

Диметилсулфоксиднинг экспериментал ва моделлаштирилган комбинацион сочилиш спектрларининг таҳлили.

А.Жумабоев¹

З.Маматов²

С.Зоиров³

1. Шароф Рашидов номидаги Муҳандислик физикаси институти, Самарқанд, Ўзбекистон.

2.3. Ўзбекистон-Финляндия педагогика институти, Самарқанд, Ўзбекистон.

Аннотация: ушбу мақолада кучли эритувчи ҳисобланган диметилсулфоксиднинг (ДМСО) комбинацион сочилиш (КС) спектрлари турли усулларда ҳисобланган натижалар билан солиштирилган. ДМСО мономер, димер ва тримерларининг оптик параметрлари ўрганилган ва хусусий тебраниш частоталарининг PED таҳлили келтирилган.

Калит сўзлар: ДМСО, валент тебраниш, молекуляр комплекс, эритувчи, Раман спектроскопияси, водород боғланиш, PED таҳлил.

А.Жумабоев,

Шароф

Рашидов

номидаги

Муҳандислик

физикаси

институти

оптика ва

спектроскопи

я кафедраси

профессори

Аннотация: в данной работе спектры комбинационного рассеяния диметилсульфоксида (ДМСО), являющегося сильным растворителем, сравнивались с результатами, рассчитанными разными методами. Были изучены оптические параметры мономера, димера и тримера ДМСО и представлен PED - анализ собственных частот колебаний.

Ключевые слова: ДМСО, валентное колебание, молекулярный комплекс, растворитель, Рамановская спектроскопия, водородная связь, PED анализ.

Abstract: In this work, the Raman spectra of the strong solvent dimethyl sulfoxide (DMSO) were compared with the results calculated by different methods. The optical parameters of ДМСО monomer, dimer and trimer were studied and PED analysis of natural vibrational frequencies was presented.

Keywords: ДМСО, stretching vibration, molecular complex, solvent, Raman spectroscopy, hydrogen bond, PED analysis.

Ҳозирги кунда спектроскопия соҳасида олиб борилаётган илмий изланишларнинг кўпчилиги қисми, тирик организмларнинг яшашида муҳим ҳисобланган биологик объектларни ўрганишга қаратилган [1].

Биологик объектларни ўрганишда молекулалараро ўзаро таъсир кучларини ҳам назарий, ҳам амалий жиҳатдан ўрганиш катта аҳамиятга эга. Молекулалараро ўзаро таъсир кучлари ичида водород боғланиш энергия жиҳатидан кичик бўлишига қарамадан, модданинг тузилишида муҳим ҳисобланади. Водород боғланишни эса комбинацион сочилиш спектроскопияси ҳамда нозмперик ҳисоблашлар ёрдамида ўрганиш замонавий усуллардан бири ҳисобланади. Бу ишда биологик актив моддалардан бири бўлган ДМСО моддаси танлаб олинган. ДМСО фармацевтика соҳасида ва электрон саноатида кенг қўлланилганлиги сабабли ҳам ўрганиш муҳим ҳисобланади. Тажрибалар Renishaw In Via Raman автоматлаштирилган спектрометрида олинган. Спектрал чизиқларнинг характеристик частоталарини аниқлаш мақсадида потенциал энергия тақсимоли (PED) таҳлили ўтказилган [2].

З.Маматов²,

Ўзбекистон-

Финляндия

педагогика

институти

физика-

астрономия

кафедраси

С.Зоиров²

Ўзбекистон-

Финляндия

педагогика

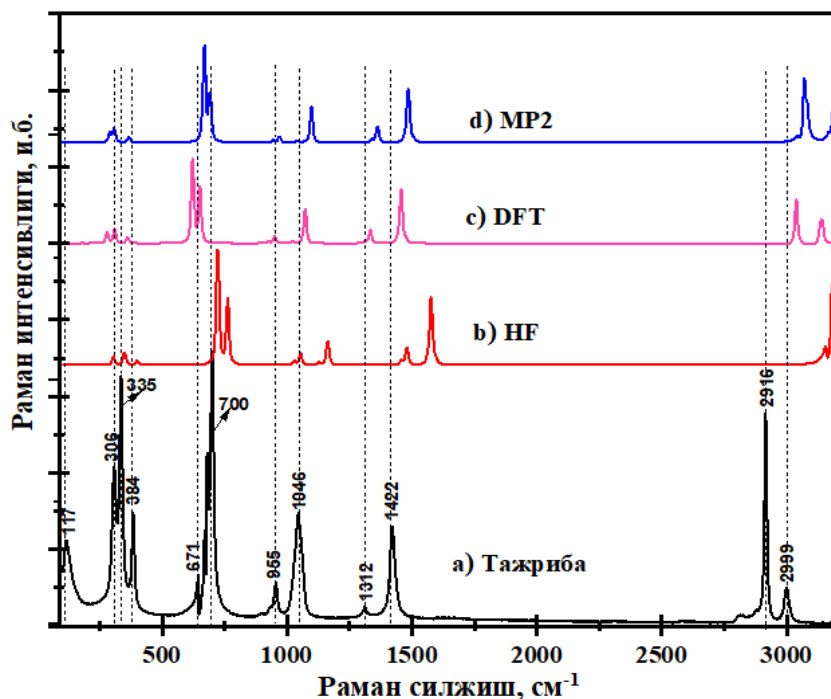
институти

физика-

астрономия

кафедраси

Кучли эритувчи ҳисобланган ДМСО нинг тебраниш частоталари нозичли молекула бўлганлиги сабабли 3N-6 формулага асосан 24 та фундаментал тебраниш частотага эга. 1-жадвалда эса тажрибадан олинган ва 3та усул (HF, DFT ва MP2) да ҳисобланган фундаментал хусусий тебраниш частоталари келтирилган. 1а-расмда суюқ ДМСОнинг тажрибада олинган комбинацион сочилиш спектрлари келтирилган бўлиб, бу спектрал чизиқлар мураккаб ва бир нечта тебраниш максимумларига эга. Тажрибада C-H симметрик валент тебранишлар 2999 cm^{-1} ва 2916 cm^{-1} чизиқларга мос келади. Назарий ҳисобланган натижаларда бу чизиқларга DFT усулда 3130 ва 3038 cm^{-1} чизиқлар 4% хатолик билан мос келса, HF ва MP2 да ҳисобланган натижаларда эса 3269, 3182 ва 3181, 3071 cm^{-1} га тўғри келади. Тажрибада C-H симметрик деформацион тебранишга 1422 cm^{-1} ва 1312 cm^{-1} чизиқлар мос келиши кўрсатилган. Ҳисоблашларда HF ва MP2 усулда олинган натижалар (1480 ва 1362 cm^{-1}) чизиқлар 4% хатолик билан DFT усулда олинган қиймат эса 1333 cm^{-1} га тенг бўлиб, 7% фарқ қилиши аниқланган. HF ва MP2 да олинган бу чизиқлар мос ҳолда 3269, 3182 ва 3181, 3071 cm^{-1} га тўғри келади. 1312 cm^{-1} симметрик деформацион тебраниш учун эса DFT ва MP2 ҳисоблаш натижаси 1312 ва 1340 cm^{-1} бўлиб тажриба билан мос тушади. HF да эса бу чизиқ 1458 cm^{-1} га тенг бўлиб фарқи 10% ни ташкил этади. Ҳисоблашлар кўрсатадики, 1046 cm^{-1} спектрал чизиқ S=O валент, CH симметрик деформацион ва CSC torsion (бурилиш) тебранишлари комбинациясидан иборат. HF усулида ҳисобланган бу чизиқнинг қиймати 1054 cm^{-1} тажриба билан 1 % фарқ билан айнан мос келади. DFT ва MP2 усулида эса бу чизиқ мос ҳолда 951 ва 970 cm^{-1} га мос келиб, тажриба қийматидан 10 ва 8 % фарқ қилади. CH ассиметрик валент ва CSC torsion тебранишлар комбинацияси 955 cm^{-1} га мос келади. Назарий ҳисобланган қийматлар (HF, DFT ва MP2) учун эса мос ҳолда 979, 891 ва 907 cm^{-1} га тенг бўлиб, тажриба натижаси (2, 7 ва 5 % фарқ) билан мос келар экан. Қолган 6 та частоталар олтингугурт, углерод ва кислород атомлари иштирокидаги тебранишларга тегишли бўлиб тажриба натижалари билан $\pm 10\%$ фарқ билан мос тушиши аниқланган.

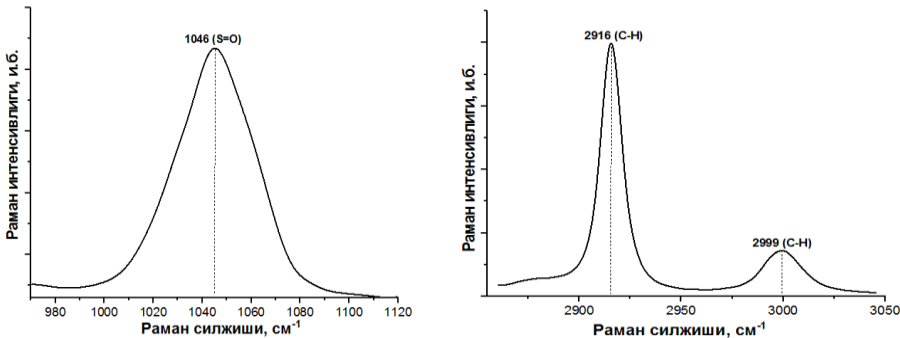


1-расм ДМСОнинг КС спектрлари: а) тажриба б) HF, с) DFT ва д) MP2.

Аммо тажрибада олинган CSC torsion тебранишига мос келувчи 117 см^{-1} спектрал чизиқ ҳисобланган частоталардан кескин фарқ қилади. Демак, ДМСО учун тажрибада олинган комбинацион сочилиш спектрлари частоталарини солиштиришда HF, DFT ва MP2 ҳисоблаш усулларининг имкониятлари бир хил бўлиб, $\pm 10\%$ фарқ билан мос тушиши кўрсатилган. ДМСО да молекуляр агрегацияларнинг ҳосил бўлишида диполь-диполь ўзаро таъсирнинг роли ҳақида ишда айтиб ўтилган [3].

Кучли эритувчи ҳисобланган диметилсулфоксиднинг (ДМСО) комбинацион сочилиш жараёнлари ҳам LabWIEV дастурида виртуал ҳолатда ўрганилмоқда [4].

Лекин ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, молекуляр агрегацияларнинг ҳосил бўлишида ноклассик водород боғланишнинг роли муҳим экан. Водород боғланишда иштирок этувчи атомлар полосаларини ўрганиш учун ДМСО нинг умумий спектридан S=O ва CH полосалари ўрганилди (2-расм). Расмдан кўринадики, бу полосалар мураккаб бўлиб, паст частота томондан ассиметрияга эга ҳамда ярим кенглиги жуда катта. Бизнинг фикримизча, бундай мураккаб ва кенг полосаларнинг ҳосил бўлишига сабаб ДМСО таркибида турли молекуляр агрегациялар (мономер, димер ва ҳ.к.) нинг бўлиши ҳамда бу молекуляр агрегациялар полосалари йиғиндиси шаклида намоён бўлишидир.



2-расм. ДМСО нинг S=O тебраниш полосасининг КС спектри

1-жадвал. ДМСОнинг тебраниш частоталари ҳамда PED таҳлили.

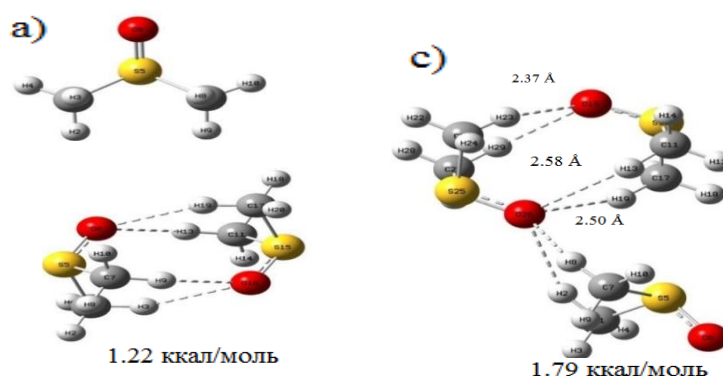
Ҳисобланган частоталар (см ⁻¹)								
Мода №.	Тажриба /см ⁻¹	HF	Таж. /Ҳис об.	DFT	Таж. /Ҳис соб.	MP 2	Таж. /Ҳис соб.	PEDтаҳлил (%)
1		3281		3143		3192		CH ₃ asym str (98)
2		3279		3142		3191		CH ₃ sym str (22), CH ₃ asym str (75)
3		3275		3135		3185		CH ₃ asym str (98)
4	2999	3269	0.92	3130	0.96	3181	0.94	CH ₃ sym str (98)
5	2916	3182	0.92	3038	0.96	3071	0.95	CH ₃ sym str (99)
6		3178		3035		3070		CH ₃ sym str (99)
7		1596		1476		1506		CH ₃ asym bend (72), CSC asym tor (23)
8		1578		1457		1487		CH ₃ asym bend (71), CSC asym tor (20)
9		1576		1455		1484		CH ₃ sym bend (71), CSC tor (20)

10		1563		1441		1469		CH ₃ asym bend (77), CSC asym tor (20)
11	1422	1480	0.96	1333	1.07	1362	1.04	CH ₃ sym bend (94)
12	1312	1458	0.90	1312	1.00	1340	0.98	CH ₃ sym bend (98)
13		1163		1072		1097		S=O str (83), CSC asym tor (10)
14		1127		1022		1041		CH ₃ asym bend (22), CSC asym tor (60)
15	1046	1054	0.99	951	1.10	970	1.08	S=O str (14), CH ₃ sym bend (19), CSC tor (55)
16		1029		925		942		CH ₃ sym bend (18), CSC tor (56)
17	955	979	0.98	891	1.07	907	1.05	CH ₃ asym bend (22), CSC tor (68)
18	700	762	0.92	652	1.07	692	1.01	S-C str (90)
19	671	723	0.93	623	1.08	669	1.00	S-C str (95)
20	384	400	0.96	363	1.06	368	1.04	CSC asym bend (11), CCS out bend (75)
21	335	350	0.96	310	1.08	308	1.09	OSC bend (89)
22	306	306	1.00	280	1.09	290	1.06	CSC bend (80), CCS out bend (11)
23		254		223		247		CSC asym tor (98)
24	117	210	0.56	180	0.65	196	0.60	CSC tor (94)

Қисқартмалар: **v**, валент; **β**, бир текисликда деформацион; **γ**, теикисликдан ташқари деформацион; **τ**, бурилиш тебраниши; “-“ ассиметрик.

3-расмда ДМСО нинг DFTда ҳисобланган мономер, димер ва тример ҳолатлари учун оптимал геометрияси келтирилган. 3-расмнинг а) қисмида ДМСОнинг мономерини келтирилган бўлиб, дипол моменти 4.15 D ва Cs симметрияга эга. 3-расмнинг в) қисмида ДМСО нинг димерини келтирилган ва димер ҳосил бўлишда тўртта Н-боғланиш орқали боғланган ва ёпиқ структура ҳосил қилади. Бу боғланишларнинг икkitаси ДМСОнинг O₁₆ ҳамда H₁₃ ва H₁₉ атомлари орқали ва Н-боғланишларнинг кейинги икkitаси ДМСОнинг O₆ ҳамда H₃ ва H₉ атомлари орқали ҳосил бўлади. Боғ узунликларининг барчаси бир хил 2.4 Å га тенг ва комплекс ҳосил бўлиш энергияси 1.22 ккал/моль. Димернинг дипол моменти 0.0008 D га тенг. Димер дипол моментининг мономерига нисбатан кескин камайиб кетиши молекуланинг ориентацияси билан боғлиқ. Димер молекуласи қарийб симметрик жойлашган ва C_{2h}

симметрияга эга. Тример эса Cs симметрияга эга ва тример ҳосил бўлиш энергияси 1.79 ккал/моль га тенг (3с-расм).



3-расм. ДМСОнинг оптимал геометрияси

Тримерда олтига Н-боғланиш орқали димердаги ёпиқ занжирга яна бир молекула иккита Н-боғланиш орқали боғланган. Н₂₃ ҳамда Н₂₉ атомлар ва О₁₆ атоми билан боғланган ва боғ узунлиги 2.37Å тенг. Н-боғланиш узунлиги учинчи молекуланинг боғланиши туфайли амалга ошган (О₂₆...Н₁₃=2.58 Å ва О₂₆...Н₁₉=2.58Å). О₂₆ атоми Н₂ ва Н₈ атомлари билан яна иккита Н-боғланиш орқали боғланиш ҳосил бўлади, боғ узунлиги 2.50 Å га тенг. Демак, ДМСО да молекуляр агрегациялар асосан кислород атомлари орқали С-Н...О кўринишдаги кучсиз ноклассик Н-боғланишлар туфайли ҳосил бўлади. ДМСО нинг димер агрегациялари ёпиқ шаклда бўлиб, тримерда эса битта кислород атоми бештагача, яъни, битта кимёвий ва тўртта водород боғланиш ҳосил қилиши кўрсатилган.

4-расмда ДМСО мономерлари учун 3 хил HF, DFT ва MP2 усулларда ҳисобланган Мулликен заряд тақсимооти келтирилган. Молекуланинг С₁, О₆ ва С₇ атомлари манфий зарядланган бўлиб, уларнинг қиймати мос ҳолда ўртача -0.50, -0.60 ва -0.50 га тенг ва қолган атомлари мусбат зарядланган. Энг катта заряд олтингугурт S₅ да ва унинг қиймати HF усули учун 0.808.

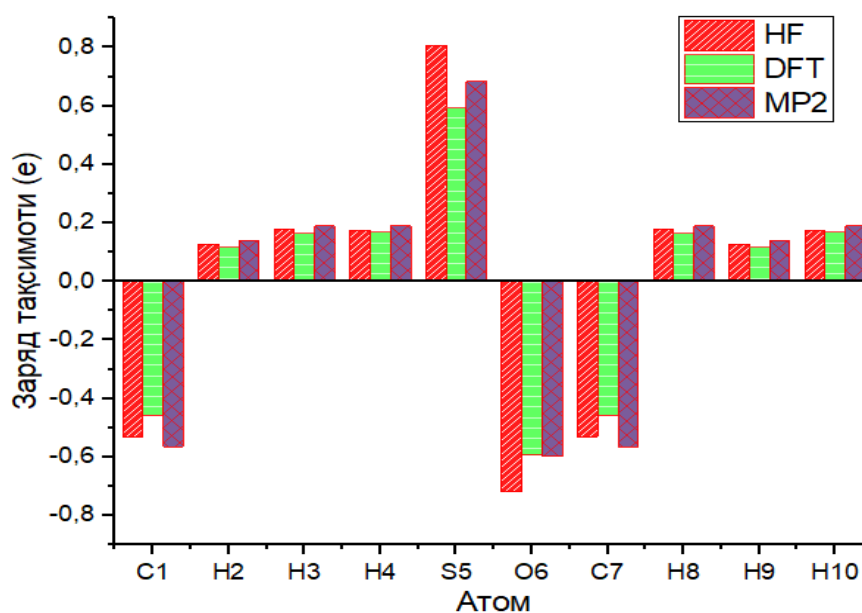
2-жадвал. ДМСОнинг геометрик параметрлари

Атомла р	Усуллар		Атомлар М Р 2	Усуллар		
	HF	DFT		HF	DF Т	MP2
Боғ узунлиги (Å)			Валент бурчаги			
C ₁ -H ₂	1.083	1.091	1.091	H ₂ -C ₁ -H ₃	111. 3	111.5 5
C ₁ -H ₃	1.082	1.090	1.091	H ₃ -C ₁ -H ₄	109. 8	110.0 2
C ₁ -H ₄	1.081	1.089	1.089	H ₂ -C ₁ -H ₄	109. 8	110.1 1
C ₁ -S ₅	1.800	1.831	1.812	H ₂ -C ₁ -S ₅	109. 7	109.8 5
S ₅ =O ₆	1.471	1.501	1.503	H ₃ -C ₁ -S ₅	109. 3	108.4 0

S ₅ -C ₇	1.796	1.831	1.812	H ₄ -C ₁ -S ₅	106.8	106.5	106.9
C ₇ -H ₈	1.082	1.090	1.091	C ₁ -S ₅ -O ₆	106.4	106.7	106.4
C ₇ -H ₉	1.083	1.091	1.091	C ₁ -S ₅ -C ₇	98.2	96.5	95.7
C ₇ -H ₁₀	1.081	1.089	1.089	O ₆ -S ₅ -C ₇	106.4	106.7	40.8
Икки ёқли бурчак				S ₅ -C ₇ -H ₈	109.3	109.0	108.4
H ₄ -C ₁ -S ₅ -O ₆	67.3	67.6	68.3	S ₅ -C ₇ -H ₉	109.7	109.5	109.7
H ₂ -C ₁ -S ₅ -O ₆	-173.6	-173.4	-	S ₅ -C ₇ -H ₁₀	106.9	106.5	107.0
H ₃ -C ₁ -S ₅ -O ₆	-51.4	-51.2	-50.4	H ₈ -C ₇ -H ₉	111.3	111.4	111.5
C ₁ -S ₅ -O ₆ -C ₇	104.0	102.4	101.3	H ₉ -C ₇ -H ₁₀	109.8	110.1	110.1
O ₆ -S ₅ -C ₇ -H ₈	51.4	51.2	50.4	H ₈ -C ₇ -H ₁₀	109.8	110.2	35.0
O ₆ -S ₅ -C ₇ -H ₉	173.6	173.5	172.4				
O ₆ -S ₅ -C ₇ -H ₁₀	-67.4	-67.6	-68.3				

Водород атомларининг (H₃, H₄ ва H₈) зарядлари ҳам бир хил ўртача 0.170 га тенг. 4-расмдан яна шуни кўриш мумкинки, MP2 методида ҳисобланган заряд қийматлари барча атомлар учун катта экан.

Кейинги ўринда HF усулида олинган заряд миқдорлари катта бўлиб, энг кичик қиймат DFT усул учун экан. Бу қиймат DFT ва MP2 усуллари учун мос ҳолда 0.596 ва 0.683 га тенг. H₂ ва H₉ атомларининг зарядлари бир хил ва ўртача 0.129 га тенг.



4-расм. ДМСО учун Мулликен заряд тақсимоли

Комбинацион сочилиш спектрал чизиқларининг мураккаб тузилишга эга бўлиши ДМСО таркибидаги турли молекуляр комплексларнинг мавжудлиги билан боглиқ эканлиги нозмперик ҳисоблашларда ўз тасдиғини топди.

АДАБИЁТЛАР

1. G.A. Jeffrey W. Saenger. Hydrogen Bonding in Biological Structures. ©Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1991, 1994.
2. M.J. Frisch, et al. Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
3. Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Ташкенбаев У.Н., Османов Б.С., Маматов З.У., Хушвактов Х.А. Изучение молекулярной агрегации в жидком диметилсульфоксиде по спектрам комбинационн о рассеяния света.// Оптика и спектр., 2002. Е.92., №6, -С.946-951.
4. Zoirov S.X., Muradov S.N., Sharafova T. Qarshiboev Sh. Fizik jarayonlarni LabieW dasturida modellashtirish. science and innovation. 2022.12.15. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7440697>