		π_{SP} (47%), n_{N} (39%)	8,05 ($3p_{\pi S}$)	8,52	8,75	5,93	6,22
51		n_{N} (70%)	8,28 ($2p_{\text{N}}$)	9,98	9,83	6,69	6,69
50		n_{N} (53%), σ_{SP} (23%)	8,64 ($2p_{\text{N}}$)	10,47	10,44	7,05	7,09
49		n_{N} (51%) σ_{PS} (32%)	9,14 ($2p_{\text{N}}$)	10,84	11,23	7,45	7,85
48		σ_{PS} (84%)	9,61 ($2p_{\text{N}}$)	12,88	12,98	9,64	9,86

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
47		σ_{PN} (55 %), σ_{CH} (39 %)	11,72 (C-H, P-N)	14,39	14,18	10,74	10,45
46		σ_{CH} (63 %), σ_{NC} (29 %)	12,40 (C-H, P-N)	14,62	14,20	10,91	10,47
45		σ_{CH} (78 %), σ_{NC} (17 %)	13,70 (C-H, P-N)	14,91	14,25	11,06	10,48
44		σ_{CH} (61 %), σ_{PN} (39 %)	14,80 (C-H, P-N)	15,13	14,47	11,23	10,68

Примечания:

^a HF, оптимальная геометрия; ^b данные ФЭС [14]; ^c HF, экспериментальная геометрия;
^d DFT/PBE0, экспериментальная геометрия; ^e DFT/PBE0, оптимальная геометрия; базисный набор 6-311++G**.

Таблица 2

Рассчитанные энергии $-\varepsilon_i$ а (эВ) и тип ВЗМО молекулярных систем $(SP(NMe_2)_3)_n$

$(S = P(NMe_2)_3)_2$		$(S = P(NMe_2)_3)_4$	
$-\varepsilon_i$	Тип МО	$-\varepsilon_i$	Тип МО
1	2	3	4
8,48; 8,56	π_{SP} (43%), σ_{CH} (41%); π_{SP} (47%), n_N (28%)	8,45; 8,49; 8,58; 8,59	$\pi_{SP} n_N; \pi_{SP} n_N, \sigma_{CH};$ $\pi_{PS}, \sigma_{CH}, n_N; \pi_{PS}, \sigma_{CH}, n_N;$
8,78; 8,86	π_{SP} (51%), σ_{CH} (26%), n_N (15%); π_{SP} (44%), n_N (31%), σ_{CH} (16%)	8,65; 8,65; 8,73; 8,73	$\pi_{SP}, \sigma_{CH}, n_N; \pi_{SP}, \sigma_{CH}, n_N;$ $\pi_{SP}, n_N, \sigma_{CH}; \pi_{SP}, n_N, \sigma_{CH}$
9,58; 9,89	n_N (57%), σ_{CH} (26%); n_N (51%), σ_{CH} (23%), π_{PS} (18%)	9,69; 9,72; 9,80; 9,83	$n_N, \pi_{PS}, \sigma_{CH}; n_N, \pi_{PS}, \sigma_{CH};$ $n_N, \sigma_{CH}, \pi_{PS}; n_N, \pi_{PS}, \sigma_{CH}$
10,23; 10,52	n_N (46%), σ_{PS} (24%), σ_{CH} (16%); n_N (41%), σ_{CH} (30%), σ_{PS} (21%)	10,33; 10,33; 10,37; 10,38	$n_N, \sigma_{CH}, \sigma_{PS}; n_N, \sigma_{CH}, \sigma_{PS};$ $n_N, \sigma_{CH}, \sigma_{SP}; n_N, \sigma_{CH}, \sigma_{SP}$
10,98; 11,27	n_N (42%), σ_{CH} (36%), σ_{PS} (15%); n_N (54%), σ_{CH} (24%), σ_{PS} (19%)	10,60; 10,62; 11,13; 11,13	$n_N, \sigma_{CH}, \sigma_{PS}; n_N, \sigma_{PS}, \sigma_{CH};$ $n_N, \sigma_{PS}, \sigma_{CH}; n_N, \sigma_{PS}, \sigma_{CH};$

1	2	3	4
12,76; 13,08	σ_{SP} (70%), n_N (12%), σ_{CH} (12%); σ_{SP} (66%), σ_{CH} (16%), n_N (12%)	12,82; 12,83; 12,93; 12,94	$\sigma_{SP}, n_N, \sigma_{CH}; \sigma_{SP}, \sigma_{CH}, n_N;$ $\sigma_{SP}, n_N, \sigma_{CH}; \sigma_{SP}, n_N, \sigma_{CH}$
13,96; 13,96	σ_{CH} (65%), σ_{PN} (33%); σ_{CH} (54%), σ_{PN} (39%)	14,00; 14,03; 14,03; 14,04	$\sigma_{CH}, \sigma_{PN}; \sigma_{PN}, \sigma_{CH};$ $\sigma_{PN}, \sigma_{CH}; \sigma_{CH}, \sigma_{PN}$
14,01; 14,21	σ_{CH} (60%), σ_{PN} (36%); σ_{CH} (48%), σ_{PN} (43%)	14,05; 14,05; 14,09; 14,10	$\sigma_{CH}, \sigma_{PN}; \sigma_{CH}, \sigma_{PN};$ $\sigma_{CH}, \sigma_{PN}; \sigma_{CH}, \sigma_{PN}$
14,23; 14,28	σ_{CH} (50%), σ_{PN} (39%); σ_{CH} (72%), σ_{PN} (22%)	14,13; 14,13; 14,15; 14,15	$\sigma_{CH}, \sigma_{PN}; \sigma_{CH}, \sigma_{PN};$ $\sigma_{CH}, \sigma_{PN}; \sigma_{CH}, \sigma_{PN}$
14,29; 14,31	σ_{CH} (57%), σ_{PN} (33%); σ_{NC} (54%), σ_{CH} (21%), σ_{PS} (11%)	14,22; 14,23; 14,34; 14,35	$\sigma_{CH}, \sigma_{PN}; \sigma_{CH}, \sigma_{PN};$ $\sigma_{NC}, \sigma_{CH}; \sigma_{NC}, \sigma_{CH}$
14,52; 14,58	σ_{CH} (61%), σ_{PN} (36%); σ_{NC} (57%), σ_{CH} (21%), σ_{PS} (14%)	14,37; 14,38; 14,45; 14,45	$\sigma_{CH}, \sigma_{PN}; \sigma_{CH}, \sigma_{PN};$ $\sigma_{NC}, \sigma_{CH}; \sigma_{PS}, \sigma_{NC}, \sigma_{CH}, \sigma_{PS}$
14,70; 14,91	σ_{CH} (76%); σ_{CH} (89%)	14,61; 14,74; 14,81; 14,81	$\sigma_{CH}; \sigma_{CH};$ $\sigma_{CH}; \sigma_{CH}$
14,97; 15,02	σ_{CH} (83%); σ_{CH} (85%)	14,93; 14,94; 15,04; 15,05	$\sigma_{CH}; \sigma_{CH};$ $\sigma_{CH}; \sigma_{CH}$

Примечание. ^a HF/6-311++G**, оптимальная геометрия.

Установлено, что наблюдаемые изменения энергии и состава МО при образовании димеров и тетрамеров соединения вызваны значительным перераспределением электронной плотности, изменением порядков связей и уменьшением полярности молекулярной системы (дипольный момент мономера, димера и тетрамера равен 5,2; 4,5 и 0,1 Д соответственно, HF/6-311++G**).

Исследование влияния температурных эффектов на электронное строение и ФЭ спектры гексаметилюфосфортриамида может быть проведено с помощью методов молекулярной динамики наряду с более корректным учетом корреляционных и дисперсионных эффектов для данного перспективного соединения.

Выводы

Квантово-химическое моделирование методами HF/6-311++G** и DFT/PBE0/6-311++G** в вакуумном приближении показало, что процессы образования молекулярных ассоциатов гексаметилюфосфортриамида в газовой фазе существенно влияют на его электронное строение и, вероятно, на его ФЭ спектр. Можно предположить, что изменения энергии ВЗМО, включая МО НЭП азота, будут связаны с уширением соответствующих спектраль-

ных полос. Установлено, что наблюдаемые изменения энергии и состава МО вызваны значительным перераспределением электронной плотности молекулы.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта № 2014/36 с Дальневосточным федеральным университетом (проект № 1137).

Список литературы

1. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, № 13. – P. 6158–6171.
2. Efficient diffuse function-augmented basis sets for Anion Calculations. III. The 3-21 + G set for first-row elements, Li-F / T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.v.P. Schleyer // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, № 13. – P. 294–301.
3. Nitrous oxide dimer: A new potential energy surface and rovibrational spectrum of the nonpolar isomer / R. Dawes, X.-G. Wang, A.W. Jasper, T. Carrington Jr. // J. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 133. – 134304.
4. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 80, No. 7. – P. 3265–3269.
5. Jones A.R., Bertram J.S. The metabolism of hexamethylphosphoramide and hexamethylthiophosphoramide // Experientia. – 1968. – Vol. 24, № 4. – P. 326–327.
6. Halogen effects on the electronic characteristics of C = C, N = C, P = C bonds / V.I. Kharchenko, L.N. Alexeiko,

V.V. Penkovsky, S.A. Pavlenko, A.V. Kashin // *J. Mol. Struct (Theochem)*. – 1991. – Vol. 233. – P. 35–44.

7. Kharchenko V.I., Alekseiiko L.N., Vovna V.I. Effective charges on atoms and some phosphorus-containing compounds by the data of RES // *Theor. Exp. Chem.* – 1990. – Vol. 26, № 4. – P. 485–490.

8. Photoelectron spectroscopy and density functional theory studies on the uridine homodimer radical anions / Y.J. Ko, P. Storoniak, H.Wang, K.H. Bowen, J. Rak // *J. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 137. – 205101.

9. Mangolini F., Rossi A., Spencer N.D. Chemical Reactivity of Triphenyl Phosphorothionate (TPPT) with Iron: An ATR/FT-IR and XPS Investigation // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115, № 4. – P. 1339–1354.

10. Vibrational spectra and theoretical calculations (dimerization, UV-Vis, multinuclear NMR and pes analyses) of 3,4-dimethylbenzamide and 3,4,5-trihydroxybenzamide / P. Muniappan, R. Meenakshi, G. Rajavel, M. Arivazhagan // *Spectrochim. Acta A.* – 2014. – Vol. 117. – P. 739–753.

11. Effects of dimerization on the photoelectron angular distribution parameters from chiral camphor enantiomers obtained with circularly polarized vacuum-ultraviolet radiation / L. Nahon, G.A. Garcia, H. Soldi-Lose, S. Daly, I. Powis // *Phys. Rev. A.* – 2010. – Vol. 82. – 032514.

12. Salvador P., Fradera X., Duran M. Quantitative Assessment of the Effect of Basis Set Superposition Error on the Electron Density of Molecular Complexes by Means of Quantum Molecular Similarity Measures // *Int. J. Quant. Chem.* – 2009. – Vol. 109, No. 11. – P. 2572–2580.

13. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupius, J.A. Montgomery // *J. Comp. Chem.* – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.

14. Photoelectron spectra of trialkylphosphine oxides / V.I. Vovna, B.V. Okhota, L.N. Alekseiiko, Y.V. Prikhodko // *J. Struct. Chem.* – 1992. – Vol. 33, № 1. – P. 52–57.

15. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft 1.8 (b404). Available at: <http://www.chemcraftprog.com> (accessed February 05 2015).

References

1. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, no. 13. pp. 6158–6171.

2. Efficient diffuse function-augmented basis sets for Anion Calculations. III. The 3-21 + G set for first-row elements, Li-F / T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.v.P. Schleyer // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, no. 13. pp. 294–301.

3. Nitrous oxide dimer: A new potential energy surface and rovibrational spectrum of the nonpolar isomer / R. Dawes, X.-G. Wang, A.W. Jasper, T. Carrington Jr. // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133. 134304.

4. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80, no. 7. pp. 3265–3269.

5. Jones A.R., Bertram J.S. The metabolism of hexamethylphosphoramide and hexamethylthiophosphoramide // *Experientia*. 1968. Vol. 24, no. 4. pp. 326–327.

6. Halogen effects on the electronic characteristics of C = C, N = C, P = C bonds / V.I. Kharchenko, L.N. Alekseiiko, V.V. Penkovsky, S.A. Pavlenko, A.V. Kashin // *J. Mol. Struct (Theochem)*. 1991. Vol. 233. pp. 35–44.

7. Kharchenko V.I., Alekseiiko L.N., Vovna V.I. Effective charges on atoms and some phosphorus-containing compounds by the data of RES // *Theor. Exp. Chem.* 1990. Vol. 26, no. 4. pp. 485–490.

8. Photoelectron spectroscopy and density functional theory studies on the uridine homodimer radical anions / Y.J. Ko, P. Storoniak, H.Wang, K.H. Bowen, J. Rak // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 137. 205101.

9. Mangolini F., Rossi A., Spencer N.D. Chemical Reactivity of Triphenyl Phosphorothionate (TPPT) with Iron: An ATR/FT-IR and XPS Investigation // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, no. 4. pp. 1339–1354.

10. Vibrational spectra and theoretical calculations (dimerization, UV-Vis, multinuclear NMR and pes analyses) of 3,4-dimethylbenzamide and 3,4,5-trihydroxybenzamide / P. Muniappan, R. Meenakshi, G. Rajavel, M. Arivazhagan // *Spectrochim. Acta A.* 2014. Vol. 117. pp. 739–753.

11. Effects of dimerization on the photoelectron angular distribution parameters from chiral camphor enantiomers obtained with circularly polarized vacuum-ultraviolet radiation / L. Nahon, G.A. Garcia, H. Soldi-Lose, S. Daly, I. Powis // *Phys. Rev. A.* 2010. Vol. 82. 032514.

12. Salvador P., Fradera X., Duran M. Quantitative Assessment of the Effect of Basis Set Superposition Error on the Electron Density of Molecular Complexes by Means of Quantum Molecular Similarity Measures // *Int. J. Quant. Chem.* 2009. Vol. 109, no. 11. pp. 2572–2580.

13. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupius, J.A. Montgomery // *J. Comp. Chem.* 1993. Vol. 14, no. 11. pp. 1347–1363.

14. Photoelectron spectra of trialkylphosphine oxides / V.I. Vovna, B.V. Okhota, L.N. Alekseiiko, Y.V. Prikhodko // *J. Struct. Chem.* 1992. Vol. 33, no. 1. pp. 52–57.

15. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft 1.8 (b404). Available at: <http://www.chemcraftprog.com> (accessed February 05 2015).

Рецензенты:

Кавун В.Я., д.х.н., заведующий лабораторией химической радиоспектроскопии, ФГБУН «Институт химии» ДВО РАН, г. Владивосток;

Мирочник А.Г., д.х.н., заведующий лабораторией светотрансформирующих материалов, ФГБУН «Институт химии» ДВО РАН, г. Владивосток.