

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей, теоретической и компьютерной физики

**Структурно-динамические модели и ИК-спектры
трансконформера бегеновой кислоты**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ
студента 2 курса 2225 группы
направления 03.04.02 «Физика» Института физики

Ларионова Алексея Владимировича

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

Л. М. Бабков

Заведующий кафедрой
общей, теоретической и
компьютерной физики
профессор, д.ф.-м.н.

В. М. Аникин

Саратов

2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Выпускная квалифицированная работа (ВКР) посвящена комплексному исследованию биоорганического соединения, одноосновной предельной карбоновой кислоты - бегеновой (доказановой) кислоты, построению фрагмента цепочечного ассоциата (димера) вещества на основе метода теории функционала плотности (ТФП) и расчету их колебательного инфракрасного (ИК) спектра.

Тема является актуальной, так как данное соединение на протяжении ряда лет является объектом различных теоретических и экспериментальных исследований. Интерес, к этому соединению в настоящее время достаточно высок со стороны молекулярной биофизики, физической медицины и химии.

Для примера назовем проведенные в последнее время исследования веществ на основе бегеновой кислоты:

2021. A composite Nanosystems as a Potential Tool for the Local Treatment of Glioblastoma: Chitosan-Coated Solid Lipid Nanoparticles Embedded in Electrospun Nanofibers. Описана разработка твердых липидных наночастиц на основе бегеновой кислоты, выполняющих роль доставки лекарств, для местного лечения глиобластомы. Department of Drug Sciences, University of Pavia, Italy.

2021. Isolation and Identification of Antibacterial Bioactive Compounds From *Bacillus megaterium* L2. Описаны процессы выделения и идентификация антибактериальных биологически активных соединений из *Bacillus megaterium* L2. Бегеновая кислота, β -ситостерин и фенилуксусная кислота рассматриваются как перспективные кандидаты на получение природных антимикробных средств. Key Laboratory of Plant Resource Conservation and Germplasm Innovation in Mountainous Region, Collaborative Innovation Center for Mountain Ecology & Agro-Bioengineering, Institute of Agrobioengineering, Guizhou University, Guiyang, China.

2020. Nurte Şahan, Halime Paksoy. Designing behenic acid microcapsules as novel phase change material for thermal energy storage applications at medium temperature. Описывается разработка микрокапсул бегеновой кислоты в качестве нового материала с фазовым переходом для хранения тепловой энергии при средних температурах. International Journal of Energy Research.

2020. Sara Shahriyar, Somayeh Taymouri, Sedigheh Saberi, Parvin Asadi, Majid Tabbakhian. Preparation and characterization of itraconazole loaded nanomicelles based on dextran-behenic acid for cutaneous leishmaniasis treatment. Описывается разработка наномицелл на основе декстранбегеновой кислоты (DEX-BA), которые направляют доставку итраконазола (ITZ) к макрофагам и усиливают его токсическое действие против паразитов-лейшманий.

Новизна темы ВКР заключается в том, что в данной работе решаются следующие задачи:

построение структурно-динамических моделей молекулы транс-конформера и димера бегеновой кислоты в гармоническом приближении;

проводится интерпретация измеренного ИК спектра этого соединения,

предложена интерпретация измеренного ИК спектра фрагмента его цепочечного ассоциата и проведен сравнительный анализ влияния карбоксильной группы на характеристики вещества.

Структура ВКР. Выпускная квалификационная работа представлена на 53 страницах и состоит из введения, двух разделов и заключения. Список использованных источников содержит 49 наименований. В тексте присутствует 22 рисунка и 3 таблицы.

В 1 разделе рассмотрены различные методы расчета электронной структуры: метод Хартри, метод Хартри-Фока, полуэмпирический метод, метод функционала плотности, а также описаны учет межмолекулярного взаимодействия и базисный набор.

Во 2 разделе кратко рассмотрены возможности применения САПР Gaussian'09 для получения моделей, характеристик и ИК-спектров транс-конформеров бегеновой кислоты. Приведена структурно-динамическая модель фрагмента цепочечного ассоциата соединения.

В заключении приведены основные выводы по результатам проведенных исследований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрены аспектные характеристики работы, обоснована актуальность выбранной темы ВКР, 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. На основе моделирования методами квантовой теории в настоящее время рассчитываются основные параметры адиабатических потенциалов: энергии основного и ближайших возбужденных электронных состояний, геометрия молекулы, её силовые постоянные, дипольный момент, элементы тензора поляризуемости. Перечисленные параметры используются при расчётах частот и интенсивностей в спектрах ИК и КР-активностей: появилась, т.о., возможность использовать результаты, полученные методами квантовой химии в задачах спектроскопии.

Методы колебательной спектроскопии широко применяются для анализа динамики тяжёлой подсистемы молекулярных систем. Их преимуществом перед другими методами спектроскопии (электронная, ядерного магнитного резонанса и т.д.) является доступность и 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) [1-3], 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 обращающаяся 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 разделе 2 производилось моделирование структур и колебательных спектров двух молекул бегеновой кислоты – транс-мономера и транс-димера. Их структура показана на рисунке 1.

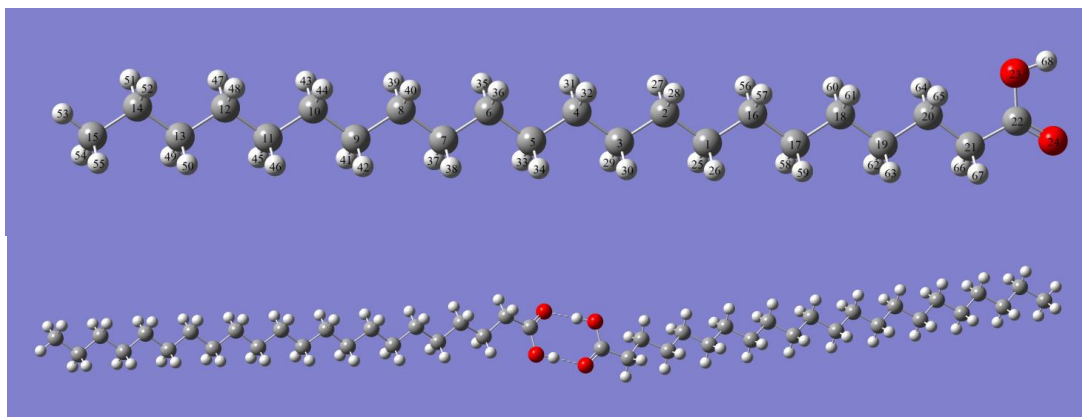


Рисунок 1. Строение транс-мономера (вверху) и транс-димера (внизу) бегеновой кислоты

На рисунке 2 представлены рассчитанные молекулярные спектры для различных спектральных диапазонов.

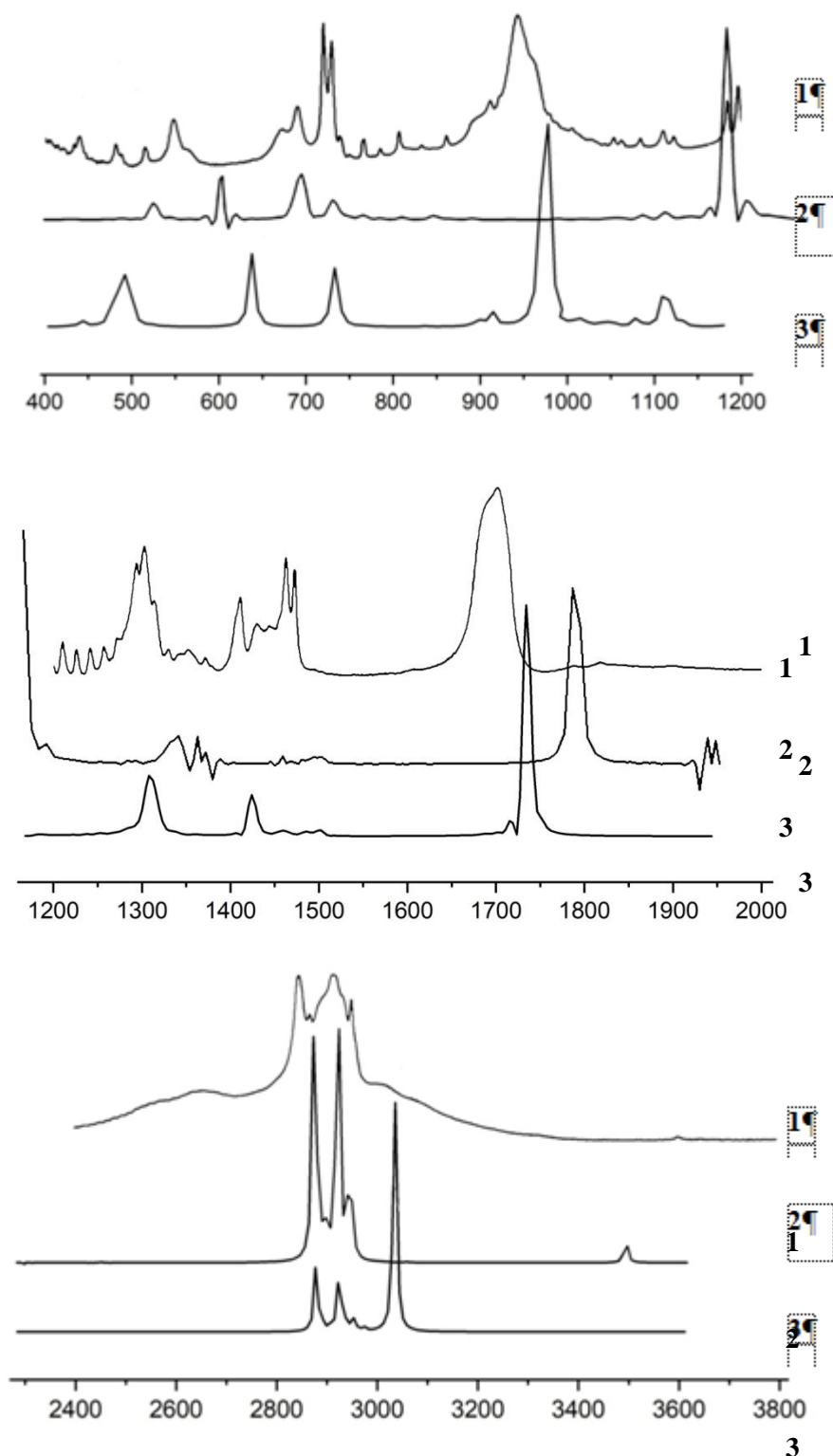


Рисунок 2 Экспериментальный(1) и рассчитанные (2-мономер, 3-димер) ИК спектры молекулы транс-конформера бегеновой кислоты

После моделирования структур и колебательных спектров молекул было проведено сравнение их спектров. В области $400 - 750 \text{ cm}^{-1}$, где проявляются плоские деформационные колебания димерного кольца и маятниковые деформационные ко-

лебания метиленовых групп CH_2 AP мы наблюдаем выраженные пики интенсивности у димера, в то время как у мономера выраженная "гребенка" как у эксперимента. Область $900-1000 \text{ см}^{-1}$ в которой проявляется неплоское деформационное колебание связи O-H, проявляется в димере более ярко и приближенна к эксперименту. В области $1200-1400$ у димера проявляются пики интенсивности, приближенные к эксперименту, а также в области $1410-1540 \text{ см}^{-1}$, где проявляются плоские деформационные колебания: $\beta(\text{COH})$ димерного кольца и $\alpha(\text{HCH})$ метильной группы CH_3 и ножничные группы CH_2 . Область $1650-1750 \text{ см}^{-1}$ представлена, и в транс-димере и в транс-мономере, очень интенсивной полосой, соответствующей валентному колебанию связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы. Область $2830-2960 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей C-H AP. Распределение интенсивности в этой области измеренного спектра качественно согласуется с измеренным и нечувствительны к образованию водородной связи. Вплотную к этой области с высокочастотной стороны в рассчитанном спектре проявляется валентное колебание связи O-H аномально большой интенсивности, проявляющаяся в димере, относительно нашего мономера, но все ещё сильно отличающаяся от экспериментального спектра, где ему соответствует аномально широкая полоса ($2500-3300 \text{ см}^{-1}$) с аномально большой интенсивностью, являющаяся основным характерным признаком наличия водородной связи.

Далее был произведен качественный анализ результатов моделирования структурно-динамических моделей цис- и транс-конформеров бегеновой кислоты. А также более близкое рассмотрение экспериментов с бегеновой кислотой при различных температурах $11-360\text{K}$, на основе которого и было составлено заключение данной работы [5][6].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На основе результатов построения структурно-динамических моделей молекулы бегеновой кислоты и конформеров ее димеров, изучения работ по цис-конформерам[5][6] и более близкого рассмотрения экспериментов с бегеновой кислотой при различных температурах $11-360\text{K}$ [5][6] сделан вывод, что предположение о причинности температурных изменений ИК спектров, в основном заключена в динамике водородной связи.

Если последовательно рассматривать динамику эксперимента по температурам*, а затем посмотреть на сравнение цис- и транс-молекул, становится ясно, что в пределах $600-1000\text{см}^{-1}$, более показательным, по отношению к эксперименту, для нас является цис-димер, так как на данном участке он более показателен и близок к эксперименту. Но по мере увеличения температуры, показательность цис-димера улетучивается и он транс-конформеризуется.

В области $1200-2000$, по моему сравнению, транс-димер в данной области, уже больше походит на эксперимент, нежели цис-молекула. И далее идет область высокой интенсивности $2400-3800\text{см}^{-1}$, в которой димеры уже не показательны из-за больших расхождений с экспериментом.

Далее картина спектра начинает плыть при приближении к температуре кипения и все больше наши цис- и транс мономеры, становятся похожи на эксперимент. Поэтому было выдвинуто заключение, что в начале эксперимента, димер находится в состоянии цис- плавно переходя в транс- и на более высоких частотах, уже распадется на мономеры, особенно, чем ближе бегеновая кислота к переходу из твердого вещества в жидкость.

Список использованных источников

1. Кларк Т. Компьютерная химия. М., «Мир», 1990. 383 с.
2. Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al., Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.
3. Foresman J.B., Frisch A. Exploring chemistry with electronic structure methods. Second edition. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA. 1996. 358 p.
4. Сатанин . А.М. Введение в теорию функционала плотности. [Электронный ресурс]. URL: http://www.unn.ru/books/met_files/Intro_DFT.pdf
5. Bezrodna T. Temperature dynamics of dimer formation in behenic acid: FT-IR spectroscopic study// Journal of Molecular Structure. 2013. Vol.1040. P.112-116
6. Л.М. Бабков. Молекулярное моделирование, конформационная подвижность, водородная связь и ИК спектры бегеновой кислоты // Вопросы прикладной физики: Межвузовский научный сборник. Саратов: Издательство Саратовского университета, 2023. Вып. 30. С. 28-43.