

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра общей, теоретической и компьютерной физики

**Влияние водородной связи на структуру и колебательные спектры
гидроксибензойных кислот**

АВТОРЕФЕРАТ
МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ
студента 2 курса 2222 группы
направления 03.04.02 «Физика»
института физики
Финашкина Дениса Сергеевича

Научный руководитель
д.ф.- м.н., профессор

Л.М. Бабков

Заведующий кафедрой
д.ф.- м.н., профессор

В.М. Аникин

Саратов 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Изучение изомеров различных химических веществ является чрезвычайно важным для промышленности, фармацевтики и прочих важных сфер человеческой деятельности. Обнаружение новых веществ с уже известным количественным и качественным составом, но с разной молекулярной структурой, уже давно является одним из перспективных направлений исследований. Так как химические соединения в природе реализуются зачастую не в виде мономеров, а в виде молекулярных комплексов, в частности, комплексов с водородной связью (например, димеров, тетрамеров, циклических и цепочечных ассоциатов и т.д.), важно понимать, какое влияние на структуру и их колебательные спектры оказывает водородная связь. Подобные исследования можно проводить, используя теоретические методы и вычислительную технику со специально разработанными для этого программными решениями.

Построение структурно-динамических моделей молекул и молекулярных систем, составляющих вещество в различных фазовых состояниях, позволяет не только идентифицировать ранее неизвестные вещества, но получить новые сведения об уже известных соединениях. Применение данного способа изучения веществ в исследованиях оптических спектров, структуры и свойств на основе квантовой теории с помощью вычислительной техники стало неотъемлемой частью исследования структуры вещества и ее проявления в колебательных спектрах.

Метод ТФП, используемый при построении структурно-динамических моделей молекулярных систем в программном комплексе Gaussian, а также во многих других программных пакетах (например, GAMESS и ORCA), считается одним из самых точных при оценке согласованности рассчитанных и измеренных спектров, так как его ошибка при вычислении частот не превышает 5%. Её можно устранить с помощью масштабирования частот или силовых постоянных, либо же уменьшить, учтя механический ангармонизм. Успешность расчётов обеспечивается выбором наиболее эффективных функционала и базиса.

Современное спектроскопическое исследование основывается на синтезе эксперимента и его теоретической интерпретации, опирающейся в ряде случаев на результаты полного расчёта спектрального распределения коэффициента поглощения квантово-механическими методами. Такой расчёт позволяет установить связь между предполагаемой моделью изучаемой молекулярной системы и её спектром, что дает возможность делать обоснованные выводы о её строении, основываясь на данных, полученных спектроскопическим методом.

Объектами исследования, рассматриваемыми в работе, стали 3 изомера гидроксibenзойной кислоты (ГБК) и 7 изомеров дигидроксibenзойной кислоты (ДГБК), включая конформер 2,5-ДГБК', и их комплексов с водородной связью, представленных димерами. Данные соединения были выбраны исходя из того, что они обладают широким спектром применения в различных областях: от пищевой сферы и фармацевтики до косметической промышленности и производства пластмасс.

Цель и основные задачи работы. Используя метод ТФП и функционал V3LYP в программном комплексе Gaussian, построить структурно-динамические модели мономеров и димеров трёх изомеров ГБК и семи изомеров ДГБК и провести сравнение их колебательных спектров и структур, установив влияние на них межмолекулярных водородных связей и положения гидроксильных групп относительно фенильного кольца.

Достижение цели предполагает решение следующих задач:

– расчёты структур, гармонических силовых постоянных и электрооптических параметров мономеров и димеров молекул 2-, 3-, 4-ГБК и 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,5-', 2,6-, 3,4- и 3,5-ДГБК методом ТФП с использованием функционала V3LYP и базиса 6-31G(d), а также колебательных спектров;

– сравнение структур и колебательных спектров всех изомеров ГБК и ДГБК, включая конформер, а также вычисление энергий водородных связей и определение их типа.

Научная новизна работы. Проведено моделирование структуры и колебательных спектров изомеров ГБК и ДГБК и их Н-комплексов, реализуемых в виде димеров. Проведен анализ влияния положения гидроксильных групп на колебательные спектры ГБК и ДГБК. Проведен анализ влияния межмолекулярных водородных связей на структуру и колебательные спектры ГБК и ДГБК.

Научная значимость работы. В данной работе с помощью использования метода ТФП, реализованного в программном комплексе GAUSSIAN, представлено решение фундаментальной проблемы в установлении связи “спектр-структура-свойства” на начальном этапе (“спектр-структура”) в приложении к ГБК и ДГБК.

Апробация результатов. Результаты работы представлены и опубликованы на всероссийских и международных мероприятиях:

- восьмой (2021) и девятой (2022) Всероссийской научной школы-семинара "Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами";
- XVI Международной научной конференции «Актуальные вопросы биологической физики и химии. БФФХ-2021», Севастополь, 2021;
- XXV Galina Puchkovska International School-Seminar SPECTROSCOPY OF MOLECULES AND CRYSTALS. 2021. Kyiv;
- X Всероссийская молодежная школа-конференция *КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ: СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ*. Иваново, 2022.;
- 8th, 9th, 10th International Symposium “Optics and Biophotonics” (SFM'20, 21, 22), Saratov.

Структура работы. Выпускная квалификационная работа представлена на 135 страницах, включая 39 рисунков и 45 таблиц. Структура работы состоит из списка обозначений и сокращений, введения, трех глав, заключения, приложения и списка использованных источников, содержащего 35 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы выпускной квалификационной работы, определена цель работы.

В разделе 1 рассмотрены различные методы расчёта структур и колебательных спектров молекул.

Развитие средств вычислительной техники существенно расширило возможности практического применения квантово-механических расчетов различных молекулярных параметров и колебательных спектров [1]. На основе моделирования методами квантовой теории сегодня рассчитываются энергии основного и ближайших возбужденных электронных состояний, геометрия молекулы, её силовые постоянные [2], дипольный момент, производные от них по координатам, частоты и интенсивности в спектрах ИК и КР. Появилась возможность использовать результаты, полученные методами квантовой химии в задачах спектроскопии.

Методы колебательной спектроскопии [3] широко применяются для анализа динамики тяжёлой подсистемы молекулярных систем. Их преимуществом перед другими методами спектроскопии (электронная, ядерного магнитного резонанса и т.д.) является возможность регистрации спектров веществ в любом агрегатном состоянии.

Одним из самых распространенных методов квантовой химии, позволяющих рассчитывать энергию, геометрию, электрооптические и механические параметры молекулярных систем в последние годы стал метод теории функционала плотности (ТФП) [4,5], базирующийся на статистическом методе Томаса-Ферми, созданном в рамках квантовой теории многоэлектронных атомов.

В ТФП вместо волновой функции вводится электронная плотность. Она является функцией только пространственных координат для систем в основном электронном состоянии.

Электронная плотность определяется выражением:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N, \quad (1)$$

и определяет вероятность нахождения любого из N электронов системы с неопределённым значением спина в элементарном объёме, в то время как другие $N-1$ электронов имеют определённое положение и спин в состоянии, описываемом функцией. Условие нормировки имеет вид:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2)$$

где интегрирование ведётся по всему пространству (\mathbf{r} – радиус-вектор точки пространства).

Так как в расчётах многоэлектронных систем аналитическое выражение волновой функции невозможно, для её представления применяются различные приближённые методы. Чаще других используется полиномиальная аппроксимация. В этом случае точная волновая функция, нормированная на единицу и

на бесконечности обращаясь в ноль, аппроксимируется линейной комбинацией хорошо известных аналитических функций. Подходящими аналитическими функциями оказались функции Слейтера и Гаусса.

Квантово-химическое моделирование подразумевает не только минимизацию энергии и оптимизацию структуры молекул и комплексов, но и расчёт электрооптических, механических и термодинамических параметров, а также частот и интенсивностей нормальных колебаний. В качестве метода расчёта используется теория Мёллера-Плессе [6] (с учётом возмущений до четвёртого порядка). При оптимизации частот используется алгоритм Х. Бернарда Шлегеля (BERNY) [7].

В разделе 2 производилось моделирование структур и колебательных спектров мономеров и димеров гидроксibenзойной кислоты (ГБК), выявление влияния водородной связи на структуру и спектры этих кислот.

Существует 3 структурных изомера ГБК, отличающихся положением ОН-групп: 2-ГБК (салициловая кислота), 3-ГБК (*m*-гидроксibenзойная кислота) и 4-ГБК (*p*-гидроксibenзойная кислота). Структура молекул ГБК показана на рис. 1.

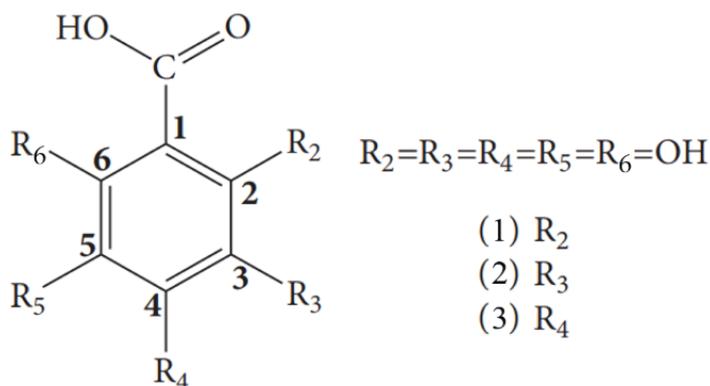


Рис. 1. Структурные формулы ГБК (1, 2, 3) с указанием атомной маркировки и их тривиальными названиями [8]

После моделирования структур и колебательных спектров моно- и димеров ГБК, было проведено их сравнение между собой для выявления влияния образовавшихся в димерах межмолекулярных водородных связей, а также влияния положения ОН-групп на спектры изомеров ГБК. Результатом этого сравнения были следующие заключения:

- из анализа геометрии моно- и димеров ГБК следует, что образование межмолекулярных водородных связей в ядрах Н-комплексов увеличивает длину связей C7-O3 и O2-N6 и уменьшает длину связи C7-O2, остальные же меняются мало. Длины водородных мостиков O...H-O в димерном кольце составляют $\sim 2,68 \text{ \AA}$;

- полученные значения (9,93-10,07 ккал/моль) говорят о том, что энергия Н-связей в димерах ГБК соответствует средней силе водородной связи, и подтверждают анализ геометрических параметров;

- результаты моделирования явно показывают существенное влияние образовавшихся межмолекулярных водородных связей Н6-О6 и Н12-О3 на ИК

спектры соединений ГБК. В измеренных спектрах это влияние проявляется в аномальном уширении полос и большой интенсивности. Данные расчёта интенсивностей колебаний в ИК спектре качественно согласуются с экспериментальными: 5555 км/моль в 2-ГБК, 5525 км/моль в 3-ГБК, 5039 км/моль в 4-ГБК. Частоты валентных колебаний ОН-связей в димерных кольцах молекул незначительно отличаются друг от друга, оставаясь в диапазоне $3028 \pm 6 \text{ см}^{-1}$. Также стоит отметить, что интенсивность каждого колебания С-Н и О-Н (не считая колебаний ОН-связей в димерном кольце), лежащего в области свыше 3000 см^{-1} , выросла в 1,5-5,5 раз в димере по сравнению с мономером, а частота их незначительно изменилась – максимальное смещение равно 3 см^{-1} .

В разделе 3 производилось моделирование структур и колебательных спектров мономеров и димеров дигидроксibenзойной кислоты (ДГБК), выявление влияния водородной связи на структуру и спектры этих кислот.

Существует 6 структурных изомеров ДГБК, отличающихся положением ОН-групп: 2,3-ДГБК (пирокатеховая кислота), 2,4-ДГБК (β -резорциловая кислота), 2,5-ДГБК (гентизиновая кислота, рис. 2), 2,6-ДГБК (γ -резорциловая кислота), 3,4-ДГБК (протокатеховая кислота), 3,5-ДГБК (α -резорциловая кислота). Общая структура молекул ДГБК представлена на рис. 2.

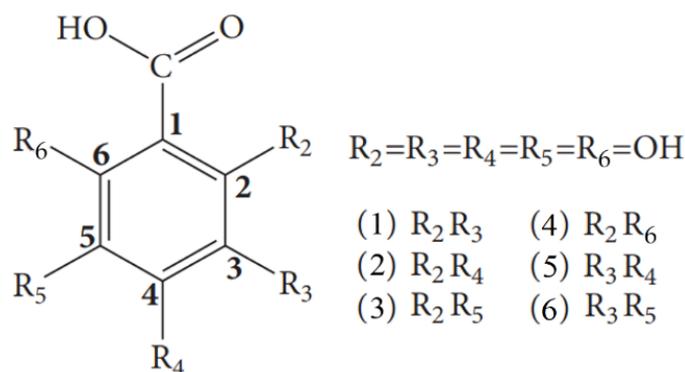


Рис. 2. Структурные формулы ДГБК (1, 2, 3, 4, 5 и 6) с указанием атомной маркировки и их тривиальными названиями

Результаты сравнения структур и колебательных спектров моно- и димеров ДГБК:

– из анализа геометрии моно- и димеров ДГБК следует, что образование межмолекулярных водородных связей в ядрах Н-комплексов увеличивает длину связей С7-О4 и О3-Н6 и уменьшает длину связи С7-О3, остальные же меняются мало. Стоит отметить, что наличие внутримолекулярных водородных связей уменьшает влияние межмолекулярных Н-связей на структуру димеров, что выражается в меньшем изменении длин связей в димерном кольце. Длины водородных мостиков $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ в димерном кольце составляют $\sim 2,68-2,7 \text{ \AA}$;

– полученные значения энергии (8,68-10,15 ккал/моль) говорят о том, что Н-связь в димерах ДГБК соответствует водородной связи средней силы, и подтверждают анализ геометрических параметров. Отсутствие внутримолекулярных водородных связей, увеличивает энергию межмолекулярных Н-связей в димере. Это объясняется изначально меньшей энергией мономеров ввиду от-

сутствия Н-связей у 2,5-, 3,4- и 3,5-ДГБК. Наличие внутримолекулярной водородной связи также объясняет увеличение энергии у мономера 2,5-ДГБК' по сравнению с 2,5-ДГБК и, соответственно, меньшую энергию межмолекулярной водородной связи в димере 2,5-ДГБК' по сравнению с 2,5-ДГБК;

– результаты моделирования явно показывают сильное влияние на ИК спектр образовавшихся в димерном кольце межмолекулярных водородных связей Н6--О8 и Н12--О4, проявляющихся в аномальном уширении полос и увеличении интенсивности от 4888 км/моль в димере 3,4-ДГБК до 6071 км/моль в димере 2,6-ДГБК. Частоты колебаний ОН-связей димеров молекул ДГБК отличаются друг от друга незначительно, находясь в диапазоне $3050 \pm 35 \text{ см}^{-1}$.

– на формирование структуры полос измеренных ИК спектров в высокочастотной области влияют и внутримолекулярные водородные связи Н4--О4. Их наличие проявляется в спектрах димеров 2,3-, 2,4-, 2,6-ДГБК и 2,5-ДГБК' менее широкими полосами по сравнению с полосами, обусловленными межмолекулярными ОН-связями, но тоже довольно заметными по интенсивности – от 226 км/моль у 2,6-ДГБК до 421 км/моль у 2,3-ДГБК;

– частоты, соответствующие неплоским деформационным колебаниям (НДК) выхода связей ОН из плоскости фенильных колец, подвержены большой вариативности при рассмотрении спектров молекул – у большинства молекул данные колебания лежат в области $405 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ (для обоих видов движения: сонаправленного и разнонаправленного), в то время как у 2,5-ДГБК' соответствующие колебания лежат в более высокочастотной области: 713 см^{-1} – для разнонаправленного движения связей и 714 см^{-1} – для сонаправленного движения.

– частоты, соответствующие НДК выхода связей ОН из плоскости гидроксильного кольца (ядра Н-комплекса), не имеют чётко определённого места в спектральной картине и отличаются в различных группах молекул: в соединениях с наличием внутримолекулярной водородной связи (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-ДГБК) частоты, отвечающие за оба колебания, находятся в диапазонах $874 \pm 6 \text{ см}^{-1}$ для разнонаправленных движений связей и $929 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ для сонаправленного движения соответственно, в то время как у димеров, не содержащих внутримолекулярных водородных связей, наблюдается смещение данных полос в более высокочастотную область, а именно: $915 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ – для разнонаправленного движения и $964 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ – для сонаправленного движения;

В заключении выпускной квалификационной работы сформулированы основные выводы результаты и выводы работы.

ВЫВОДЫ

По результатам построения структурно-динамических моделей мономеров и димеров ГБК и ДГБК проведён анализ их ИК спектров.

Обнаруженные широкие полосы в измеренных ИК спектрах ГБК и ДГБК, обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей, что подтверждено расчетами.

Выявлены различия спектров, обусловленные положением гидроксильных групп. Особо ярко эти различия проявляются в области высоких частот (3000 см^{-1} и больше), соответствующей колебаниям С-Н и О-Н.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что различные изомеры ГБК и ДГБК можно идентифицировать на основе анализа их ИК спектров и коррелировать со свойствами того или иного изомера молекулы.

Установлено, что в димерах ГБК и ДГБК образуется водородная связь средней силы, которая значительно влияет на структуру и спектры соединений ГБК и ДГБК, проявляя себя в изменении длин связей, в основном, в гидроксильных группах и уширении полос интенсивности в ИК спектрах, а также в сдвигах частот колебаний в низкочастотную область.

В дополнение на примере 2,5-ДГБК показано, что образование внутримолекулярной водородной связи также значительно влияет на структуру и колебательные спектры этого соединения.

Список использованных источников

1. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М. Наука. 1989. 160 с.
2. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J.E., Vargha A. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene // J. Am.Chem. Soc. 1983. V. 105 №24. P. 7037-7047.
3. Волькенштейн М. А., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М. Наука. 1972. 700 с.
4. Игнатов С.К. Квантово - химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Н. Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2006. 82 с.
5. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03 / Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. P. 302.
6. Møller C., Plesset M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems // Phys. Rev. 1934. Vol. 46, №7. P. 618.
7. Peng C., Ayala P. Y., Schlegel H. B., Frisch M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states // J. Comp. Chem. 1996. Vol. 17. №1. P. 49-56.
8. Milenković D., Đorović J., Jeremić S., Dimitrić J. M., Marković, Avdović E. H., Marković Z.. Free Radical Scavenging Potency of Dihydroxybenzoic Acids // Journal of Chemistry. Vol. 2017. Article ID 5936239. DOI : <https://doi.org/10.1155/2017/5936239>

Основное содержание ВКР изложено в следующих публикациях:

1. Финашкин Д.С., Бабков Л.М. Структура и колебательные спектры Н-комплексов дигидроксibenзойной кислоты. Теория, эксперимент //Восьмая всероссийская научная школа-семинар "Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами" / год ред. проф. Ал.В. Скрипаля. Саратов : Саратовский источник, 2021. С. 79-84.
2. Финашкин Д.С., Бабков Л.М. Молекулярное моделирование, структура и колебательные спектры изомеров дигидроксibenзойной кислоты» // XVI международная научная конференция "Актуальные вопросы биологической физики и химии. БФФХ – 2021. Севастополь, 13-17 сентября 2021". Севастополь, 2021. С. 87-88.

3. Babkov L.M., Finashkin D.S.. Structure and Vibrational Spectra of Dihydroxybenzoic Acid Isomers. Theory, Experiment.' SPECTROSCOPY OF MOLECULES AND CRYSTALS // Book of Abstracts of XXV Galina Puchkovska International School-Seminar. September 21-24, 2021. Kyiv, Ukraine. P. 95.
4. Финашкин Д.С., Бабков Л.М. Молекулярное моделирование, структура и колебательные спектры изомеров дигидроксibenзойной кислоты // Актуальные вопросы биологической физики и химии. Научный журнал. Т.6, №3. 2021. С. 472-476.
5. Финашкин Д.С., Бабков Л.М. Структурно-динамические модели Н-комплексов дигидроксibenзойных кислот. квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул // X Всероссийская молодежная школа-конференция. Иваново, 23-25 марта 2022 г. : сб. научных статей. Иваново, изд-во Ивановского гос. университета. 2022. С. 194-197.
6. Финашкин Д.С., Бабков Л.М.. Структурно-динамические модели и ИК спектры гидроксibenзойных кислот и их Н-комплексов» // Девятая всероссийской научная школа-семинаа "Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами"/ под ред. проф. Ал.В. Скрипаля. Саратов: Саратовский источник, 2022. С. 295-299.