

На правах рукописи

ПУЛИН ОЛЕГ ВИКТОРОВИЧ

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ  
ДИНАМИКА ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ**

Специальность  
01.04.05 – Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Саратов – 2012

Работа выполнена на кафедре прикладной физики физического факультета Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Элькин Михаил Давыдович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Березин Кирилл Валентинович,  
профессор кафедры оптики и биофотоники  
физического факультета  
Саратовского государственного университета  
им. Н.Г. Чернышевского

доктор химических наук,  
профессор Мельников Геннадий Васильевич,  
профессор кафедры «Физика» Саратовского  
государственного технического университета  
им. Гагарина Ю.А.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный  
университет

Защита диссертации состоится 15 марта 2012 года в 17 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.243.01 при Саратовском государственном университете по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. В.А. Артисевич Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Аникин Валерий Михайлович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Осуществление достоверных предсказательных расчетов колебательных спектров сложных молекулярных систем в различных фазовых состояниях, полная интерпретация экспериментальных данных в инфракрасных спектрах (ИКС) и спектрах комбинационного рассеяния (СКР) многоатомных молекул стали реальными, когда в физике молекул стали использовать результаты неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала молекулярных соединений. Появилась возможность численного решения квантового уравнения для электронной подсистемы молекулы, что позволяет оценить квадратичные, кубические и квартичные силовые постоянные и осуществить теоретическую интерпретацию колебательных спектров в ангармоническом приближении.

В подавляющем большинстве публикаций для учета ангармонизма колебаний сложных молекулярных соединений используются различные схемы процедуры масштабирования силовых полей и частот фундаментальных колебаний.

Имеет место расхождение во взглядах на сущность используемых схем масштабирования. Часть исследователей придерживается мнения, что масштабирование является корректировкой результатов неэмпирического расчета гармонических силовых постоянных, другие считают качественной оценкой учета ангармонического смещения полос. Ответ на вопрос могут дать расчеты колебательных спектров в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний и их сопоставление с экспериментальными данными для соединений различных классов.

При таком подходе возникает проблема предварительной оценки результатов неэмпирических расчетов ангармонических силовых постоянных, их соответствия адиабатической теории возмущения. Не последнее место имеет и выбор схемы теории возмущения для расчета ангармонического смещения частот.

Все эти вопросы требуют решения, а потому разработка и апробирование методик расчета колебательных состояний молекул в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний является актуальной и практически важной задачей.

К методам колебательной спектроскопии относятся инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния. Методы универсальны, являются мощным средством для прямого и независимого определения конформационной структуры сложных соединений, наличия в них важнейших молекулярных фрагментов, отвечающих за химические и медико-биологические свойства веществ.

Громадное число высокотоксичных и биологически активных соединений, которые могут представлять экологическую угрозу, пока еще не синтезированы, а, следовательно, и не изучены. Теоретическое изучение

таких объектов в научных целях, построение их структурно-динамических моделей в настоящее время осуществляется в рамках нового научного направления в физике молекул – молекулярного моделирования.

На этом пути имеют место два подхода. Первый подход опирается на фрагментарный метод, использующий библиотеку силовых и электрооптических параметров изученных молекулярных фрагментов. До недавнего времени фрагментарный подход был доминирующим в арсенале теоретических методов колебательной спектроскопии. Развитие вычислительной техники сделало реальной возможность расчета геометрической электронной структуры молекул неэмпирическими квантовыми методами. В этом суть второго подхода, позволяющего учитывать влияние ангармонизма колебаний. Именно такой подход доминирует в настоящий момент в задачах теоретической колебательной спектроскопии.

В данной работе на примере ряда соединений различных классов показана возможность применения неэмпирических квантовых методов для предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных спектров молекул с точностью, достаточной для их спектральной идентификации. Расчеты осуществлены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний, что позволяет избежать применения различных схем процедуры масштабирования гармонических силовых полей и частот фундаментальных колебаний для оценки влияния ангармонизма.

Объекты исследования разделены на три группы: пятичленные циклические соединения; шестичленные циклические соединения; сопряженные полициклические соединения. Они представляют известный практический интерес, как промышленные экотоксиканты, фрагменты современных лекарственных препаратов, элементы клеточных структур, хранящих генетическую информацию.

### **Цель работы**

Основной целью диссертационной работы является определение конформационной структуры и колебательных спектров ряда циклических и полициклических соединений, построение их структурно-динамических моделей, анализ возможностей неэмпирических методов квантовой механики молекул для теоретической интерпретации ИК и КР спектров, выявления признаков спектральной идентификации соединений.

Конкретная реализация намеченной цели включала в себя решение комплекса задач:

- разработку методики расчета ангармонического смещения полос в колебательных спектрах многоатомных молекул;
- выбор квантово-механических методов и базисов для расчета гармонических и ангармонических параметров адиабатического потенциала (силовых постоянных) исследуемых соединений;
- разработка алгоритма и создание программы для интерпретации результатов проведенного вычислительного эксперимента;

- анализ результатов модельных расчетов конформационных свойств и колебательных состояний, интерпретация экспериментальных данных по колебательным спектрам исследуемых соединений.

### **Научная новизна результатов**

Для исследуемого класса циклических и полициклических молекул предложена методика, позволяющая осуществлять предсказательные расчеты геометрической структуры, интерпретировать колебательные спектры соединений с учетом ангармонизма колебаний, осуществлять построение достоверных структурно-динамических моделей молекул, что составляет фундамент для исследования строения и спектральных свойств соединений более сложной структуры.

Предложены численные алгоритмы описания молекулярной динамики в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний с использованием произвольной системы колебательных координат.

Осуществлена полная интерпретация фундаментальных колебаний исследуемых соединений с целью выявления характеристических полос для их идентификации.

### **Практическая значимость**

Практическая значимость работы заключается в обосновании возможности применения неэмпирических квантовых методов для численной оценки параметров адиабатического потенциала циклических и полициклических молекул, выявления признаков спектральной идентификации базовых молекулярных фрагментов.

Предложенная методика анализа колебательных спектров с учетом ангармонизма может быть использована в предсказательных расчетах оптических и структурных параметров данного класса соединений и их различных замещенных.

### **Достоверность полученных результатов и выводов**

Достоверность результатов базируется на использовании современных неэмпирических квантовых методов для расчета параметров адиабатического потенциала соединений; непротиворечивости полученных результатов вычислительного эксперимента основным теоретическим положениям физики и химии молекул, а также количественным и качественным соответствием полученных в работе теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными

### **Основные результаты и положения, выносимые на защиту:**

- Методика учета влияния ангармонизма колебаний, позволяющая на основании модельных квантовых расчетов кубических и квартичных силовых постоянных оценить ангармонический сдвиг полос фундаментальных колебаний сложных молекулярных систем.

- Расчетные формулы и алгоритмы теоретической интерпретации спектра фундаментальных колебаний, выявления признаков спектральной идентификации соединений, их изомеров и конформеров-конформеров.
- Квантовые расчеты геометрической структуры и колебательных состояний в рамках метода функционала плотности, которые позволяют в хорошем согласии с экспериментальными данными дать теоретическую интерпретацию частот фундаментальных колебаний исследуемого класса соединений.
- Процедура масштабирования гармонических силовых полей и частот фундаментальных колебаний может быть использована в случае отсутствия внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия между фрагментами соединения. Ее следует рассматривать как эмпирическую схему учета ангармонизма колебаний.
- Методы функционала плотности позволяют получить достоверные численные оценки значений гармонических и ангармонических параметров адиабатического потенциала для пятичленных и шестичленных циклических соединений различных классов.

### **Апробация работы**

Основные результаты по теме диссертации докладывались на следующих конференциях: Международная молодежная научная школа по оптике, лазерной физике и биофизике (Саратов 2005, 2006, 2011 гг), 11-ая Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование»(Москва 2007).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ в изданиях, рекомендованных ВАК.

### **Личный вклад соискателя**

Все основные результаты, на которых базируется диссертация, получены автором. В работах с соавторами соискателю принадлежит участие в выборе направлений исследований, постановке задач, разработке алгоритмов и методов их решения, интерпретации результатов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общего заключения, списка литературы и двух приложений. Она содержит 127 страниц основного текста, включает 29 таблиц и 8 рисунков. Список используемых литературных источников содержит 186 наименований. Общий объем работы с приложениями составляет 161 страницу.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, ее новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследования, обозначены объекты исследования.

**В первой главе** рассмотрены математические модели в колебательной спектроскопии: электронная (1) и колебательная (2) модели многоатомной молекулы, как упрощение квантового уравнения для молекулярной системы в рамках адиабатического приближения.

$$\hat{H}_e - \varepsilon \hat{\Psi}(q) = 0, \quad (1)$$

$$(1/2P_a T^{ab} P_b + K_{ab} q^a q^b + K_{abc} q^a q^b q^c + K_{abcd} q^a q^b q^c q^d + \dots - E) \hat{\chi}_n(q) = 0 \quad (2)$$

где  $q^a$  используемая система колебательных координат,  $T^{ab}$  – контравариантный метрический тензор),  $K_{ab}$ ,  $K_{abc}$ ,  $K_{abcd}$ , – параметры адиабатического потенциала (силовые постоянные)

Решение уравнения (1) позволяет оценить указанные параметры адиабатического потенциала

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{n0} + K_{ab} q^a q^b + K_{abc} q^a q^b q^c + K_{abcd} q^a q^b q^c q^d + \dots \quad (3),$$

что осуществляется в современных компьютерных технологиях в системе декартовых координат атомов.

В этом случае модельное уравнение (2) сводится к уравнению вида

$$2H^{(v)} = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2) + 1/3F_{srt}Q^sQ^rQ^t + 1/12F_{srtu}Q^sQ^rQ^tQ^u \quad (4)$$

где  $v_s$  – частоты гармонических колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ );  $Q^s$  – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов;  $F_{srt}$  и  $F_{srtu}$  – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы).

Решение уравнения (4) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний

$$E^V = v_s(V_s + 1/2) + \chi_{sr}(V_s + 1/2)(V_r + 1/2) \quad (5)$$

Для ангармонических постоянных  $\chi_{sr}$  предлагаются следующие аналитические выражения

$$\chi_{ss} = 1/16F_{ssss} - 5/48(F_{sss})^2/v_s + 1/32(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s + v_r) - 4/v_r) (1 - \delta_{sr})$$

$$\chi_{sr} = 1/16F_{ssrr} - 1/8(F_{ssr})^2(1/(2\nu_s - \nu_r) + 1/(2\nu_s + \nu_r)) (1-\delta_{sr}) + 3/8(F_{srt})^2 (1/(\nu_s + \nu_r + \nu_t) + 1/(\nu_t - \nu_r - \nu_s) + 1/(\nu_s + \nu_t - \nu_r) + 1/(\nu_t + \nu_r - \nu_s)) (1-\delta_{sr}) (1-\delta_{st}) (1-\delta_{rt}) \quad (6),$$

Приведенное математическое описание молекулярной динамики, как часть методики построения структурно-динамических моделей многоатомных молекул явилось основой для создания программного приложения «Vibration-2008» в рамках технологии MSO (процессор Excel)

Во второй главе диссертации предложены алгоритмы, связывающие декартовые и естественные колебательные координаты (параметры кинематической ангармоничности), силовые постоянные в различных системах обобщенных координат (механическая ангармоничность).

Дан обзор результатов вычислительного эксперимента, связанного с оценкой параметров адиабатического потенциала соединений различных классов в рамках метода функционала плотности DFT/b3/LYP.

Проанализировано влияние выбора методов расчета и атомных базисов на расчетные значения частот фундаментальных колебаний, интенсивностей полос в спектрах ИК и КР, на характер поведения ангармонических силовых постоянных и постоянных ангармоничности.

Показано, что смена метода и базиса модельного расчета может привести к смещению расчетных значений фундаментальных частот колебаний на величину  $\sim 120 \text{ см}^{-1}$ , к изменению числа резонирующих состояний.

Даны рекомендации по выбору атомного базиса для предсказательных расчетов сложных молекулярных соединений и предварительной оценке достоверности расчетных значений постоянных ангармоничности.

Показано, что процедура масштабирования фундаментальных частот колебаний хорошо согласуется с результатами оценки ангармонического смещения полос лишь для диапазона ниже  $2300 \text{ см}^{-1}$ . Для высокочастотного диапазона спектра такое согласие может иметь место для соединений, в которых нет внутримолекулярного взаимодействия.

Третья глава связана с построением структурно-динамических моделей и интерпретацией колебательных спектров пятичленных циклических соединений с учетом ангармонизма колебаний.

В первом параграфе рассмотрены следующие соединения данного класса: фуран, тиофен, пиррол, селенофен. Для них на основании неэмпирических квантовых расчетов устранена имеющая неоднозначность в отношении спектра фундаментальных колебаний.

Во втором параграфе на основании модельных расчетов в различных базисах дана полная интерпретация спектра фундаментальных колебаний N-замещенных пятичленных циклических соединений (Рис. 1)

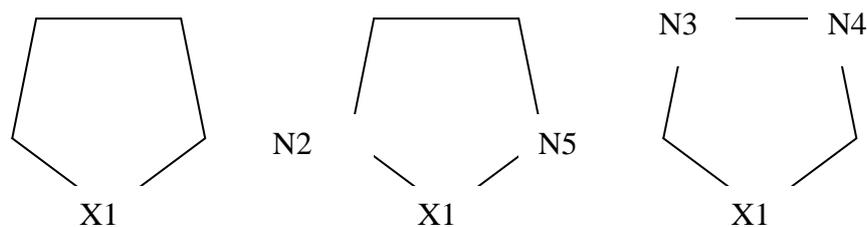


Рис.1. Пятичленные N-циклические соединения (X=O, S, NH,

Показано, неэмпирические квантовые расчеты дают возможность оценить систему гармонических параметров адиабатического потенциала, а процедуру масштабирования следует рассматривать как предсказательную оценку ангармонического смещения частот

В третьем параграфе данной главы предлагается теоретическая интерпретация колебательного спектра метил- и галоидозамещенных фурана и тиофена. Экспериментальные данные по спектрам ИК и КР относятся к отдельным частотным диапазонам. Отсутствуют данные для изотопозамещенных соединений.

Проведенные модельные неэмпирические расчеты спектра фундаментальных колебаний, оценка расчетных значений интенсивностей полос находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными, что дает основание считать предложенную интерпретацию достоверной, а DFT методы рекомендовать для проведения предсказательных расчетов геометрической и электронной структуры замещенных пятичленных циклических соединений.

Четвертый параграф посвящен построению структурно-динамических моделей циклопентана и циклопентена (Рис.2)

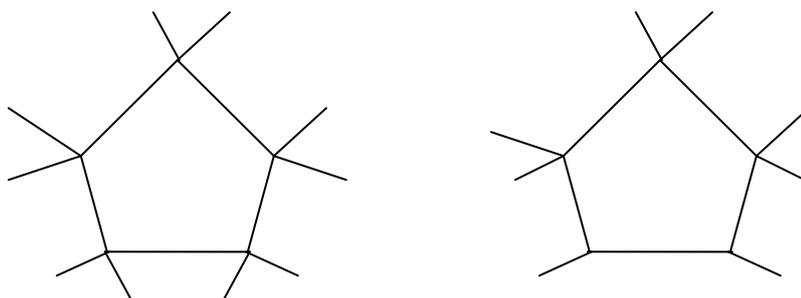


Рис. 2. Строение молекул циклопентана и циклопентена

Дискуссия относительно геометрической структуры циклопентана ( $C_5H_{10}$ ) и циклопентена ( $C_5H_8$ ) продолжается в литературе до настоящего времени: является ли пятичленное кольцо плоским?

Прояснить ситуацию можно на основании модельных неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала соединений, поскольку конформационные свойства отдельных молекулярных фрагментов наглядно проявляются в колебательных спектрах соединений

На основании проведенного вычислительного эксперимента и его сравнения с имеющимися экспериментальными данными в спектрах ИК и КР были сделаны следующие выводы.

1. Неэмпирические квантовые расчеты параметров адиабатического потенциала позволяют интерпретировать колебательные состояния циклопентана и циклопентена только в предположении неплоской конформации углеродного кольца.
2. Для получения хорошего согласия с экспериментом по колебательным состояниям следует производить расчеты в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний.
3. Квантовые расчеты позволяют оценить гармоническое силовое поле исследуемых молекул. Операцию масштабирования следует рассматривать как метод оценки влияния ангармонизма на смещение фундаментальных полос.

Последний, пятый параграф третьей главы посвящен моделированию геометрической структуры и колебательных состояний тиофана ( $\text{SC}_4\text{H}_8$ ).

Имеющая в литературе оценка гармонического силового поля для тиофана была получена из решения обратной задачи, для которой исходное приближение для силового поля было заимствовано из парафинов и метилмеркаптана ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), молекул далеко не родственной электронной структуры. Отсутствуют данные по колебательным спектрам дейтерозамещенных тиофана.

В этих условиях решение обратной колебательной задачи нельзя считать корректным. Поэтому достоверность найденной системы гармонических силовых постоянных следует подтвердить неэмпирическими квантовыми расчетами в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний ввиду наличия большого числа атомов водорода.

В табл.1 сопоставлены результатов модельных расчетов колебательного спектра тиофана с экспериментальными данными низкочастотного диапазона спектра. Валентные и деформационные колебания связей СН хорошо воспроизводятся неэмпирическими квантовыми расчетами в ангармоническом приближении, что имеет место для всех пятичленных циклических соединений. Выбор базиса принципиального значения не имеет.

Табл. 1

**Влияние атомного базиса квантового расчета на интерпретацию колебательных состояний тиофана**

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$	Минимум				Максимум			
		$\nu_h$	$\nu_{\text{anh}}$	ИК	КР	$\nu_h$	$\nu_{\text{anh}}$	ИК	КР
Тип симметрии А									
$Q_{CC}$	1031	1043	1017	0.17	1.57	1053	1031	0.34	4.06
$Q_{CC}$	880	887	869	1.42	4.74	895	877	1.94	5.50
$\beta_{CCN}$	822	834	821	2.47	2.50	842	830	2.68	3.37
$Q_{CS}$	683	675	660	3.56	20.8	682	668	4.10	27.4
$\gamma_{CCS}$	468	475	467	0.13	3.46	476	469	0.19	4.42
$\gamma_{CCC}$	295	288	277	0.01	0.13	291	282	0.02	0.25
Тип симметрии В									
$\gamma_{CCS}$	880	897	875	0.38	0.02	905	889	4.91	1.47
$\beta_{CCN}$	880	896	879	0.71	0.01	904	883	2.61	0.89
$Q_{CS}$	632	667	652	1.46	3.97	676	662	1.70	5.09
$\gamma_{CCC}$	518	519	511	1.08	1.12	522	515	1.75	1.50
$\gamma_{CCS}$	-	115	112	2.17	0.12	121	114	2.41	0.70

**В четвертой главе** представлены результаты теоретической интерпретации колебательных спектров ряда замещенных шестичленных циклических соединений, основанные на результатах неэмпирических квантовых расчетах геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала исследуемых молекул в ангармоническом приближении.

Выбор объектов исследования связан с их принадлежностью как с биологически активным соединениям, так и промышленным экотоксикантам. В периодической литературе для них отсутствует устоявшая интерпретация фундаментальных колебательных состояний, а исследование влияния агрегатного состояния, связанного с межмолекулярным взаимодействием и образованием димеров соединений или их агрегатов с окружающими молекулами, следует считать лишь предварительным. Это связано с методикой применения неэмпирических квантовых методов исследования конформационной структуры и электронного строения к димерам с водородной и Ван-дер-Ваальсовым механизмом связи.

В первом параграфе представлены результаты ангармонического анализа колебательных состояний урацила ( $C_4N_2O_2H_4$ ), его метил- и галоидозамещенных соединений.

Эти соединения, являясь элементарными фрагментами нуклеиновых кислот, представляют существенный интерес для физики и химии биологически активных соединений. Построение структурно-динамических моделей урацила и его замещенных в различных средах являлось предметом многих публикаций, как отечественных, так и зарубежных. При этом подавляющее большинство теоретических исследований связано рамками гармонического приближения теории молекулярных колебаний. Таблица 2

наглядно иллюстрирует необходимость решения задачи о молекулярных колебаниях с учетом ангармонизма.

Модельные расчеты позволили осуществить полную интерпретацию колебательных спектров замещенных урацила в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Тем самым есть основания для использования квантовых методов функционала плотности в предсказательных расчетах структуры и колебательного спектра соединений урацилового ряда.

Таблица 2.

Интерпретация колебаний молекулы урацила\*

Форма колебаний	$\nu_{\text{exp}}$	$\nu_{\Gamma}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Тип симметрии A'					
$q_{(\text{NH})\text{s}}$	3485	3640	3490	91.8	92.3
$q_{(\text{NH})}$	3435	3603	3449	57.5	71.5
$q_{(\text{CO})\text{s}}$	1764	1847	1810	547	10.6
$q_{(\text{CO})\text{as}}$	1741	1810	1784	580	37.1
$Q_{(\text{CC})\text{s}}$	1643	1693	1653	68.9	16.7
$Q_{(\text{CC})\text{as}}$	1472	1512	1463	93.6	9.61
$\beta_{(\text{CXH})}$	1399	1430	1384	8.98	1.07
$Q_{(\text{CN})}$	1389	1413	1373	109	0.75
$\beta_{(\text{CXH})}$	1360	1390	1348	32.7	11.8
$\beta_{(\text{CCH})}$	1228	1238	1206	8.13	14.2
$Q_{(\text{CN})}$	1184	1202	1167	84.5	2.70
$\gamma_{(\text{CNC})}, \gamma_{(\text{NCN})}$	516	519	513	19.1	1.82
$\beta_{(\text{NCO})}$	391	385	385	20.9	1.95
Тип симметрии A''					
$\rho_{\text{CH}}, \rho_{\text{NH}}$	804	813	803	59.8	1.75
$\rho_{\text{CO}}, \chi_{\text{CN}}$	722	752	748	62.8	0.17
$\rho_{\text{NH}}$	662	690	667	81.4	3.29
$\rho_{\text{NH}}$	551	561	560	49.9	1.72
$\chi_{\text{CN}}, \chi_{\text{CC}}$	395	395	392	26.7	2.17

\*  $\nu$  – частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ); ИК и КР – интенсивности спектров инфракрасного поглощения (в ед. (км/моль) и комбинационного рассеяния (в ед.  $\text{\AA}^4/\text{a.е.м.}$ ) соответственно

Второй параграф главы касается колебательных спектров фенилди-хлорарсина и фенилди-хлорфосфина ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ,  $\text{X}=\text{AsCl}_2, \text{PCl}_2$ ). Интерес к таким соединениям диктуется их принадлежностью к высокотоксичным ядам, вызывающим загрязнение окружающей среды.

Построение структурно – динамических моделей фенилди-хлорарсина и фенилди-хлорфосфина в различных средах реально возможно только с привлечением методов квантовой химии.

Литературных данных по колебательным спектрам фенилди-хлорарсина и фенилди-хлорфосфина сравнительно мало. Имеющаяся в периоди-

ческой литературе попытка интерпретации эксперимента по ИК и КР спектрам исследуемых соединений носит ограниченный характер.

Модельные расчеты проведены для четырех предполагаемых конформеров. Первые два имеют плоскую структуру фрагментов  $\text{CAsCl}_2$  и  $\text{CPCl}_2$  и обладают симметрией  $C_{2v}$ , в двух других фрагменты  $\text{CAsCl}_2$  и  $\text{CPCl}_2$  образуют пирамиду и понижают симметрию до  $C_s$ . Квантовые расчеты различными методами указывают на пирамидальную структуру ( $C_s$ ), а плоскостью симметрии является плоскость бензольного кольца.

В табл.3 сопоставлены расчетные и экспериментальные данные для фундаментальных колебаний токсичных фрагментов соединений. Остальные данные хорошо коррелируют с отнесением для монозамещенных бензола, что является дополнительным подтверждением достоверности полученных результатов модельных квантовых расчетов.

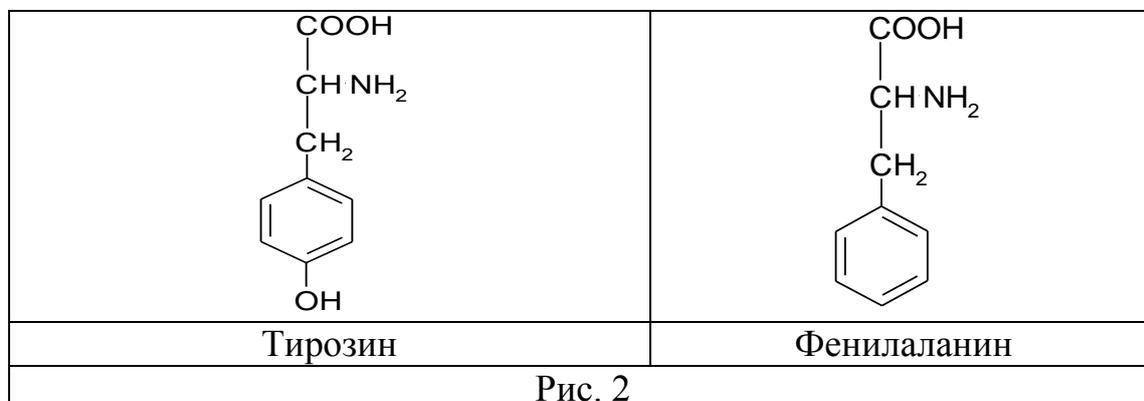
Таблица 3.

Сравнение параметров колебательных спектров фрагментов  $\text{CAsCl}_2$  и  $\text{CPCl}_2$ . фенилдихлорарсина и фенилдихлорфосфина

Тип сим.	Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{выч}}$	IR	КР	Форма колеб	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{выч}}$	IR	КР
A'	Q(As-Cl)	386	390	42.4	23.8	Q(P-Cl)	496	488	57.7	26.3
A''	Q(As-Cl)	357	370	80.0	9.72	Q(P-Cl)	452	444	62.5	8.39
A''	$\beta(\text{CAsCl})$	223	219	0.43	1.06	$\beta(\text{CPCl})$	242	232	0.00	1.03
A'	$\gamma(\text{ClAsCl})$	157	158	1.45	5.57	$\gamma(\text{ClPCl})$	188	178	1.54	5.60
A'	$\beta(\text{CAsCl})$	117	117	4.55	3.03	$\beta(\text{CPCl})$	145	132	3.54	3.24

Результаты построения структурно-динамические модели комплексов сероводорода и аминокислот представлены в третьем параграфе главы.

Интерес к этим соединениям связан с моделированием воздействия такого известного в природе соединения, как сероводород на клеточные мембраны. Для выяснения механизма такого взаимодействия на молекулярном уровне методы колебательной спектроскопии имеют приоритет.



Квантовые расчеты геометрии, параметров адиабатического потенциала и колебательных состояний молекул осуществлено для различных исходных моделей, отличающихся друг от друга положением фенильного кольца и фрагмента ОН в тиразине и взаимным расположением фрагментов в цепочке  $\text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$  относительно фенильного кольца (эффект внутреннего вращения вокруг связей  $\text{C-C}$ ). Сами молекулы (по расположению заместителей в кольце) можно отнести к парадизамещенным (тирозин) и монозамещенным (фенилаланин) бензола. Для этого класса соединений известны диапазоны изменения частот фундаментальных колебаний бензольного остова. Известна и интерпретация фундаментальных колебаний заместителей ( $\text{CH}_2 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$  и  $\text{CO}$ ).

Результаты модельных квантовых расчетов стали дополнительным подтверждением свойства характеристичности колебаний для отдельных молекулярных фрагментов исследуемых соединений. Они дают основание утверждать о достоверности результатов проведенного численного эксперимента. В качестве иллюстрации к сказанному может служить таблица 4.

Таблица 4.

Интерпретация колебаний сероводородного фрагмента

Форма Колеб	$\nu_{\text{exp}}$	Фенилаланин + $\text{H}_2\text{S}$				Тиразин + $\text{H}_2\text{S}$			
		$\nu_{\text{r}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{r}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
$Q_{\text{SH}}$	2625	2705	2594	7,91	124	2706	2594	8,03	125
$Q_{\text{SH}}$	2614	2653	2545	54,1	285	2652	2544	58,2	302
$\gamma_{\text{HSH}}$	1183	1265	1228	1,51	35,9	1266	1229	1,24	35,8

Интерпретация колебательных спектров конформеров бензофенона представлена в четвертом параграфе главы. Бензофенон (дифенилкетон – два бензольных кольца замещают метильные группы в ацетоне  $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ ) принадлежит к группе ароматических кетонов и обладает рядом физических свойств, привлекательным для практических целей. В первую очередь это существенный пьезоэлектрический эффект, способность эффективно передавать энергию возбуждения эффекта.

Модельные расчеты адиабатического потенциала и колебательных спектров осуществлены для четырех конформеров бензофенона. Первые два (плоский и твист-конформеры) имеют симметрию  $\text{C}_{2v}$ . Два остальных получены из плоской модели поворотом одного кольца на углы  $\pi/2$  (Симметрия  $\text{C}_s$ ) и  $\pi/4$  (Симметрия  $\text{C}_1$ ).

Результаты квантового расчета позволили осуществить интерпретацию колебательных спектров конформеров бензофенона. Дублеты частот связаны с наличием двух бензольных фрагментов. Разность частот дублета определяется моделью конформера. Она укладывается в границы диапазона изменения фундаментальных колебаний монозамещенных бензола. Это дает основание считать достоверной предлагаемую интерпретацию коле-

бательного спектра бензофенона в области ниже  $900\text{ см}^{-1}$ . В основном это касается неплоских (типа  $\rho$  и  $\chi$ ) колебаний бензольных фрагментов.

Анализ структурно–динамических моделей арсин- и фосфинзамещенных дифенила являлся предметом пятого параграфа четвертой главы.

Дифениларсин, дифенилдихлорарсин, дифенилфосфин дифенилди-хлорфосфин ( $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{XY}_2$ ;  $\text{X} = \text{As}, \text{P}$ ;  $\text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$ ), принадлежат к высокотоксичным ядам, вызывающим загрязнение окружающей среды. Для идентификации указанных соединений привлечение классических методов колебательной спектроскопии наталкивается на отсутствие полной теоретической интерпретации колебательных спектров. Частичная интерпретация эксперимента по ИК и КР спектрам соединений, приведенная в периодической литературе, касается отдельных спектральных диапазонов.

Для молекулы дифенила возможны четыре геометрические модели: плоская (симметрии  $\text{D}_{2h}$ ); разворот бензольных колец на угол  $\pi/2$  (симметрия  $\text{D}_{2d}$ ); угол между кольцами в интервале  $[0, \pi/2]$  (симметрия  $\text{C}_2$ ); свободное или почти свободное внутреннее вращение.

Согласно квантовым расчетам, описать крутильное колебание бензольных колец относительно связи  $\text{C} - \text{C}$  удастся только для третьей модели дифенила при значении угла  $\theta = \pi/4$ . Взаимное расположение колец существенно влияет лишь на частоты деформационных колебаний углов, образованных связью  $\text{C} - \text{C}$ , соединяющих бензольные кольца, и интенсивности ряда колебаний в диапазоне  $3100\text{--}550\text{ см}^{-1}$ .

Результаты проведенных модельных расчетов позволили дать полную интерпретацию колебательного спектра соединений, сделать выводы о предсказательных возможностях метода функционала плотности при построении структурно-динамических моделей замещенных бензола.

В пятой главе дана интерпретация колебательных спектров и структурно-динамические модели ряда сопряженных полициклических соединений, которые относятся к известным промышленным экотоксикантам, являются спутниками химических и фармацевтических производств, техногенных катастроф, связанных с возгоранием органических материалов.

Как правило, исследование колебательных спектров таких соединений носит ограниченный характер, а поэтому соответствующие публикации в периодической печати представлены лишь отдельными спектральными диапазонами. Устоявшаяся полная теоретическая интерпретация спектров ИК и КР отсутствует, а предлагаемая для отдельных спектральных диапазонов экспериментальная интерпретация колебательных спектров в периодической печати, по мнению самих авторов публикаций, следует считать предварительной.

В первом параграфе главы предложены структурно-динамические модели дибензоциклических гетероциклов: флуорена, дибензофурана, дибензотиофена, карбозола, входящих в состав «тяжелых» нефтепродуктов. Несмотря на большое количество публикаций до сих пор отнесение ряда полос в колебательных спектрах соединений является спорным, поскольку

основано на решении обратных спектральных задач, зависящем от выбора исходного приближения гармонического силового поля.

Проведенные модельные квантовые расчеты параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении позволили устранить имеющиеся разногласия в отнесении спектра фундаментальных колебаний исследуемых дибензоциклических гетероциклов.

Во второй главе диссертации представлен ангармонический анализ колебательных спектров дибензо-*n*-диоксина (DD).

Исключительная опасность диоксиновых экотоксикантов сделала актуальной задачу разработки высокочувствительных методов обнаружения и количественного анализа этих соединений. Спектроскопические методы, обладая большими аналитическими возможностями, могут быть использованы при идентификации соединений, содержащих диоксиновые фрагменты в разных средах.

В периодической литературе теоретическое исследование колебательных спектров DD представлено рядом публикаций, связанных с интерпретацией отдельных спектральных диапазонов. Для этого использовались в рамках гармонического приближения теории колебаний. Полученные расчетные данные доводились до удовлетворительного согласия с экспериментом с помощью масштабирующих множителей. По мнению самих авторов статей, полученные результаты следует считать предварительными и нуждающимися в дополнительном подтверждении.

Таковым можно считать модельные неэмпирические расчеты геометрической структуры и колебательных спектров DD и его различных замещенных. В первую очередь это полихлорзамещенных DD. О них речь идет в третьем параграфе пятой главы.

Сопоставление результатов предсказательных расчетов полихлорзамещенных DD с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам соединений подтвердили достоверность квантовых расчетов силовых полей и надежность методов функционала плотности в предсказательных расчетах электронной и геометрической структуры данного класса соединений.

Квантовый анализ колебательных спектров таутомерных форм пурина представлен в четвертом параграфе главы.

Различные таутомерные производные пурина, как основа целого класса противоопухолевых лекарственных препаратов, играют определяющую роль в мутагенных процессах белковых образований. Исследование структуры пуринов важно для понимания физико-химических свойств родственных с ним биологически значимых аминопроизводных пурина – аденина и гуанина.

Несмотря на значительный интерес исследователей к данному соединению, вопрос о таутомерных формах пурина в различных фазовых состояниях остается неопределенным. Особой ясности не внесли и представ-

ленные в периодической литературе квантовые расчеты, поскольку при выборе атомного базиса не учитывалась специфика соединения.

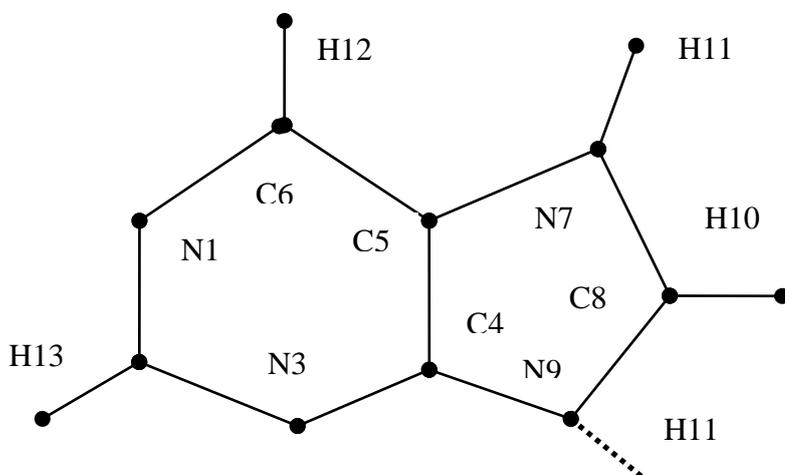


Рис.3. Молекулярная диаграмма пурина

Результаты теоретического анализа колебательных спектров таутомеров и димеров пурина и имеющиеся экспериментальные данные по колебательным спектрам в изолирующей матрице, жидком и твердом фазовых состояниях позволили определиться с отнесением фундаментальных колебаний в различных фазовых состояниях.

Модельные расчеты дали возможность оценить влияние межмолекулярного взаимодействия на характер поведения интенсивностей полос.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Предложена и апробирована методика оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах многоатомных молекул, основанная на результатах моделирования параметров адиабатического потенциала с помощью неэмпирических квантовых методов.

Проведена оценка возможностей программного комплекса GAUSSIAN 03 в предсказательных расчетах геометрической структуры и колебательных спектров пятичленных и шестичленных циклических и сопряженных полициклических соединений.

Разработан алгоритм программы, позволяющей осуществлять теоретическую интерпретацию колебательных спектров многоатомных молекул, оценивать влияние ангармонических резонансов.

Для пятичленных циклических соединений : пиррола, тиюфена, фурана, селенофена, их галоидо- и метилзамещенных дана интерпретация фундаментальных колебательных состояний, основанная на оценке силового поля соединений в рамках неэмпирического метода функционала плотности. Предложены структурно-динамические модели циклопентана и циклопентена, устраняющие неоднозначность в трактовке конформационного строения углеродного кольца.

Предложены структурно-динамические модели ряда шестичленных циклических молекул, являющиеся известными биологически активными соединениями и промышленными экотоксикантами. Дана полная интерпретация фундаментальных колебательных состояний с учетом ангармонизма колебаний и наличия межмолекулярного взаимодействия. К исследуемым объектам относятся урацил, его метил- и галоидозамещенные аналоги, фенил- и дифенил дихлорарсины и дихлорфосфины, тирозин и фенилаланин, бензофенон.

Дана интерпретация колебательных спектров ряда сопряженных полициклических соединений, являющихся спутниками химических и фармацевтических производств, токсичными экотоксикантами, сопровождающих возгорание органических материалов. К ним относятся дибензоциклические гетероциклы: флуорен, дибензофуран, дибензотиофен, карбозол, входящих в состав «тяжелых» нефтепродуктов; дибензо-*n*-диоксин и его полихлорзамещенные аналоги; таутомеры пурина. Для указанных соединений предложены структурно-динамические модели, выявлены признаки их спектральной идентификации.

Есть основание утверждать, что метод функционала плотности DFT/*b3LYP* обладает предсказательными возможностями в интерпретации спектра фундаментальных колебаний, позволяет получить достоверные оценки конформационной структуры и параметров адиабатического потенциала для построения структурно-динамических моделей циклических и полициклических соединений, выявить полосы в колебательных спектрах соединений, по которым следует осуществлять спектральную идентификацию молекулярных фрагментов.

### По теме диссертации опубликованы работы

1. Элькин П.М., Пулин О.В., Пулин В.Ф. Построение структурно-динамических моделей  $\beta$ -хлораинилдихлорарсина и анализ его колебательных спектров. //Журнал прикладной спектроскопии. 2004. Т.71, №4. С.540-542
2. Элькин П.М., Эрман М.А., Пулин О.В. Анализ колебательных спектров метилзамещенных урацила в ангармоническом приближении//Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73, №4. С.431-436
3. Элькин П.М., Эрман М.А., Пулин О.В. Анализ колебательных спектров метилзамещенных урацила в ангармоническом приближении // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73, №4. С.431-436
4. Элькин М.Д., Пулин О.В., Кладиева А.С. Структурно-динамические модели комплексов сероводорода и аминокислот // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2007. № 2 (25). Выпуск 2. С. 182-186.
5. Элькин П.М., Эрман М.А., Пулин О.В. Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний полихлорзамещенных дибензо-п-диоксинов //Журнал прикладной спектроскопии. 2007.Т. 74, №1. С. 21-24
6. Элькин П.М., Пулин О.В., Джалмухамбетова Е.А.. Ангармонический анализ колебательных состояний пятичленных гетероциклических соединений. // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т.74, № 2. С.153-156
7. Элькин П.М., Пулин О.В., Гордеев И.И. Электронная структура и колебательные спектры конформеров бензофенона // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2007. №2(25). Выпуск 2. С.54-59.
8. Элькин П.М., Пулин О.В., Джалмухамбетова Е.А.. Теоретический анализ колебательных спектров таутомерных форм пурина //Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, №1. С. 23-27.
9. Элькин П.М. Эрман Е.А., Пулин О.В. Квантово-химический расчет нормальных колебаний молекул замещенных пятичленных халькоген-гетероциклических соединений с учетом ангармонизма анализ структуры и спектров пятичленных циклических соединений //Журнал прикладной спектроскопии. 2009.Т.76, №2. С.170-175.