

На правах рукописи

Моисейкина Елена Александровна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ
И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦИКЛОГЕКСАНОЛА,
МЕТИЛ- β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА И БЕГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ
МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность 03.01.02 – биофизика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Научный руководитель: Бабков Лев Михайлович
зав. кафедрой теоретической физики
СГУ имени Н.Г. Чернышевского,
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты: Березин Кирилл Валентинович
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры оптики и биофотоники
СГУ имени Н.Г. Чернышевского

Элькин Михаил Давыдович
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики
СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится « 19 » декабря 2013г. в 17:30 в ауд. 34 III корпуса на заседании диссертационного совета Д 212.243.05 в ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной Научной библиотеке СГУ имени В.А. Артисевич.

Автореферат разослан «___» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



В.Л. Дербов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Установление связи «спектр – структура – свойства» в биоорганических соединениях, перспективных с точек зрения фундаментальной науки и их практического использования, является одной из актуальных проблем биофизики.

Определение особенностей строения и физико-химических свойств биомолекулярных систем с использованием методов колебательной спектроскопии предполагает их описание как квантовых объектов. В колебательных спектрах содержится первичная информация об их строении и физико-химических свойствах. Подавляющее большинство биомолекулярных систем состоит из большого числа атомов и имеет сложное строение, и это находит своё отражение в их экспериментальных колебательных спектрах. Извлечь из них в полном объёме необходимую информацию о структуре и свойствах биомолекулярных систем и дать их интерпретацию, не опираясь на результаты молекулярного моделирования, использующего современные квантово-механические методы расчёта энергии, структуры, механических и электрооптических параметров, самих колебательных спектров, практически невозможно. Это определяет актуальность применения молекулярного моделирования в исследованиях биоорганических соединений с целью установления в них связи «спектр – структура – свойства».

Объектами исследований, результаты которых представлены в диссертации, стали биоорганические соединения из класса углеводов (метил- β -D-глюкопиранозид), спиртов (циклогексанол), и карбоновых кислот (бегеновая кислота), интерес к которым в настоящее время возрос со стороны молекулярной биофизики, физики твёрдого тела и оптики.

Метил- β -D-глюкопиранозид - представитель моносахаридов, свойства которых во многом определяются стерическим расположением (конформацией, конфигурацией) отдельных групп атомов, определяющим систему внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Он широко используется для получения лекарственных и косметических препаратов, в качестве лигандов при создании никелевых комплексов в водно-органических средах, в производстве ряда клеевых композиций. В настоящее время извлечение информации о тонких деталях структуры таких биосоединений из наблюдаемых колебательных спектров представляет собой сложную задачу.

Циклогексанолу присущ ярко выраженный полиморфизм, экспериментально установлено, что при определённых условиях он образует стеклофазу, обладает конформационной мобильностью, его структура в значительной степени определена водородной связью. Он – удобный объект для изучения межмолекулярных взаимодействий, фазовых переходов и структуры полиморфных модификаций методами молекулярного моделирования.

Бегеновая кислота – мало изученный объект в гомологическом ряду *n*-карбоновых кислот, которые, как известно, обладают полиморфизмом, существуют в различных кристаллических модификациях, стабильных только при определенных условиях, к которым относятся чистота образца, способ его кристаллизации и температура, в конденсированном состоянии их молекулы с помощью Н-связей объединены в циклические димеры.

Цель и основные задачи работы

Цель проведенных исследований такова:

- установить связь “спектр - структура – свойства” в биоорганических соединениях: циклогексанола, метил-β-D-глюкопиранозида, бегеновой кислоты;
- дать теорию их строения и колебательных спектров;
- полностью интерпретировать их ИК спектры на основе результатов молекулярного моделирования в тесной связи с особенностями структуры и физико-химическими свойствами.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих задач:

- квантово-механические расчеты энергий, геометрии, механических и электрооптических параметров молекул циклогексанола, метил-β-D-глюкопиранозида, бегеновой кислоты, расчеты в гармоническом приближении их колебательных спектров и предварительная интерпретация измеренных ИК спектров на основе полученных результатов;
- учёт влияния конформационных изменений на структуру и колебательные спектры исследуемых биомолекулярных систем (циклогексанол, бегеновая кислота) и уточнение интерпретации их ИК спектров;
- учет влияния водородной связи на структуру и колебательные спектры исследуемых биомолекулярных систем и уточнение интерпретации измеренных ИК спектров на основе полученных результатов расчета;
- учет механического ангармонизма в расчётах силовых постоянных и колебательных спектров конформеров циклогексанола, определение составных тонов и обертонов и полная интерпретация его измеренных ИК спектров.

Научная новизна работы

Проведённые исследования носили комплексный характер: использованы экспериментальные (ИКС и СКР) и теоретические методы колебательной спектроскопии, методы квантовой химии, в частности, метод теории функционала плотности (ТФП) с функционалом B3LYP в базисах 6-31G(d) и 6-31G(d,p). Метод ТФП в приложении к биосоединениям использован впервые.

Теоретически обоснована структура циклогексанола и ее особенности: образование конформеров, полиморфизм, влияние водородной связи.

Предложена структура метил-β-D-глюкопиранозида с учетом влияния на нее водородной связи.

Теоретически обоснована конформационная мобильность в бегеновой кислоте и установлено преобладающее влияние полиморфизма на ее ИК спектры.

Установлено проявление особенностей структуры исследованных биосоединений в их колебательных спектрах и дана их полная интерпретация.

Продемонстрированы возможности метода ТФП в применении к сложным биомолекулярным системам.

Практическая значимость результатов

Полученные результаты и выводы относительно основных физико-химических свойств исследованных биомолекулярных систем, особенностей их структуры и межмолекулярных взаимодействий, проявляющихся в колебательных спектрах, и апробированные при этом подходы к решению задач могут быть использованы в аналогичных исследованиях родственных биомолекулярных систем, проводимых, в частности, в Саратовском госуниверситете, в институтах физики НАН Украины, Киев, и Беларуси, Минск, в институте низких температур и структурных исследований АН Польши, Вроцлав.

Результаты проведенных исследований доказывают целесообразность использования метода ТФП, реализованного в программном комплексе GAUSSIAN-03, в решении проблемы установления связи “спектр - структура – свойства” для биомолекулярных систем.

Являясь иллюстрацией возможностей современных методов квантовой химии в применении к исследованию структуры, спектров и свойств биомолекулярных систем, результаты диссертации могут использоваться в общих и специальных курсах по квантовой теории молекул, молекулярной биофизике, физике конденсированного состояния и др. для студентов физических, биофизических и физико-химических специальностей и направлений университетов (СГУ, МГУ, С-ПГУ, Астраханский ГУ, Волгоградский ГУ и др.).

Достоверность результатов диссертации

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к проведению исследований, сочетающим эксперимент и теорию, использованием физически корректных моделей, обоснованных методов и приближений, согласием теоретических и экспериментальных данных по колебательным спектрам. Достоверность полученных результатов также подтверждена отсутствием противоречий между ними и результатами, опубликованными другими авторами.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

1. Структурно-динамические модели биомолекул, их конформеров и Н-комплексов различного строения в гармоническом и ангармоническом (циклогекснол) приближениях.
2. Интерпретация измеренных спектров ИК поглощения метил-β-D-глюкопиранозида (при комнатной температуре), бегеновой кислоты (в широком диапазоне температур), циклогексанола (в различных фазовых состояниях).
3. Основным видом межмолекулярного взаимодействия в исследованных биосоединениях является Н-связь средней силы (~ 1 – 8 ккал/моль), формирующая структуры метил-β-D-глюкопиранозида, бегеновой кислоты и полиморфных модификаций циклогексанола. В метил-β-D-глюкопиранозиде возможно образование внутримолекулярной Н-связи.
4. Обоснованный теоретически полиморфизм циклогекснола проявляется в образовании кристаллической фазы II, в которой реализуются циклические тетрамеры, кристаллических фаз III, III', образованных бесконечными цепочками, состоящими из тетрамеров и тримеров соответственно, в стеклофазе могут содержаться зародыши всех перечисленных полиморфов.
5. Температурные изменения ИК спектров бегеновой кислоты определены конформационной подвижностью её димеров, и установлено преобладающее влияние упаковочного полиморфизма на ее ИК спектры.
6. Метод ТФП с использованием функционала V3LYP применим к исследованию структуры, спектров и свойств биомолекулярных систем.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих Российских и международных научных мероприятиях:

- 6-ая Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование», 2009, Москва, Россия;
- XIX International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (IS-SSMC), 2009, Beregove, Crimea, Ukraine;
- XVIIIth International Conference "Horizons in Hydrogen Bond Research", 2009, Paris, France;
- XXIV Съезд по спектроскопии. Молодежная школа по оптике и спектроскопии, 2010, Москва, Троицк, Россия;
- XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, 2010, Петрозаводск, Россия;
- 7-ая Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование», 2011, Москва, Россия;
- XIth International Conference on Molecular Spectroscopy, 2011, Wroclaw-Kundova Zdroj, Poland;

- XX International School-Seminar of Galina Puchkovska "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (ISSSMC), 2011, Beregove, Crimea, Ukraine;
- Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов "Современные проблемы физики", 2012, Минск, Беларусь;
- XVI Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, 2012, Иваново, Россия;
- The 3-rd International Symposium "Molecular Photonics" dedicated to academician A.N. Terenin, 2012, Repino, St. Petersburg, Russia.
- XXI International School-Seminar of Galina Puchkovska "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (ISSSMC), 2013, Beregove, Crimea, Ukraine;
- XV Семинар по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, 2013, Москва, Россия;
- XIII, 2009, XIV, 2010, XV, 2011, XVI, 2012, XVI, 2013 Международные школы для студентов и молодых учёных по оптике, лазерной физике и биофизике (Saratov Fall Meeting).

Публикации

Содержание и основные результаты диссертации отражены в 32 научных публикациях: 8 статьях, 5 из которых опубликованы в периодических изданиях, входящих в список ВАК, и 24 тезисах научных мероприятий различного уровня.

Личный вклад соискателя

Проведенные исследования носили комплексный характер. ИК спектр метил-β-D-глюкопиранозида измерен д.ф.-м.н. М.В. Королевич из Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск. Колебательные спектры циклогексанола в различных фазовых состояниях и при разных температурах измерены д.ф.-м.н. Н.А. Давыдовой, а ИК спектры бегеновой кислоты – проф. Пучковской Г.А. и сотрудниками из Института физики НАН Украины, Киев, на оборудовании Института низких температур и структурных исследований АН Польши, Вроцлав.

Теоретическая часть исследований проводилась в Саратовском государственном университете им. Н.Г.Чернышевского. Личный вклад соискателя состоит в участии в постановке задач, в проведении моделирования исследуемых биомолекулярных систем, анализе и обработке полученных результатов с последующим их использованием для интерпретации измеренных спектров, установления связи “спектр - структура – свойства” для исследуемых биосоединений.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 140 наименований. Общий объём диссертации составляет 162 страницы текста, включающего 24 таблицы и 35 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе указаны основные физико-химические свойства (конформационная мобильность, полиморфизм) исследуемых биосоединений, которые в значительной степени определяются водородной связью. Эти свойства могут быть описаны на основании анализа измеренных колебательных спектров биосоединений и результатов моделирования их структуры и спектров. Кратко обсуждены экспериментальные и теоретические методы исследования структуры и свойств биосоединений. Более подробно описаны базисные наборы и методы теории функционала плотности (ТФП) и теоретической колебательной спектроскопии. Результатом рассмотрения стал выбор метода ТФП, функционала V3LYP и базисов 6-31G (d), 6-31G (d,p) [1,2] для молекулярного моделирования.

Во второй главе обсуждены особенности структуры, полиморфизм и колебательные спектры циклогексанола по данным эксперимента и молекулярного моделирования.

Методами нейтронографии и рентгеноструктурного анализа установлено существование нескольких полиморфных модификаций циклогексанола [3], структуры которых в значительной степени определяются водородной связью и конформационным составом молекул. Существует четыре конформера молекулы циклогексанола [3], различающихся ориентацией гидроксильной группы.

Измеренные ИК спектры полиморфных модификаций, на формирование которых существенно влияет водородная связь, и конформационный состав образца, отличаются друг от друга.

Для теоретического обоснования экспериментальных данных по структуре циклогексанола, ее особенностей и проявления их в колебательных спектрах, полной интерпретации его ИК спектров с учетом этих особенностей и свойств проведено молекулярное моделирование структуры и спектров конформеров его молекулы и их комплексов с водородной связью в гармоническом приближении, учет механического ангармонизма.

В рамках модели изолированной молекулы установлено строение ее конформеров (рис.1), дана интерпретация ИК спектров конформеров по коэффициентам форм нормальных колебаний и их интенсивностям, определены спек-

трально-структурные признаки (частоты), позволяющие различать конформеры различного строения (рис.2).

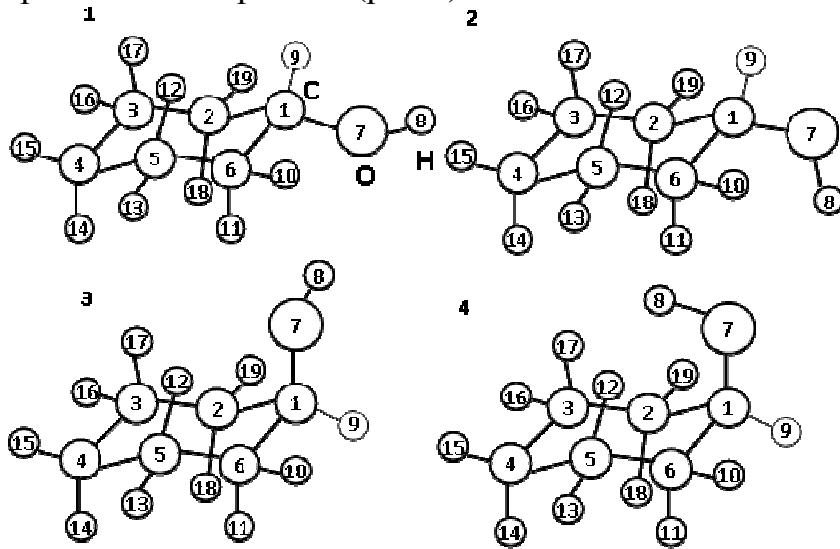


Рис. 1. Структура конформеров циклогексанола

Деформационные колебания циклогексанового кольца ν_9 , ν_{16} , ν_{14} , ν_{15} позволяют установить аксиальное или экваториальное положение гидроксильной группы относительно углеродного кольца молекулы, колебания $\nu_{17} - \nu_{19}$, ν_{34} - геометрическое положение атома водорода гидроксильной группы в характерном двугранном угле $\text{H}_8\text{-O}_7\text{-C}_1\text{-H}_9$ (рис.2).

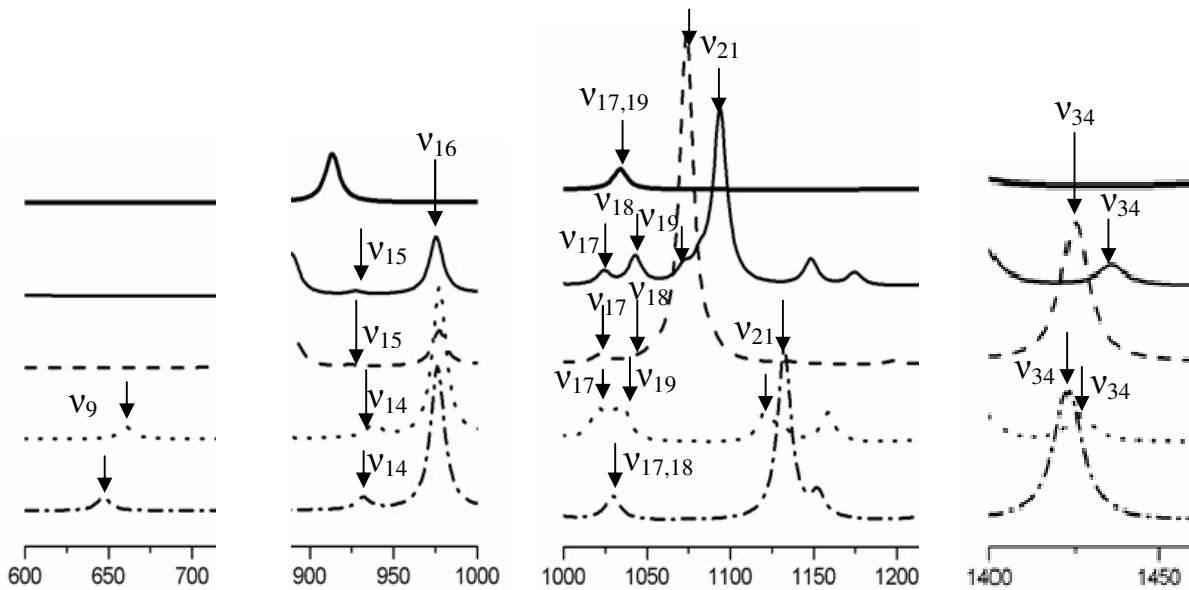


Рис.2. Теоретические спектры молекулы циклогексана и конформеров (1 - 4) циклогексанола.

На основе анализа экспериментальных спектров циклогексанола и теоретических спектров его конформеров, сделано заключение о реализации в кристаллических фазах II, III конформеров 1, 2. В фазе II преобладает конформер 1. Пластическая фаза представляет собой смесь конформеров различного строения.

Анализ высокочастотной области валентных колебаний связей O-H ИК спектров конформеров указал на ограниченность модели изолированного кон-

формера, поэтому в диссертации проведено моделирование комплексов циклогексанола с водородной связью в гармоническом приближении. Н-комплексы составлены из конформеров 1, 2 и представляют собой тример и тетрамеры различного строения (рис.3). На основании моделирования установлено их строение и оптимизированы их геометрии. Установлено, что комплексообразование не изменяет конформацию циклогексанового кольца, в то время как геометрия фрагментов вблизи водородных мостиков изменяется.

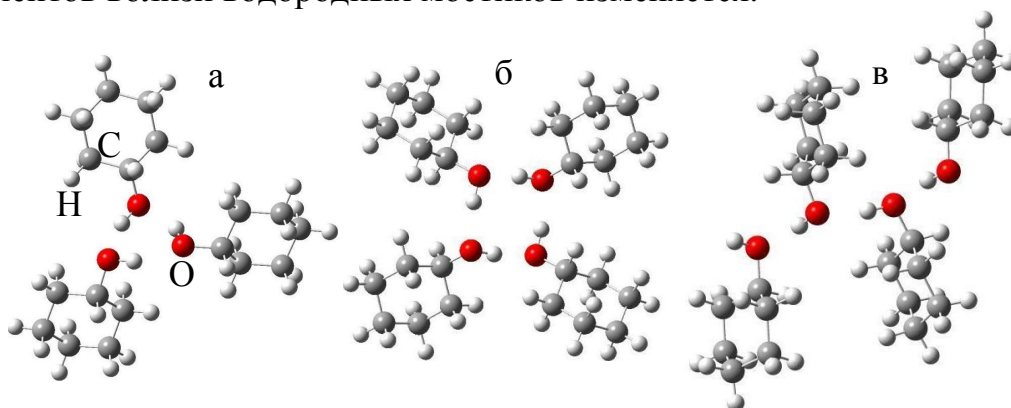


Рис.3. Структура Н-комплексов циклогексанола: тримера (а), тетрамера 1 (б), тетрамера 2 (в)

Выход за рамки изолированной молекулы и учет водородных связей улучшил согласие рассчитанных и измеренных спектров.

Анализ экспериментальных и теоретических спектров позволил сделать вывод о соответствии спектра тетрамера 1 спектру кристаллической фазы II, а спектра тетрамера 2 – спектру кристаллической фазы III (рис.4). Пластическая фаза может представлять собой смесь Н-комплексов различного строения, составленных из различных конформеров.

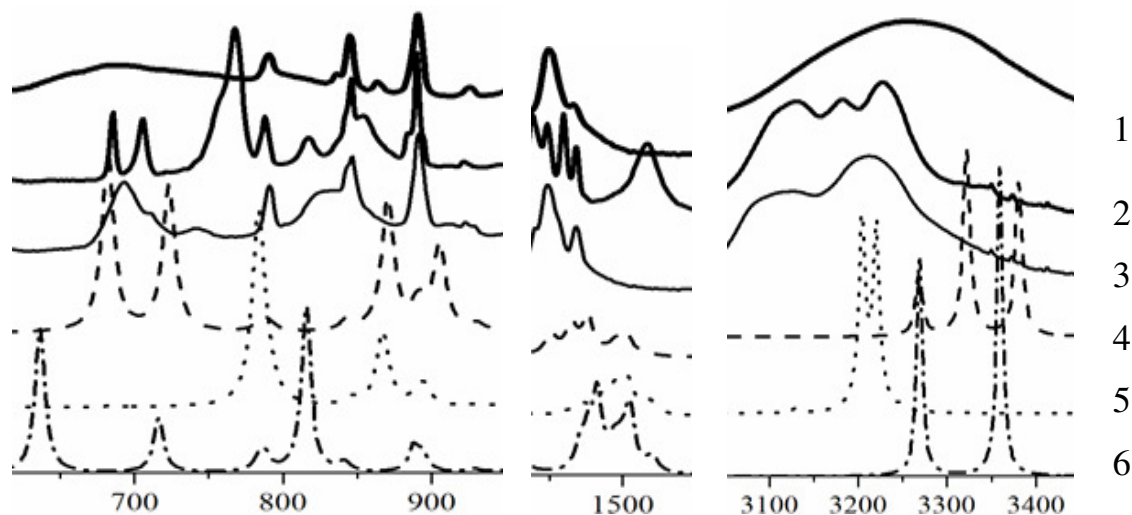


Рис. 4. ИК спектры циклогексанола: экспериментальные: 1 – пластическая фаза; 2 – фаза II; 3 – фаза III; теоретические: 4 – тример; 5 – тетрамер 1; 6 – тетрамер 2.

Моделирование в рамках гармонического приближения не позволило теоретически обосновать наличие в ИК спектре целого ряда полос, в частности характерного для кристаллической фазы II широкого интенсивного пика с максимумом 1517 см^{-1} . Это удалось сделать при учете механического ангармонизма.

Полоса с максимумом 1517 см^{-1} характеризуется высокой плотностью колебательных состояний: здесь проявляются обертоны деформационного колебания 783 см^{-1} Н-комплекса и составные частоты циклогексанового кольца.

Конечным результатом моделирования стала полная интерпретация измеренных спектров разных кристаллических модификаций в тесной связи со структурой и свойствами циклогексанола.

В третьей главе обсуждены структуры, водородная связь и ИК спектры метил- β -D-глюкопиранозида по данным эксперимента и молекулярного моделирования.

С целью определения влияния оксиметильного замещения на ИК спектр метил- β -D-глюкопиранозида, получения данных о возможной структуре образца и выяснения влияния водородной связи на ИК спектр проведено моделирование изолированной молекулы и Н-комплексов метил- β -D-глюкопиранозида.

В рамках модели изолированной молекулы установлено строение молекулы метил- β -D-глюкопиранозида и вычислены геометрические параметры, дана интерпретация ИК спектров конформеров по коэффициентам форм нормальных колебаний и их интенсивностям.

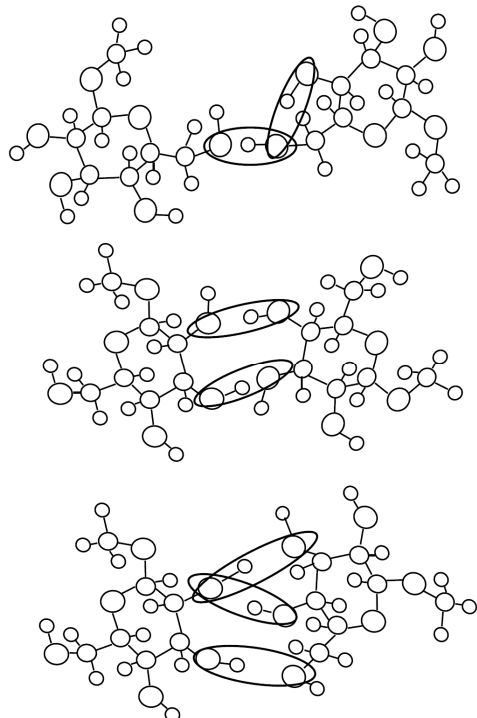


Рис. 5. Строение Н-комплексов молекул метил- β -D-глюкопиранозида

Большинство рассчитанных частот и интенсивностей находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными.

Центр тяжести полосы измеренного спектра соответствует 3310 см^{-1} и сдвинут в низкочастотную область относительно интервала $3552 - 3537\text{ см}^{-1}$, в котором проявляются валентные колебания связей О-Н изолированной молекулы. Это – следствие проявления водородной связи, которая не учтена в рамках изолированной модели.

Построены структурно-динамические модели трех простейших наиболее вероятных Н-комплексов: димеров, ассоциированных различными способами (рис.5). При объединении двух молекул в димер частоты изолированной молекулы расщепляются, появляются новые частоты, относящиеся к колебаниям водородного мостика О-Н.....О.

Спектр существенно усложняется, в целом становясь ближе к экспериментальному. Интенсивности валентных колебаний связей О – Н (рис. 6), протон которых обобществляется при комплексообразовании, сильно возрастают, а частоты сдвигаются в длинноволновую сторону.

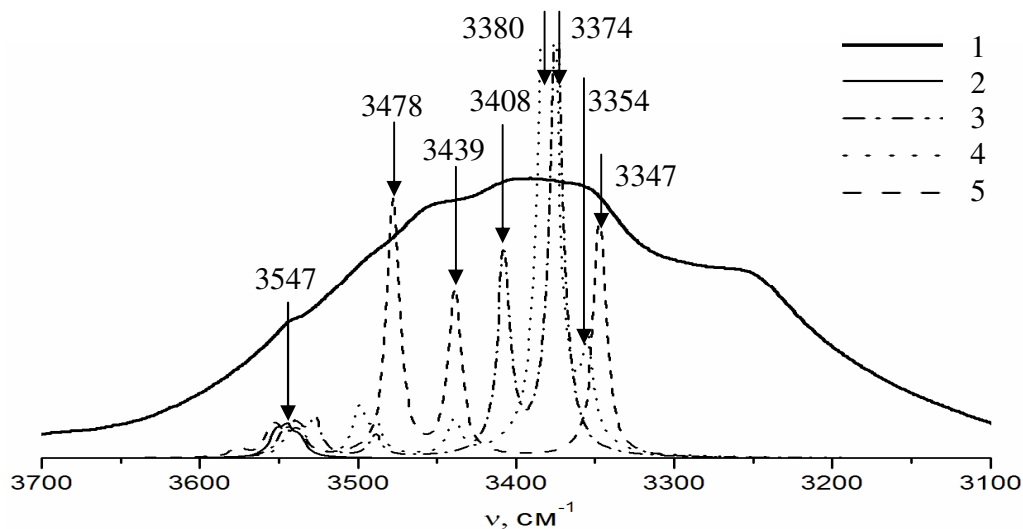


Рис.6. ИК спектры метил-β-D-глюкопиранозида: эксперимент (1), теория (2 - молекула, 3 - Н-комплекс I, 4 - Н-комплекс II, 5- Н-комплекс III)

Учет образования водородных связей в его простейшем варианте позволил улучшить результаты расчета ИК спектров и уточнить интерпретацию измеренного ИК спектра в областях проявления валентных колебаний связей О–Н и С–Н и некоторых аналитически важных полос. Измеренный ИК спектр является суперпозицией спектров Н-комплексов, различного строения.

В четвертой главе обсуждены структура, полиморфизм и конформационная подвижность бегеновой кислоты по данным эксперимента и молекулярного моделирования.

Сдвиг полос измеренных в интервале температур 11 – 350К ИК спектров и появление новых, трансформация их формы и перераспределение интенсивности могут быть объяснены полиморфными превращениями и конформационной подвижностью молекул [4].

В рамках модели изолированной молекулы получена структура бегеновой кислоты и рассчитан ее ИК спектр, который неудовлетворительно воспроизводит измеренный. Стало очевидным, что для уточнения интерпретации измеренных при разных температурах спектров и обоснования их изменений необходимо провести моделирование Н-комплексов. Н-комплексы представляет собой циклические димеры. Рабочая гипотеза заключается в том, что при изменении температуры изменяется конформация димера (рис.7): углы поворота вокруг связи $C_{\alpha} - C$ и следующей за ней связи $C - C$ могут изменяться на незначительную величину в пределах $3 - 7^{\circ}$ [4].

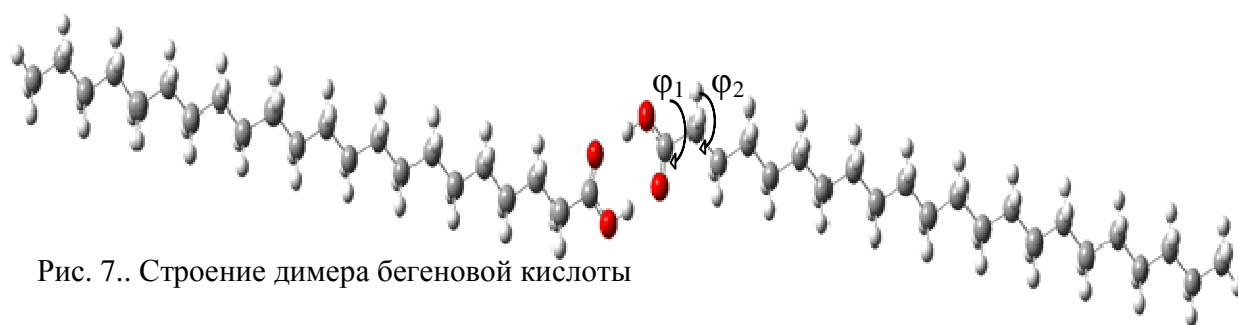


Рис. 7.. Строение димера бегеновой кислоты

Учет водородной связи обеспечил удовлетворительное согласие измеренных и рассчитанных ИК спектров. Моделирование конформеров димеров бегеновой кислоты позволило объяснить температурные изменения ИК спектров. Эти изменения наиболее наглядно проявляются в области $500-750\text{ см}^{-1}$ (рис. 8), соответствующей деформационным колебаниям димерного кольца и прилегающих к нему фрагментов алкильного радикала (АР).

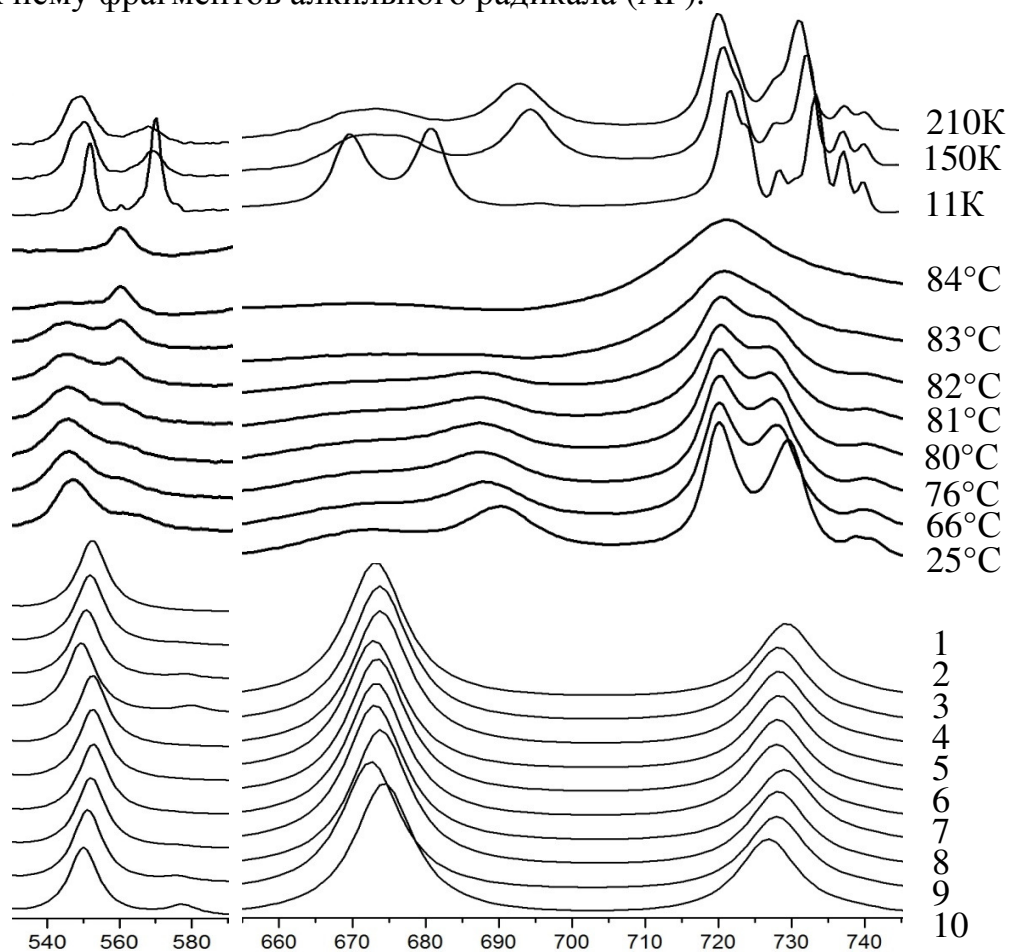


Рис. 8. Экспериментальные спектры бегеновой кислоты и теоретические спектры конформеров (1-10)

Более значительные температурные изменения в области колебаний $900 - 1000 \text{ см}^{-1}$ и в области колебаний карбонильной группы $1660 - 1760 \text{ см}^{-1}$ (рис. 9) не удалось объяснить в рамках рабочей гипотезы.

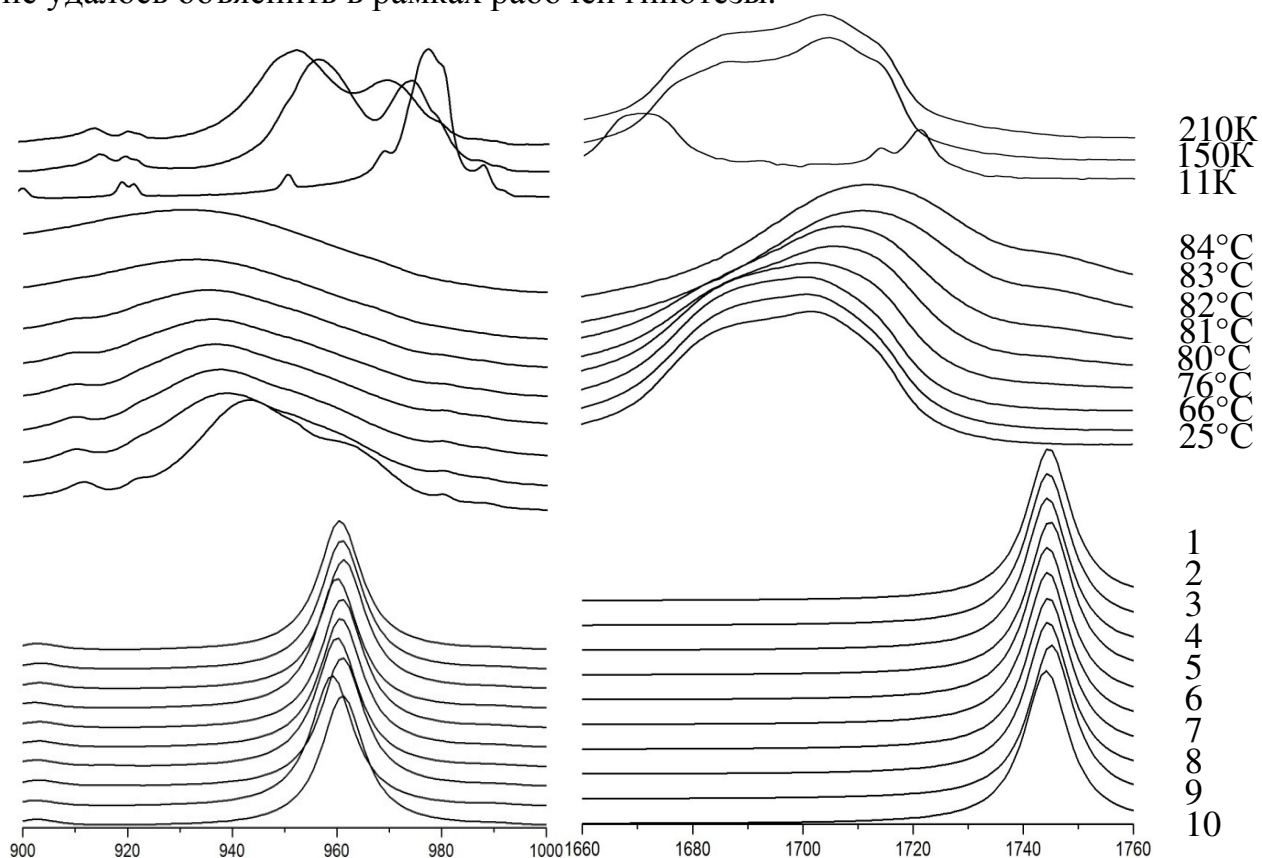


Рис. 9. Экспериментальные спектры бегеновой кислоты и теоретические спектры конформеров (1-10)

С большой степенью вероятности эти изменения могут быть определены упаковочным полиморфизмом. Для n -карбоновых кислот четного ряда установлено существование кристаллических форм А, В, С и низкотемпературной фазы Е [4].

Опираясь на данные для гомологического ряда карбоновых кислот можно утверждать, что существует несколько спектрально различимы полиморфных модификаций бегеновой кислоты, в том числе предположить образование низкотемпературной Е модификации. Эти кристаллические модификации реализуются в разных температурных интервалах и зависят от способа получения и чистоты образца.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы:

1. Теоретически обоснована способность циклогексанола существовать в виде 4 конформеров с различной ориентацией гидроксильной группы. Кристаллические фазы II, III образованы конформерами 1, 2. В фазе II преобладает конформер 1. Пластическая фаза представляет собой смесь конформеров

различного строения. В кристаллических фазах II, III реализуются водородные комплексы: тетрамеры 1, 2 соответственно. Пластическая фаза является смесью доменов, состоящих из Н-комплексов различного строения, составленных из различных конформеров. Учет механического ангармонизма в циклогексаноле улучшил согласие теоретических и экспериментальных частот в области средних и высоких частот ИК спектра, а так же позволил установить составные частоты и обертоны, уточнил интерпретацию измеренных спектров, сделав её более полной. Влияние водородной связи на спектр намного сильнее механического ангармонизма в областях, которые соответствуют колебаниям структурных элементов ядра Н-комплекса.

2. Определены спектральные признаки оксиметильного замещения метил- β -D-глюкопиранозида. Комплексообразование не сказывается на конформации пиранозного кольца, но изменяет геометрию ядра Н-комплекса. Учет водородных связей в его простейшем варианте улучшил согласие рассчитанного и измеренного ИК спектров и позволил уточнить его интерпретацию, в частности в областях валентных колебаний связей O – H ($3100 - 3700 \text{ см}^{-1}$) и C – H ($2750 - 3050 \text{ см}^{-1}$) и некоторых аналитически важных полос из других областей. Измеренный ИК спектр является суперпозицией спектров Н-комплексов, различного строения, полосы которых перекрываются, что объясняет диффузный характер измеренного ИК спектра.

3. При полиморфных превращениях в бегеновой кислоте возможны изменения ориентации димерного кольца относительно AP и ориентации фрагмента, содержащего карбоксильную группу и ближайшую к ней метильную группу относительно оставшейся части AP. Установлено строение и вычислены геометрические параметры конформеров димеров, различающихся углами поворота в диапазоне $3-7^\circ$ относительно ближайших к карбоксильной группе C – C связей. Изменения в ИК спектрах, измеренных в диапазоне температур 11 – 350 K, объясняются конформационной подвижностью молекул и полиморфными переходами. По всей вероятности, бегеновая кислота может образовывать 3-4 полиморфные модификации: A, B, C и низкотемпературную E. Указанные полиморфные модификации отличаются друг от друга упаковкой, при этом существенно возрастает влияние межмолекулярного взаимодействия.

4. Использование метода ТФП с функционалом V3LYP в приложении к сложным биомолекулярным системам можно считать оправданным, что позволяет утверждать, что этот метод достаточно перспективен в исследованиях, аналогичных проведенным в данной работе.

Список использованной литературы:

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. – 302 p.
2. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с програм-

- мами Gaussian и GaussView.– М: Салон-Пресс, 2011. – 224с.
- Ibberson R. M., Parsons S., Allan D.R., Bell T. Polymorphism in cyclohexanol // Acta Cryst.–2008.– В.64, р. 573–582
 - Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородной связью. – Киев: Наукова Думка, 1989. – 160 с.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

- Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А.. Расчет структуры и ИК спектра молекулы метил-β-D-глюкопиранозида методом функционала плотности // Журнал прикл. спектроскопии.–2010.– Т. 77, №2, с.179–187
- Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. Расчет структуры и ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозида методом функционала плотности с учетом водородной связи // Журнал прикл. спектроскопии.–2011.– Т. 78, №2, с.223 –228
- Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А.. Водородная связь, ИК спектры и строение метил-β-D-глюкопиранозида // Журнал структурной химии.–2012.– Т.53, №1, с. 28–35
- Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Моисейкина Е.А. ИК спектры циклогексанола и структурно-динамическая модель молекулы // Известия Саратовского Университета. Новая серия. Серия Физика. – 2012.– Т. 12, вып.1., с. 54–62
- Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Моисейкина Е.А.. Водородная связь и её влияние на структуру и колебательные спектры циклогексанола // Известия Саратовского Университета. Новая серия. Серия Физика.–2013.– Т. 13, вып.1, с. 13–26

Публикации в других изданиях

- Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Моисейкина Е.А.. Проявление водородной связи и полиморфизма циклогексанола в колебательных спектрах. // Сб. науч. тр. «Современные проблемы физики», Минск.– 2012.– с. 49–56
- Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А.. ИК спектр метил-β-D-глюкопиранозид и его интерпретация на основе построения структурно-динамической модели молекулы // Известия Саратовского Университета. Серия Физика.– 2009.– Т.9, вып.2., с. 13–19
- Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. Расчет структуры и ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозида методом функционала плотности с

- учетом водородной связи. Сб. науч. тр. «Современные проблемы физики», Минск. – 2012.– с. 42–48
4. Babkov L., Bezrodna T., Gnatyuk I., Moisejkina E., Puchkovska G., Uspensky K. Peculiarities of H-complexes formations in behenic acid: FTIR-spectra and structural-dynamical models. XVIIIth International Conference "Horizons in Hydrogen Bond Research", 13-18 September 2009, Paris, France. Book of abstr. P.134.
 5. Бабков Л.М., Безродная Т. В., Гнатюк И.И., Моисейкина Е.А., Пучковская Г.А. Исследование проявлений водородной связи и конформационной подвижности в ИК спектрах бегеновой кислоты методами теории функционала плотности. XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. 14-18 июня 2010 года, Петрозаводск. Тезисы докладов. С. 119.
 6. Babkov L. M., Baran J., Davydova N.A., Moisejkina E.A. Vibrational Spectra of Cyclohexanol and Influence on Them of Polymorphism and Formation of Hydrogen Complexes. XIth International Conference on Molecular Spectroscopy. Programme, Abstracts, List of participants. Wroclaw-Kundova Zdroj. 17-21.09. 2011. P.78.
 7. Babkov L., Korolevich M., Moisejkina E. IR Spectrum of The Methyl- β -D-glucopyranoside Molecule and It's Complexes with Tacking into Account the Hydrogen Bonds Formation. XIth International Conference on Molecular Spectroscopy. Programme, Abstracts, List of participants. Wroclaw-Kundova Zdroj. 17-21.09. 2011. P.79.
 8. Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Моисейкина Е.А. Водородная связь и полиморфизм циклогексанола и их проявление в колебательных спектрах. XVI Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. 18-22 июня 2012 года. Иваново. Тезисы докладов. С. 109.
 9. Babkov L. M., Davydova N.A., Moisejkina E.A. Calculation of structure and vibrational spectra of cyclohexanol. International Conference PROBLEMS OF THEORETICAL PHYSICS, dedicated to the 100th anniversary of Alexander Davydov. October 8-11, 2012. Program & Proceedings. Kyiv 2012.P. 67
 10. L. Babkov, T. Bezrodna, I. Gnatyuk, E. Moisejkina, G. Puchkovska, K. Uspenskiy. IR spectroscopy and quantum mechanical methods for investigation of conformational mobility of behenic acid molecule. XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". Book of Abstracts. Sept. 22-29, 2013. Beregove, Crimea, Ukraine. P.294.
 11. L. M. Babkov, N.A. Davydova, E.A. Moisejkina. Cyclohexanol structure and IR spectrum modeling using density functional method in the anharmonic approximation. XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". Book of Abstracts. Sept. 22-29, 2013. Beregove, Crimea, Ukraine. P.300.