

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра оптики и биофотоники

**Пространственное строение, спектральные свойства и
термодинамические характеристики ряда комплексных соединений.
Исследование методом теории функционала плотности.**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 253 группы
направления (специальности) 03.04.02 Физика
код и наименование направления (специальности)
физический факультет
наименование факультета, института, колледжа
Козлова Олега Вадимовича
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

профессор, д.ф.-м.н., профессор	_____	К.В. Березин
должность, уч. степень, уч. звание	подпись, дата	инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

зав. кафедрой, д.ф.-м.н., профессор	_____	В.В. Тучин
должность, уч. степень, уч. звание	подпись, дата	инициалы, фамилия

Саратов 2016 год

Введение

Актуальность темы

Учет межмолекулярного взаимодействия при теоретическом рассмотрении колебательных ИК и КР спектров позволяет более точно интерпретировать эти спектры и дает информацию о пространственном строении межмолекулярных комплексов и термодинамике их образования.

Например, частотные сдвиги кольцевых мод могут служить в качестве тонкого инструмента для исследования структуры и энергетики комплексов с водородной связью производных пуриновых оснований (аденин, гуанин) с белками. Как пример таких взаимодействий мы рассмотрели комплексы пиридин...H₂O, пиридин...(H₂O)₂ и димеры пиридина.

Во многих областях химии и биологии большое значение имеет взаимодействие между π -ароматическими молекулами из-за его важной роли в стабилизации трехмерных структур биологических систем. Для понимания механизма этого взаимодействия, мы рассмотрели здесь димер бензола, потому что, связь в нем объясняется только ван-дер-Ваальсовыми силами.

Рассмотрение молекулярных комплексов с атомами инертных газов играет важную роль, в частности, при детальной интерпретации тонкоструктурных колебательных спектров молекул, зарегистрированных при низкой температуре в условиях матричной изоляции.

При изучении комплексных соединений часто возникает задача одновременного учета нескольких различных видов межмолекулярных взаимодействий, например, водородных связей и ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, что лежит за рамками возможностей таких функционалов как B3LYP. Для расчета структурных параметров и термодинамических характеристик комплементарных пар оснований ДНК и РНК аденин-тимин (А-Т), аденин-урацил (А-У) и гуанин-цитозин (Г-Ц)нами были выбраны четыре различных функционала: популярный гибридный функционал B3LYP и три менее распространенных функционала M062X, WB97XD, B97D.

Представляет интерес сравнить результаты, полученные в рамках метода DFT/B3LYP, который успешно применялся для описания комплексов с водородными связями с результатами, полученными в рамках именно этих трех функционалов.

Цель и основные задачи работы

Целью данной работы являлось следующее.

1. Теоретическое исследование пространственного строения, теплоты образования и спектральных характеристик комплексов пиридин...H₂O, пиридин...(H₂O)₂ и димеров пиридина на основе квантово-механических расчетов геометрических параметров, силовых полей и интенсивностей полос в ИК спектре методом функционала плотности B3LYP/6-311+G(d,p).

2. Теоретическая интерпретация низко-температурного ИК спектра PyrNO в Ar матрице с учетом образования парных самоассоциатов и комплексов с H₂O.

3. Используя теоретические методы расчета электронной структуры CAM-B3LYP и wB97XD с базисным набором 6-311+G(d, p) выполнить сканирование поверхности потенциальной энергии и расчет структуры димеров бензола. Определить равновесное межмолекулярное расстояние. Рассчитать термодинамические характеристики комплекса с учетом BSSE.

4. Провести расчет структуры и термодинамических характеристик комплексов бензола с инертными газами в рамках метода теории функционала плотности с использованием функционалов CAM-B3LYP, M062X и WB97XD с базисными наборами 6-311+G(d,p) и aug-cc-pVDZ. Учесть влияние базисной суперпозиционной ошибки и дать оценку применимости используемых функционалов для расчета дисперсионных взаимодействий.

5. Расчет структурных и термодинамических параметров комплементарных пар оснований ДНК и РНК аденин-тимин (А-Т), аденин-урацил (А-У) и гуанин-цитозин (Г-Ц) с учетом базисной суперпозиционной

ошибки методом функционала плотности в приближении гибридного функционала B3LYP и ряда функционалов (M062X, WB97XD, B97D) специально оптимизированных для расчетов Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Научная новизна работы

Дана теоретическая интерпретация ряда колебательных полос поглощения низкотемпературного ИК спектра пиридина в азотной матрице с учетом образования парных самоассоциатов и комплексов с H₂O.

С учетом базисной суперпозиционной ошибки в рамках методов M062X, WB97XD рассчитаны термодинамические характеристики комплексообразования комплементарных пар оснований ДНК и РНК.

Практическая значимость результатов

Ряд разработанных расчетных методик и результатов, полученных применительно к изученным в данной работе молекулярным соединениям, составляет основу для исследования строения и спектральных свойств соединений более сложной структуры, таких, как цепочки ДНК и РНК, стимуляторов роста растений и фунгицидов (N-окиси, комплексы и соли пиридина), лекарственных препаратов (природные производные пиридина) и т.д.

Достоверность результатов диссертации

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается адекватностью используемых физических моделей и квантово-механических вычислительных методов, корректностью используемых приближений, а также количественным и качественным соответствием полученных в работе теоретических результатов экспериментальным данным и данным других авторов.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

1. Теоретическая интерпретация ряда отдельных колебательных полос поглощения низкотемпературного ИК спектра пиридина в азотной

матрице с учетом образования парных самоассоциатов и комплексов с H_2O .

2. Термодинамические характеристики комплексообразования комплементарных пар оснований ДНК и РНК вычисленные в рамках теоретических методов M062X, WB97XD с учетом базисной суперпозиционной ошибки.

Апробация работы

Результаты квалификационной работы докладывались на международном научном симпозиуме: Оптика и биофотоника 2015 (SFM-2015) г. Саратов

Публикации

Содержание и основные результаты диссертации отражены в 6 научных публикациях: 1 статье, опубликованной в периодическом издании, входящем в список ВАК, 1 статья опубликованная в периодическом издании, цитируемом в базе данных Scopus.

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя состоит в проведении теоретических расчетов и последующей интерпретации полученных результатов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 8 глав, заключения, списка литературы из 130 наименований. Общий объем диссертации составляет 107 страниц текста, включающего 22 таблицы и 42 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой описаны типы межмолекулярного взаимодействия.

Во второй главе описаны основы теоретических методов Хартри – Фока и функционала плотности, приведена структура стандартного базисного набора гауссовских функций, описана методика расчета термодинамических характеристик комплексообразования с учетом базисной суперпозиционной ошибки.

В третьей главе описан учёт базисной суперпозиционной ошибки при расчёте энергии водородной связи в межмолекулярных комплексах на примере водородосвязанного димера воды. Показаны все возможные пространственные реализации водородосвязанного димера воды (рис.1).

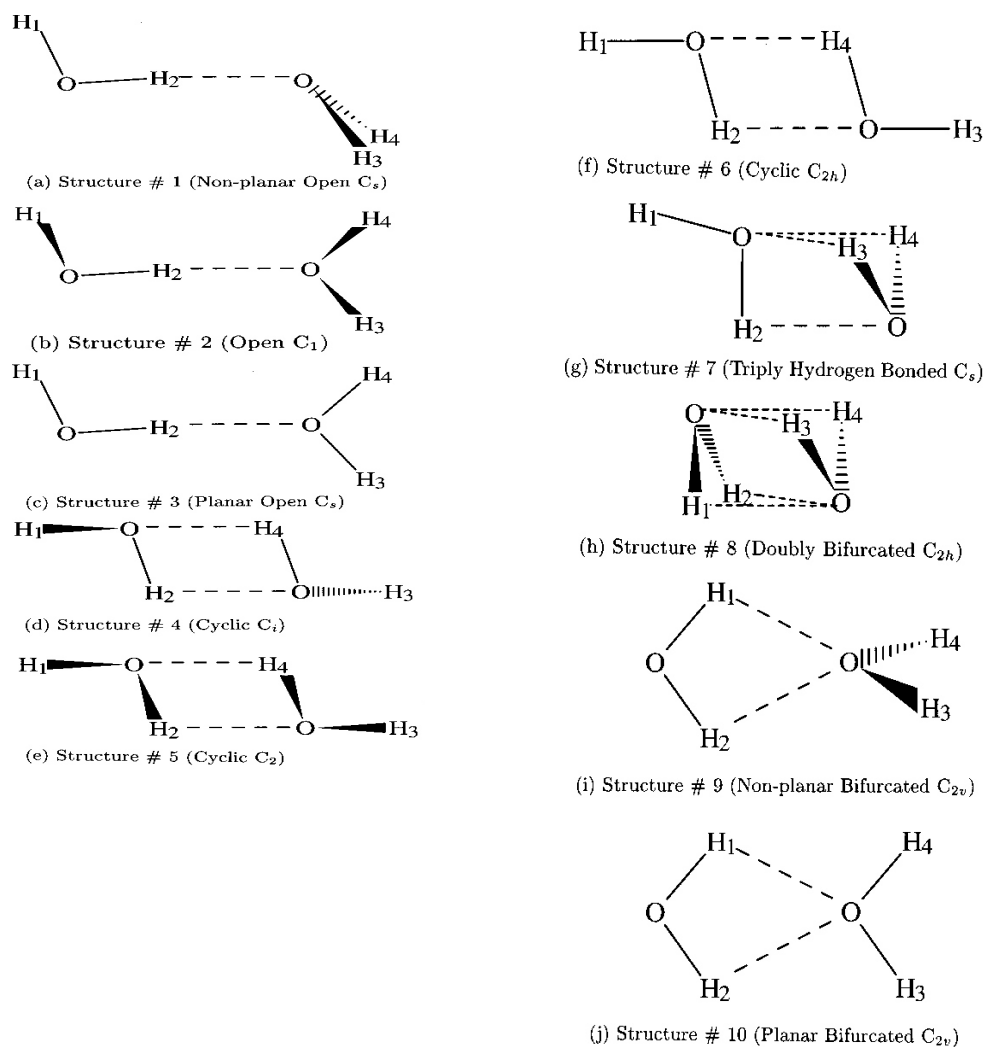


Рис.1. Возможное пространственное строение димеров молекулы воды

Приведена зависимость BSSE от расстояния между молекулами воды (рис.2) и зависимость потенциальной энергии от расстояния между молекулами (рис.3).

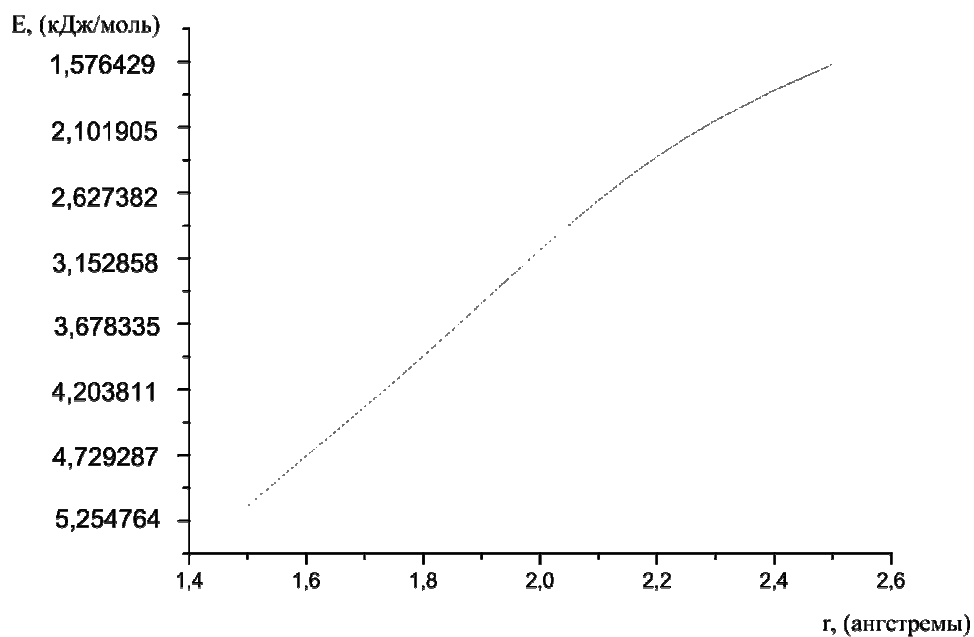


Рис. 2. Зависимость BSSE от расстояния между молекулами воды .

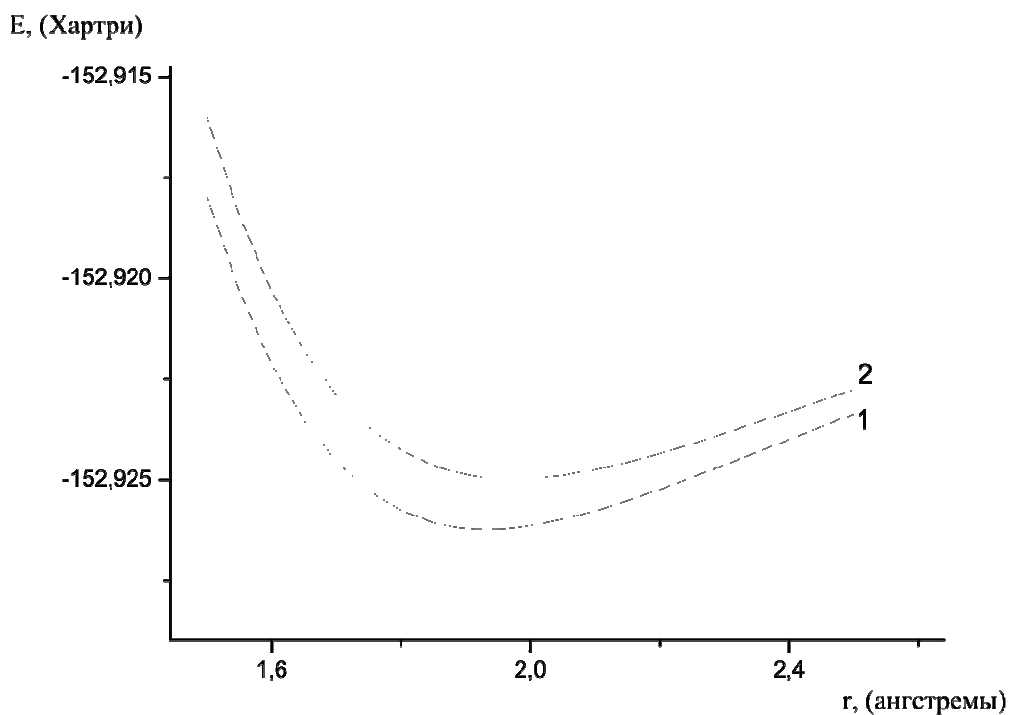


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между молекулами. 1- полная энергия без учёта BSSE. 2 – полная энергия с учётом BSSE.

В четвертой главе методом функционала плотности с использованием обменного функционала Бекке и корреляционного функционала Ли-Янга-Парра (B3LYP) с базисным набором 6-311+G(d, p) выполнен расчет структуры, частот нормальных колебаний и интенсивностей полос в ИК-

спектрах изолированных молекул пиридина и воды(рис.4), а так же их комплексов с водородной связью(рис.5) и димеров пиридина(рис.6).

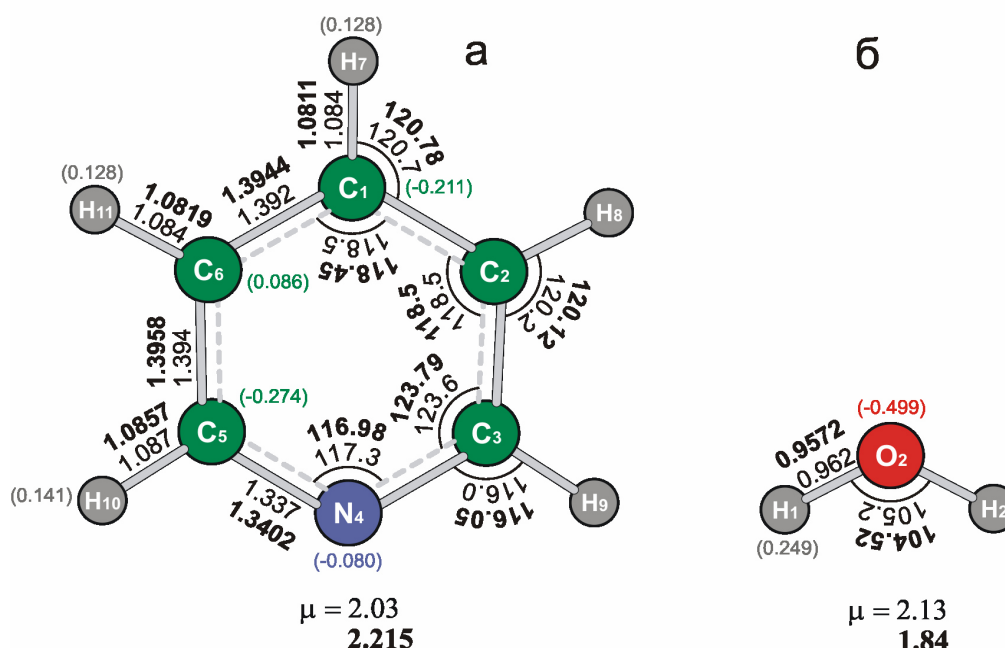


Рис.4. Рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p) и экспериментальные геометрические параметры (длины связей в Å, углы в град), дипольные моменты μ (в Дебаях) и заряды на атомах по Малликену (значения в скобках) молекул пиридина (группа симметрии C_{2v}) (а) и воды (группа симметрии C_{2v}) (б). Выделенным шрифтом показаны экспериментальные значения.

В результате этих расчетов было установлено, что КПВ имеет структуру очень близкую к симметрии C_s . Как видно из рис. 4а и 5, геометрические параметры пиридина при комплексообразовании меняются мало. Изменения длин связей в пиридине при образовании КПВ не превышают 0.001 Å, а для КП2В – 0.005 Å (связь C₅N₄).

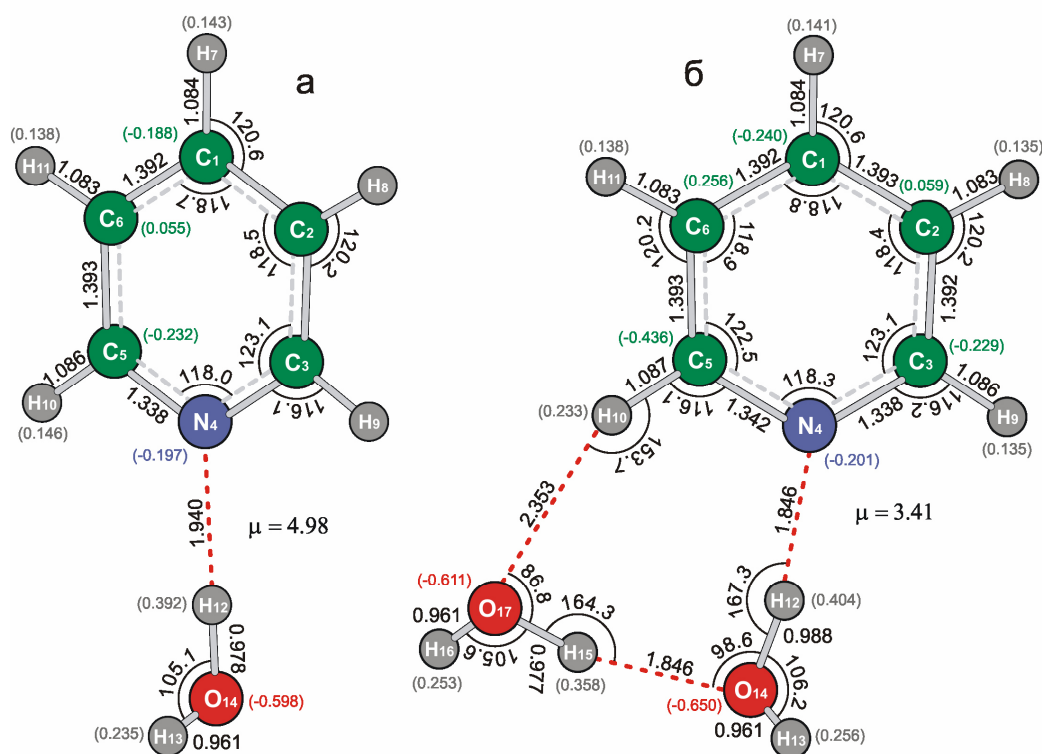


Рис.5. Геометрические параметры (длины связей в Å, углы в град), дипольные моменты μ (в Дебаях) и заряды на атомах по Малликену (значения в скобках) КПВ (группа симметрии C_s) (а) и КП2В (группа симметрии C_1) (б), рассчитанные методом V3LYP/6-311+G(d,p).

Наибольшим изменениям согласно проведенному расчету подвержены углы $N_4C_5C_4$ и $C_3N_4C_5$. В КПВ изменения этих углов составляют (-0.5) и $(+0.7)$ градусов, а в КП2В – (-1.1) и $(+1.0)$ градусов.

Сравнительный анализ экспериментальных и рассчитанных методом V3LYP/6-311+G(d, p) ЧС фундаментальных колебаний пиридина при образовании Н-комплексов показал, что для КПВ наблюдается значительно лучшее согласие с экспериментальными данными чем для КП2В, поэтому дальнейшее обсуждение ЧС будет относиться только к КПВ.

Установлены структуры комплексов с водородной связью (рис. 5). Проведен анализ характеристичности частот фундаментальных колебаний и абсолютных ИК-интенсивностей пиридина при образовании комплексов с водородной связью. Исследовано влияние растворителя в рамках модели самосогласованного реактивного поля (SCRF). На основании исследования

зависимости частотных сдвигов от ориентации молекулы воды в комплексе пиридин...H₂O сделано предположение о нарушении симметрии C_s в условиях эксперимента в растворе.

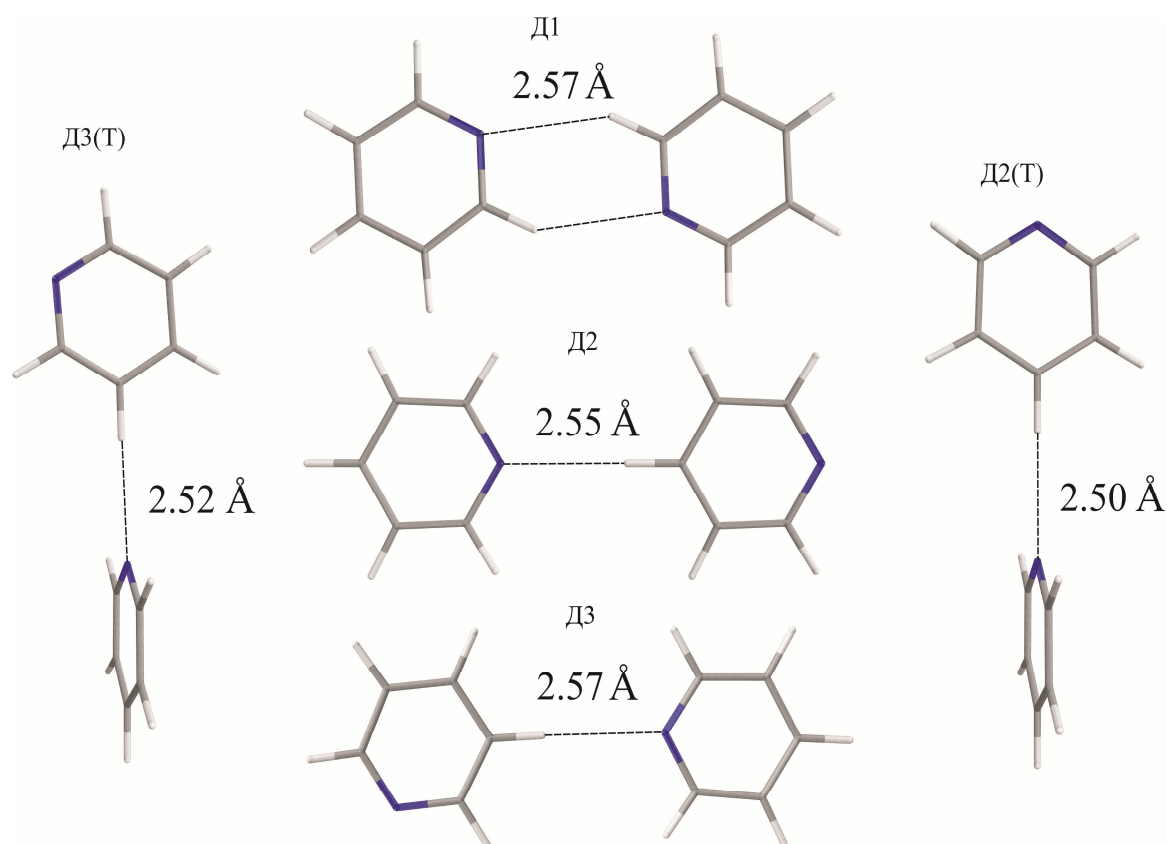


Рис.6. Строение и длины водородных связей димеров пиридина – Д1 (группа симметрии D_{2h}), Д2 (группа симметрии C_{2v}), Д3 (группа симметрии C_s), Д2Т (группа симметрии C_{2v}) и ДЗТ (группа симметрии C_s) рассчитанные методом B3LYP/6-11+G(d,p).

Установлены структуры вандер-ваальсовых комплексов пиридина и комплексов с водородной связью. Проведен анализ характеристичности частот фундаментальных колебаний и абсолютных ИК-интенсивностей пиридина при образовании комплексов.

Показано, что определяющий вклад в формирование полос сателлитов, усложняющих структуру колебательных полос мономерного пиридина в матричноизолированном низкотемпературном ИК спектре вносят водородосвязанные парные самоассоциаты.

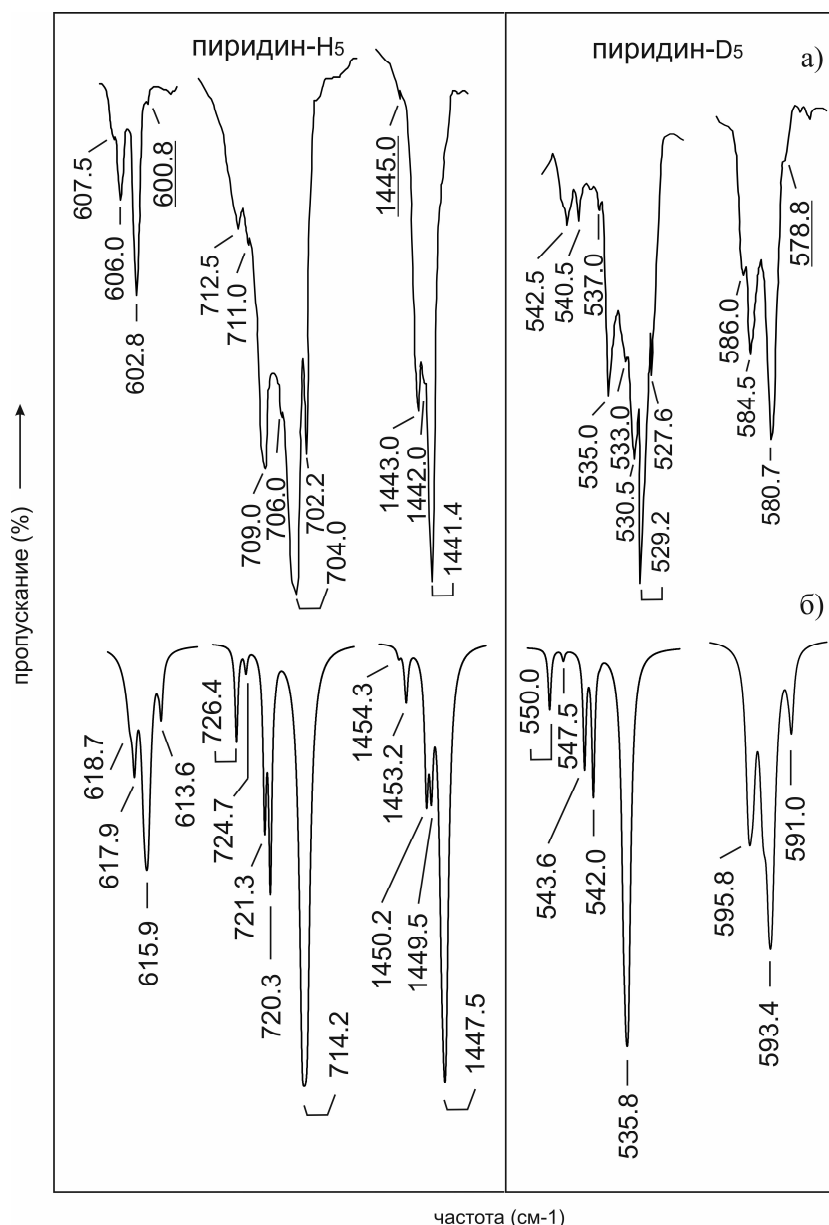


Рис.7. Экспериментальные а) ИК полосы поглощения пиридина – H₅ и –D₅ зарегистрированные в азотной матрице при температуре ~5°K для молекулярного соотношении пиридин/азот – 1/1500 и теоретические б) построенные с учетом образования самоассоциатов. Подчеркиванием отмечены значения частот колебательных полос, отнесение для которых предлагается впервые.

Предложена детальная интерпретация низкотемпературного матричноизолированного ИК-спектра поглощения пиридина H₅ и D₅ в ряде частотных областей. Вычислены термодинамические характеристики образования комплексов в рамках теоретического метода B3LYP/6-311+G(d, p) с учетом базисной суперпозиционной ошибки (BSSE).

В пятой главе методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) предсказано пространственное строение трех типов самоассоциатов N-окси пиридина (рис.8) и комплексов с H₂O в соотношении 1:1 и 1:2 (рис.9).

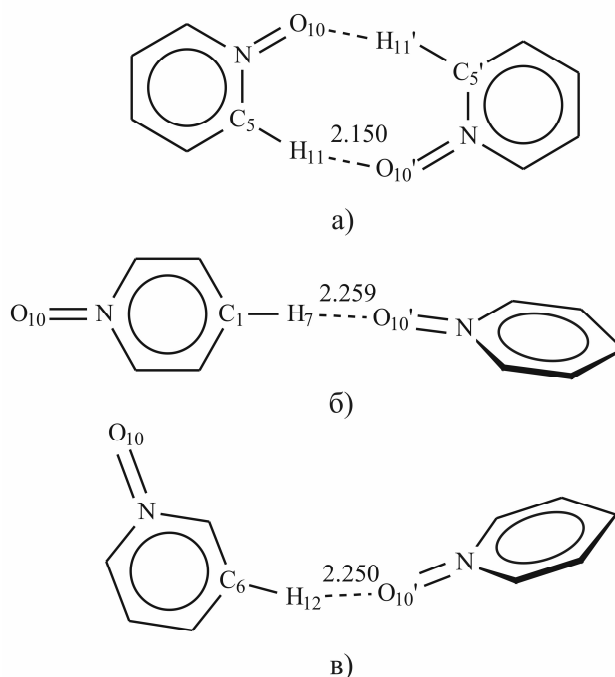


Рис.8. Строение и длины водородных связей в (Å) циклического димера N-окси пиридина (а) группа симметрии C_{2h} иодносвязанных димеров (б) и (в) группа симметрии C_1 с двумя различными положениями донора протона, рассчитанные методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p).

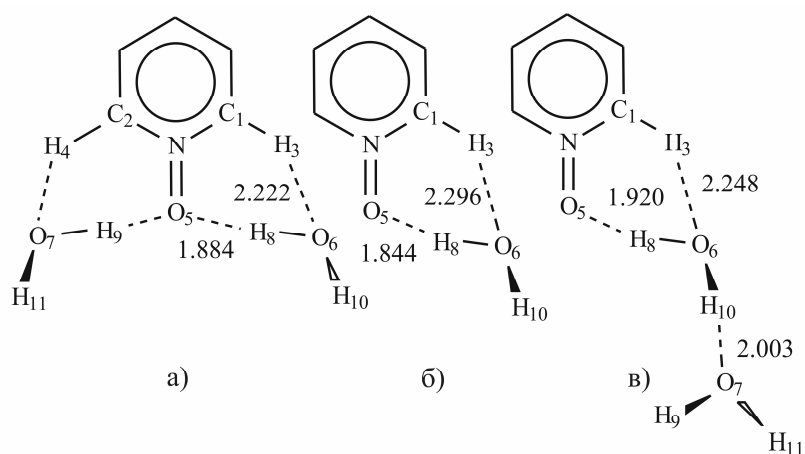


Рис.9. Строение и длины водородных связей в (Å) комплексов N-окси пиридина с H₂O в соотношении (1:2) (а) (в) – группа симметрии C_2 и C_1) и (1:1) (б) (группа симметрии C_1)., рассчитанные методом DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)

Рассчитаны частоты нормальных колебаний и интенсивности в ИК спектре этих комплексов. Выполнена оценка констант равновесия всех

рассмотренных комплексов с водородной связью. Проведено моделирование полного ИК-спектра матрично изолированной N-окиси пиридина в области 450-1500 см⁻¹ с учетом образования комплексов с H₂O, а также отдельных спектральных областей с дополнительным учетом присутствия самоассоциатов. Дана детальная теоретическая интерпретация экспериментального ИК спектра N-окиси пиридина в матрице Ar при низкой температуре. Показано что все вычисленные частотные сдвиги фундаментальных колебаний согласуются по знакам и величинам с экспериментальными. При образовании комплексов сдвиг некоторых полос может достигать большой величины ~ 20 см⁻¹ и интенсивности, сопоставимые с интенсивностями полос фундаментальных колебаний мономеров, что может приводить к ошибкам в эмпирическом отнесении. Наибольшие частотные сдвиги обусловлены наличием двух водородных связей в циклическом димере молекулы N-окиси пиридина и ее комплексе с одной молекулой воды. Показано, что доминирующий вклад в формирование сложных полос, относящихся к самоассоциатам, вносят комплексы с водородными связями.

В шестой главе в рамках супермолекулярного подхода с использованием методов DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) и DFT/wB97XD/6-311+G(d,p) проведено нерелаксированное сканирование девяти возможных конфигураций димера бензола (рис.10).

Показана неприменимость метода CAM-B3LYP для проведения таких расчетов, так как ошибка в определении минимума энергии при сканировании ППЭ для Т-форм получается 60 - 70%, а для Р-форм минимума на ППЭ не существует.

Оптимизация геометрии проведена методом wB97XD и на ее основе вычислены значения BSSE, ΔZPE и ΔH_0 для этих димеров. Дополнительно эти величины рассчитаны для еще одной формы Р5.

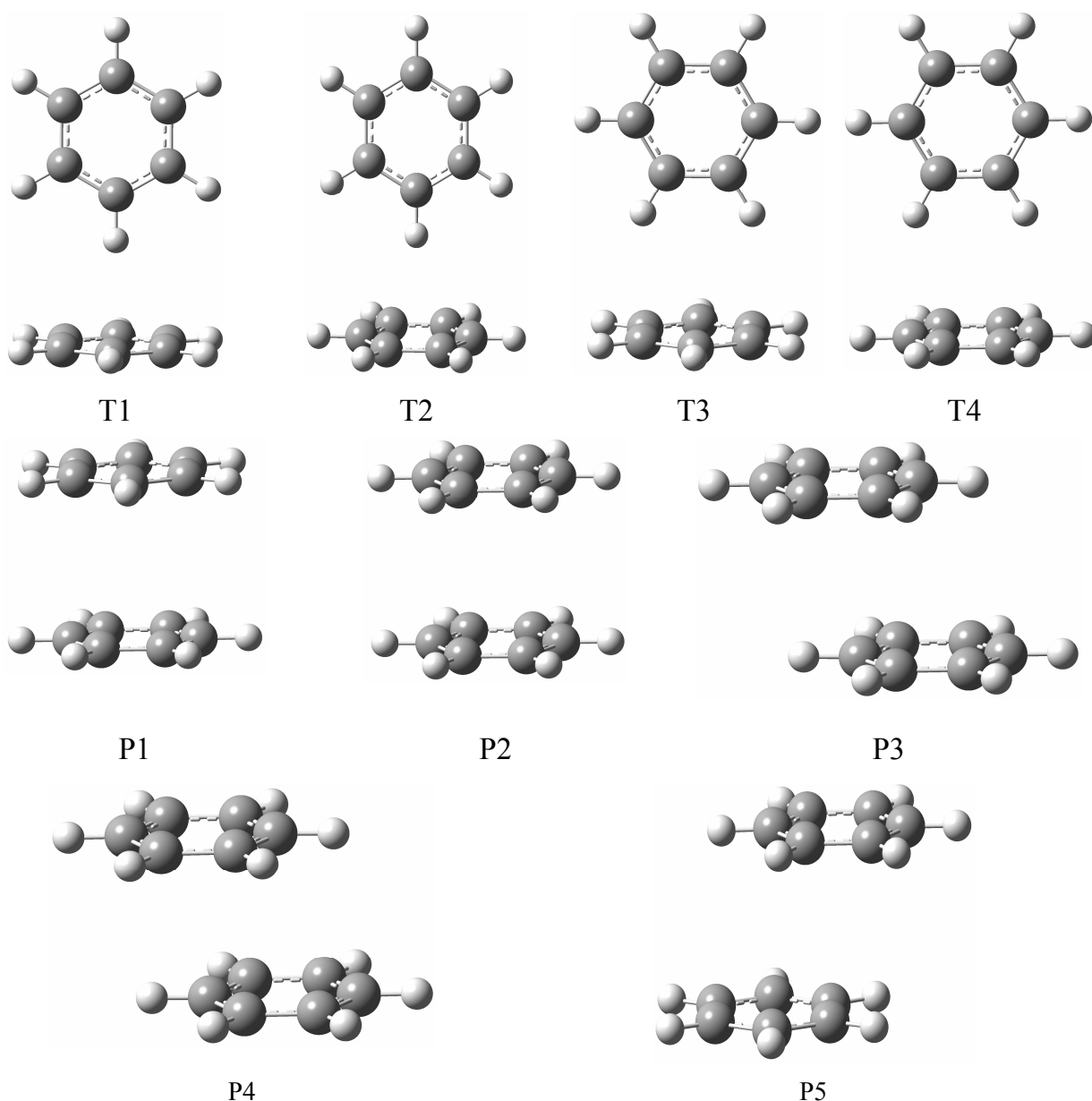


Рис. 10. Димеры бензола: Т-образные (Т1-Т4) и сэндвичевые (Р1-Р5)

Показано что наибольшую энергию связи имеют димеры параллельно смещенной конфигурации: Р3, Р4, Р5. Вычисленные величины энтальпии комплексообразования хорошо согласуются с экспериментальными данными, отклонение составляет 0,3 кДж/моль (3%) для Т-форм, 2,35 кДж/моль (~ 23%) для Р1, Р2 и 2 кДж/моль (20%) для Р3, Р4, Р5. Эти значения близки к погрешности эксперимента 1,7 кДж/моль (17%).

В седьмой главе в рамках теории функционала плотности с использованием функционалов CAM-B3LYP, M063X и WB97XD, а так же базисных наборов 6-311+G(d,p) и aug-cc-pvdz рассчитаны геометрические

параметры и энергии диссоциации ван-дер-Ваальсовых комплексов молекулы бензола с инертными газами (Ne, Ar, Kr) (рис.11).

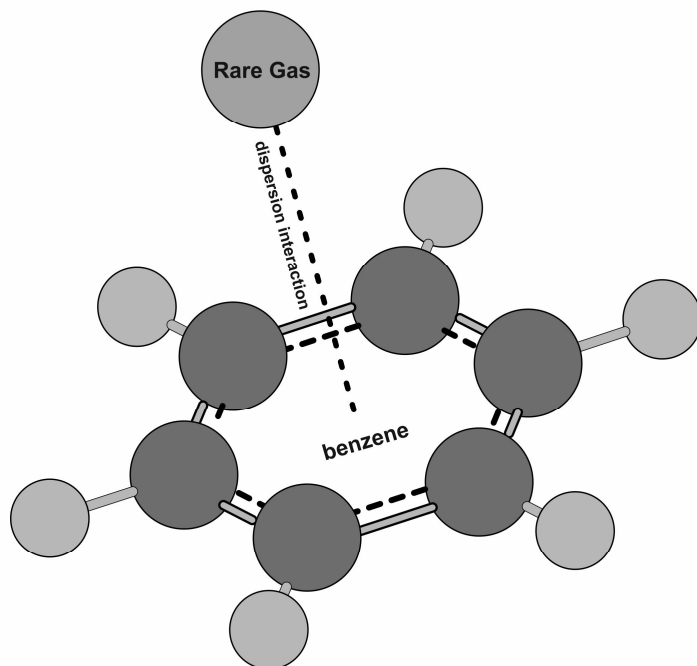


Рис.11. Пространственное строение ван-дер-Ваальсовых комплексов бензола с атомами инертных газов.

Все полученные значения скорректированы с учетом базисной суперпозиционной ошибки. Установлено, что наилучшие результаты в расчете геометрических параметров и энергий диссоциации получаются при использовании функционалов WB97XD и M063X. Анализ изменений геометрических параметров бензола при комплексообразовании показывает неоднозначность в определении знаков этих изменений, которые зависят как от выбора типа функционала, так и от выбора базисного набора. Показана неприменимость метода CAM-B3LYP для численного описания дисперсионного взаимодействия.

В восьмой главе методами функционала плотности, с использованием функционала B3LYP с базисными наборами 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ и функционалов M062X, WB97XD, B97D с базисным набором 6-311+G(d,p) проведен теоретический анализ структурных и

термодинамических параметров канонических комплементарных пар оснований аденин-тимин, аденин-урацил и гуанин-цитозин(рис.12).

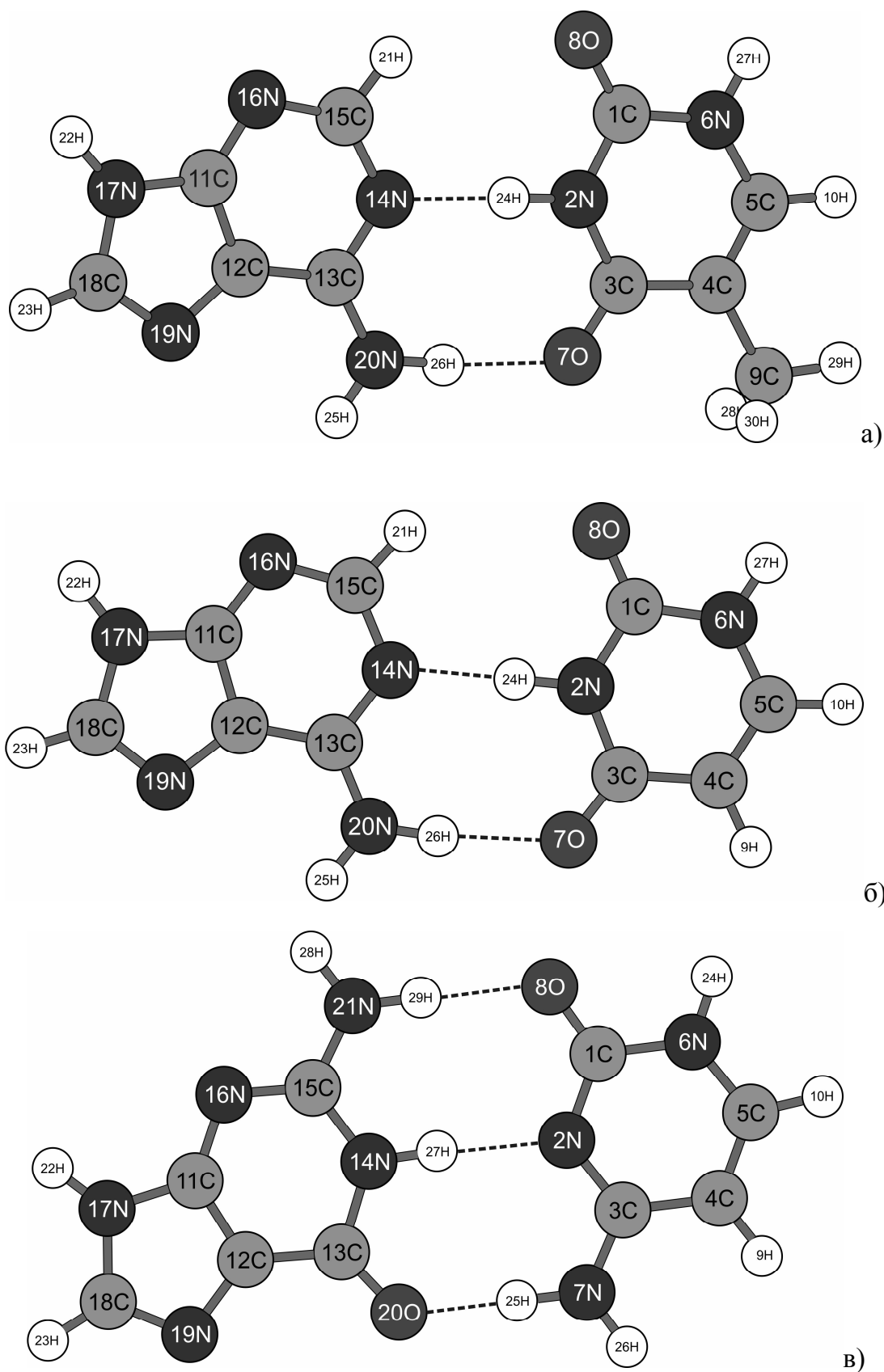


Рис.12. Пространственное строение комплексов: а) аденин-тимин, б) аденин-урацил и в) гуанин-цитозин

Показано, что учет базисной суперпозиционной ошибки в большинстве случаев улучшает согласие вычисленных значений с соответствующими экспериментальными. Сделан вывод о возможности применения функционалов, оптимизированных для расчетов слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, к описания водородо-связанных комплексов. Исключение составляет функционал B97D, в рамках которого не удалось получить оптимальную конфигурацию для пары Г-Ц. Установлено, что плоская относительно пиримидинового кольца конфигурация аминогруппы в молекуле цитозина получается в рамках метода DFT/B3LYP начиная с базисного набора 6-311++G(df,p). Показано, что стабилизация комплекса гуанин-цитозин обусловлена значительным преобладанием энтальпийного фактора над энтропийным.

В заключении приводятся основные результаты и выводы.

1. Учет базисной суперпозиционной ошибки при расчетах межмолекулярных расстояний и термодинамических характеристик водородосвязанных комплексов позволил получить лучшее количественное согласие с соответствующими экспериментальными данными.

2. Установлены структуры комплексов пиридина с водородной связью. Проведен анализ характеристичности частот фундаментальных колебаний и абсолютных ИК-интенсивностей пиридина при образовании комплексов с водородной связью. Исследовано влияние растворителя в рамках модели самосогласованного реактивного поля (SCRF). Предложена детальная интерпретация низкотемпературного матричноизолированного ИК-спектра поглощения пиридина H_5 и D_5 в ряде частотных областей. Вычислены термодинамические характеристики образования комплексов в рамках теоретического метода B3LYP/6-311+G(d, p) с учетом базисной суперпозиционной ошибки (BSSE).

3. Проведено моделирование полного ИК-спектра матрично изолированной N-окиси пиридина в области $450-1500\text{ см}^{-1}$ с учетом образования комплексов с H_2O , а также отдельных спектральных областей с

дополнительным учетом присутствия самоассоциатов. Дана детальная теоретическая интерпретация экспериментального ИК спектра N-окиси пиридина в матрице Ar при низкой температуре. Показано что все вычисленные частотные сдвиги фундаментальных колебаний согласуются по знакам и величинам с экспериментальными.

4. В рамках супермолекулярного подхода с использованием методов DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) и DFT/wB97XD/6-311+G(d,p) проведено нерелаксированное сканирование девяти возможных конфигураций димера бензола. Показана неприменимость метода CAM-B3LYP для проведения таких расчетов, так как ошибка в определении минимума энергии при сканировании ППЭ для Т-форм получается 60 - 70%, а для Р-форм минимума на ППЭ не существует. Оптимизация геометрии проведена методом wB97XD и на ее основе вычислены значения BSSE, ΔZPE и ΔH_0 для этих димеров. Показано что наибольшую энергию связи имеют димеры параллельно смещенной конфигурации: P3, P4, P5. Вычисленные величины энтальпии комплексообразования хорошо согласуются с экспериментальными данными.

5. Для комплексов молекулы бензола с инертными газами установлено, что наилучшие результаты в расчете геометрических параметров и энергий диссоциации получаются при использовании функционалов WB97XD и M063X. Анализ изменений геометрических параметров бензола при комплексообразовании показывает неоднозначность в определении знаков этих изменений, которые зависят как от выбора типа функционала, так и от выбора базисного набора. Показана неприменимость метода CAM-B3LYP для численного описания дисперсионного взаимодействия.

6. Проведен теоретический анализ структурных и термодинамических параметров канонических комплементарных пар оснований аденин-тимин, аденин-урацили гуанин-цитозин. Показано, что учет базисной суперпозиционной ошибки в большинстве случаев улучшает согласие вычисленных значений с соответствующими экспериментальными. Сделан вывод о возможности применения функционалов, оптимизированных для

расчетов слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, к описания водородо-связанных комплексов. Исключение составляет функционал B97D, в рамках которого не удалось получить оптимальную конфигурацию для пары Г-Ц. Установлено, что плоская относительно пиримидинового кольца конфигурация аминогруппы в молекуле цитозина получается в рамках метода DFT/B3LYP начиная с базисного набора 6-311++G(df,p). Показано, что стабилизация комплекса гуанин-цитозин обусловлена значительным преобладанием энтальпийного фактора над энтропийным.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

1. К. В. Березин, В. В. Нечаев, О. В. Козлов, А. В. Новоселова, М. Л. Чернавина, В. И. Березин, М. К. Березин, В. В. Новоселов. *Изв. СГУ. Новая серия. Сер. Физика*. 2015. Т.15. Вып.1. С. 14-20. (Список ВАК)
2. M. L. Chernavina ; K. V. Berezin ; O. V. Kozlov ; A. V. Novoselova ; V. V. Nechaev//Proc. of SPIE Vol. 9917, 99172N. 2016. doi: 10.1117/12.2229734(Scopus)
3. Березин К.В., Нечаев В.В., Чернавина М. Л., Козлов О.В. // Проблемы оптической физики и биофотоники.. – Саратов :Изд - во «Новый ветер», 2015., с. 67-71.
4. Березин К.В., Нечаев В.В., Козлов О.В., Лихтер А.М., Кочергина Д.Д., Чернавина М.Л., Бондякова А.А. // Проблемы оптической физики и биофотоники. – Саратов :Изд - во «Новый ветер», 2015., с. 71-77.
5. Березин К.В., Нечаев В.В., Козлов О.В., Чернавина М.Л. // Проблемы оптической физики и биофотоники.– Саратов : Изд - во «Новый ветер», 2015., с. 77-81.
6. Березин К.В., Лихтер А.М., Чернавина М.Л., Козлов О.В., Чумаков Е.Л., Кочергина Д.Д., Егоренкова Т.А., Антонова Е.М // Проблемы оптической физики и биофотоники. – Саратов :Изд - во «Новый ветер», 2015., с. 81-84.