

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Тукачев Никита Витальевич

**Строение и конформационная динамика молекул простейших амидов в
основном и низших возбужденных электронных состояниях**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

19 июля 2017

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

- Научный руководитель** – Годунов Игорь Андреевич, доктор химических наук, профессор
- Официальные оппоненты** – Цирельсон Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, заведующий кафедрой квантовой химии
- Столяров Андрей Владиславович, доктор физико-математических наук, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, заведующий кафедрой лазерной химии
- Слизнев Валерий Викторович, кандидат химических наук, Ивановский государственный химико-технологический университет, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «6» октября 2017 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ, ауд. 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/60722037/>

Автореферат разослан «12» июля 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Движения большой амплитуды, такие как внутреннее вращение и инверсия, обуславливают конформационное многообразие нежестких органических молекул и поэтому представляют существенный интерес для структурной химии. Способность большинства органических соединений существовать в виде нескольких различных по строению конформеров находит отражение в электрических, оптических и термодинамических свойствах веществ, их реакционной способности и в механизмах химических реакций с их участием [1-4]. При интерпретации экспериментальных данных, а также для предсказания химических и физических свойств веществ, образованных конформационно нежесткими молекулами, широко используются методы, включающие построения сечений поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) по координатам движений большой амплитуды, например потенциальных функций внутреннего вращения и инверсии. На нынешнем этапе развития конформационного анализа основным методом получения таких сечений является квантово-химический расчет.

Интересными объектами как для экспериментальных, так и для теоретических исследований являются амиды (RCONHR'). В литературе эти соединения часто выступают в роли простейших моделей пептидной связи CONH , которая является важным структурообразующим элементом полипептидных цепей белковых молекул. Известно, что выбранные нами для исследования молекулы простейших амидов (формамида HCONH_2 , ацетамида CH_3CONH_2 , *N*-метилформида HCONHCH_3 и *N*-метилацетамида $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$) являются конформационно нежесткими в основном (S_0) электронном состоянии, а движения большой амплитуды (в частности, внутреннее вращение относительно CN связи) могут иметь сложный характер.

Из литературы известно, что в молекулах олиго- и полипептидов, содержащих несколько различных хромофорных групп, в возбужденных электронных состояниях могут протекать процессы, связанные с переносом

возбуждения с одного хромофора на другой, что может привести к увеличению вероятности безызлучательных переходов. Например, в работе [5] один из рассматриваемых механизмов тушения флуоресценции связан с переносом возбуждения с ароматического заместителя на пептидный фрагмент. Таким образом, исследование движений большой амплитуды, структурно связанных с пептидным фрагментом, на примере молекул простейших амидов может представлять интерес при изучении механизмов фотохимических процессов, протекающих в более сложных пептидах. Тем не менее, данные, даже теоретические, о строении рассматриваемых в нашей работе амидов в низших возбужденных синглетном (S_1) и триплетном (T_1) электронных состояниях малочисленны, а их конформационное поведение в этих, наиболее интересных с точки зрения фотохимии, электронных состояниях не изучено.

Из рассматриваемых в настоящей диссертации молекул наиболее детально исследованной ранее является молекула формамида в основном электронном состоянии: для нее установлена r_s структура, энергии колебательных переходов определены как экспериментально, так и теоретически (с использованием более строгих, чем традиционное гармоническое приближение, методов, основанных на колебательной теории самосогласованного поля (VibSCF) и на вариационном методе решения колебательной задачи). Поэтому представленное в нашей работе исследование формамида в S_0 состоянии служит главным образом для изучения надежности используемых нами методов решения электронной и колебательной задач. Молекулы ацетамида, *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида менее изучены, и при исследовании строения и конформационном анализе этих молекул следует опираться на данные о надежности неэмпирических методов, полученные для формамида. Ввиду малого количества экспериментальных данных, исследование строения молекул амидов в возбужденных электронных состояниях носит предсказательный характер.

Методология. Проведенное исследование молекул простейших амидов логически состоит из двух последовательных частей: решение электронной и ядерной задач.

Для решения электронной задачи нами использовались неэмпирические методы квантовой химии. Для амидов в основном электронном состоянии (S_0) использовались одноконфигурационные методы: MP2 (преимущественно) и CCSD(T) (для контроля качества отдельных точек ППЭ, полученных предыдущим методом) в базисных наборах cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ. Явный учет влияния остоновых электронов, как правило, не проводился. Для описания строения амидов в возбужденных электронных состояниях требовались многоконфигурационные подходы: CASSCF (применялся главным образом для генерации стартовой волновой функции для последующих двух методов), CASPT2 (основной метод для построения сечений ППЭ молекул в возбужденных состояниях) и MRCI (расчет отдельных точек ППЭ) в базисе АО cc-pVTZ. Расчеты проводились в активном пространстве, ранее хорошо зарекомендовавшем себя при расчетах молекул небольших карбонильных соединений – шесть электронов на пяти МО: σ_{co} , π_{co} , π_o , π_{co}^* , σ_{co}^* . Все квантовохимические расчеты проводились в пакете программ MOLPRO; для визуализации результатов использовалась программа Chemcraft.

С использованием этих методов рассчитывались минимумы на ППЭ амидов и сечения ППЭ по координатам движений большой амплитуды.

При решении колебательной задачи, помимо обычно используемого гармонического приближения, для описания движений большой амплитуды решались вариационным методом квантовомеханические задачи малой размерности. Анализ формы путей минимальной энергии, эффектов, связанных с увеличением размерности решаемых задач и строения узловых поверхностей получаемых колебательных волновых функций позволял судить о степени взаимосвязи различных ядерных движений.

Целью диссертационной работы является проведение конформационного анализа молекул формамида, ацетамида, *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида в S_0 , S_1 и T_1 электронных состояниях. Поэтому в данном исследовании были поставлены следующие задачи:

- 1) С использованием различных методов квантовой химии оценить равновесные геометрические параметры, вращательные постоянные и колебательные частоты конформеров этих молекул в S_0 электронном состоянии и сравнить полученные результаты с известными из литературы экспериментальными и теоретическими данными
- 2) Оценить энергии электронных переходов и описать изменения в конформационном составе и геометрическом строении, происходящие с молекулами амидов в результате релаксационных процессов после электронного возбуждения: определить число конформеров в низших синглетном S_1 и триплетном T_1 электронных состояниях, рассчитать их геометрические параметры, разности энергий и гармонические колебательные частоты.
- 3) Рассчитать сечения ППЭ по координатам движений большой амплитуды для амидов в S_0 , S_1 и T_1 электронных состояниях и на их основе проанализировать изменения в форме ППЭ при электронном возбуждении, а также оценить барьеры конформационных переходов и энергии торсионных и инверсионных колебательных переходов
- 4) На основе полученных данных провести сравнительный анализ результатов решения колебательных задач различной размерности. Выделить общие закономерности, характерные для описываемых в работе первых членов гомологического ряда амидов.

Научная новизна.

- 1) Впервые показано, что для молекул формамида и ацетамида в S_1 и T_1 электронных состояниях характерны 3 четверки эквивалентных

конформеров, а для *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида – 6 пар зеркально-симметричных конформеров

- 2) Впервые получены неэмпирические оценки геометрических параметров, вращательных постоянных и колебательных частот для различных конформеров молекул *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида в S_1 и T_1 электронных состояниях
- 3) Впервые были получены сечения ППЭ молекул амидов в возбужденных S_1 и T_1 электронных состояниях
- 4) Была исследована конформационная динамика всех четырех молекул в этих электронных состояниях: оценены разности энергий конформеров, построены пути наименьшей энергии на различных сечениях ППЭ, рассчитаны барьеры конформационных (торсионных и инверсионных) переходов
- 5) Для ацетамида и *N*-метилформамида в S_0 электронном состоянии впервые были проведены расчеты частот колебаний большой амплитуды с учетом их ангармонического характера
- 6) С помощью анализа форм сечений ППЭ и колебательных волновых функций оценена степень взаимосвязи различных движений большой амплитуды для молекул простейших амидов в S_0 , S_1 и T_1 электронных состояниях

Теоретическая и практическая значимость. Полученные данные об амидах в возбужденных электронных состояниях позволяют, хотя бы в первом приближении, судить о конформационной динамике более сложных молекул, имеющих пептидный фрагмент. Ввиду отсутствия в литературе данных неэмпирических расчетов амидов в возбужденных состояниях, полученные в нашей работе результаты будут полезны при интерпретации и анализе экспериментальных электронно-колебательных спектров исследуемых молекул.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы по теме диссертации, проведении квантовохимических расчетов и решении колебательных задач различной размерности, обработке, интерпретации и обсуждении результатов расчетов, подготовке к печати публикаций, представлении материала на научных конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Равновесные геометрические параметры, вращательные постоянные, гармонические колебательные частоты формамида, ацетамида, *N*-метилформида и *N*-метилацетамида в S_0 , S_1 и T_1 электронных состояниях.
- 2) Результаты анализа форм сечений ППЭ амидов в этих электронных состояниях: величины разностей энергий конформеров, барьеров конформационных переходов, пути наименьшей энергии.
- 3) Оценка энергий колебательных переходов для движений большой амплитуды в рамках модели отделения этих движений от малых колебаний.

Достоверность результатов обусловлена использованием протестированных теоретических методов исследования строения и конформационной динамики небольших органических молекул и сопоставлением с имеющимися в литературе теоретическими и экспериментальными данными. Полученные результаты были опубликованы в рецензируемых периодических изданиях, т.е., было получено независимое экспертное заключение о корректности работы. Полученные на различных этапах проведенного исследования результаты выносились на открытое обсуждение в научном сообществе.

Апробация работы. Результаты, полученные в диссертационной работе, были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях: XV Симпозиум по

межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Россия, Петрозаводск, 2010); Выставка инновационных проектов в химии (Россия, Москва, 2011); XVIII международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Россия, Москва, 2011); Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул. V школа-семинар молодых ученых (Россия, Иваново, 2011); 14th European Symposium on gas phase electron diffraction (Russia, Moscow, 2011); V Молодежная конференция ИОХ РАН (Россия, Москва, 2012); XVII Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2012 (Russia, Tomsk, 2012); XVI Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Россия, Иваново, 2012); XX международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Россия, Москва, 2013); VI Всероссийская молодежная школа-конференция Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул (Россия, Иваново, 2013); Methods and Applications of Computational Chemistry. 5th International Symposium. (Ukraine, Kharkiv, 2013); XXI международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Россия, Москва, 2014); VI Молодежная конференция ИОХ РАН (Россия, Москва, 2014); VII Всероссийская молодежная школа-конференция Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул (Россия, Иваново, 2015); XVIIIth Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy (Russia, Tomsk, 2015); XVIII Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Россия, Ярославль, 2016); ESPA 2016. 10th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (Castellón de la Plana, Spain, 2016); International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (MPS2016) (Russia, Moscow, 2016); XXV Съезд по спектроскопии (Россия, Троицк, Москва, 2016).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 24 публикациях: из них 5 статей (входят в перечень рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК и индексируемых в Web of Science и Scopus) и 19 тезисов докладов в сборниках российских и международных научных конференций.

Структура и объем диссертации. Настоящая диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, методической и расчетной части, а также обсуждения, основных результатов и выводов, списка литературы и приложений. Материал изложен на 147 страницах, содержит 49 рисунков и 43 таблицы. Библиография включает 111 наименований источников.

Основное содержание работы.

Во Введении приведена актуальность темы исследования, поставлена цель и сформулированы задачи, описана научная новизна и обрисована теоретическая и практическая значимость работы.

В Главе 2 (Обзор литературных данных) представлена актуальная на момент написания экспериментальная и теоретическая информация о геометрическом строении и колебаниях исследуемых молекул RCONHR' в основном электронном состоянии. Основное внимание было уделено структурным и спектральным данным, связанным с движениями большой амплитуды – внутренними вращениями и неплоскими колебаниями. Так, отмечены проблемы планарности фрагмента CNHR' и значительных разногласий между экспериментальными и теоретическими оценками частот для неплоского колебания этого фрагмента, а также вопрос о равновесной ориентации метильных волчков (и корректность его постановки ввиду аномально малых барьеров на соответствующих ПФВВ). Представлена также и имеющаяся информация по амидам в возбужденных электронных

состояниях, касающаяся почти исключительно воспроизведения известных из эксперимента энергий вертикальных переходов.

В Главе 3 (Методы расчета) описывается концептуальная часть работы. Общая схема проведенного исследования включает три основных этапа:

- 1) *Ab initio* расчет 1D, 2D и 3D сечений ППЭ молекулы в исследуемых электронных состояниях, отвечающих торсионному и инверсионному движениям ядер, определение конформационного состава, геометрических параметров и колебательных частот в гармоническом приближении;
- 2) Решение вариационным методом 1D, 2D и 3D колебательных задач, описывающих движения большой амплитуды, с модельным гамильтонианом вида:

$$\hat{H}(\varphi_1, \dots, \varphi_n) = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial \varphi_i} B_{ij}(\varphi_1, \dots, \varphi_n) \frac{\partial}{\partial \varphi_j} + V(\varphi_1, \dots, \varphi_n),$$

где B_{ij} – кинематические параметры, V – потенциальная функция.

Необходимые для решения вариационных колебательных задач значения параметров модельного гамильтониана B_{ij} и V находились по данным о геометрических параметрах и полных энергиях, рассчитанных описанными выше неэмпирическими методами.

- 3) Отнесение рассчитанных колебательных спектров молекул и сравнение с имеющимися экспериментальными данными.

В Главах 4 и 5 содержатся результаты проведенных расчетов и их обсуждение.

Согласно полученным с использованием методов квантовой химии данным о геометрическом строении молекулы формамида, различные подходы по-разному воспроизводят строение фрагмента CNH_2 : некоторые методы предсказывают плоское строение этого фрагмента, некоторые – заметно пирамидальное. Однако, во втором случае относительная энергия максимума на потенциале неплюского колебания аминогруппы,

соответствующего плоской конфигурации, значительно меньше энергии нулевого колебательного уровня. Полученные нами оценки других равновесных геометрических параметров формамида находятся в очень хорошем согласии как с известными из литературы, так и с r_s -параметрами. Из-за упомянутых выше отличий в теоретическом описании очень пологой окрестности минимума на ППЭ формамида, гармонические частоты неплоского колебания аминогруппы, рассчитанные как нами, так и, ранее, другими авторами, могут отличаться почти в три раза (при этом гармонические частоты других колебательных мод, рассчитанные разными методами квантовой химии, дают близкие результаты). В одной из работ для получения корректной оценки частоты этого неплоского колебания авторы решали двумерную колебательную задачу с сечением ППЭ, построенным с использованием метода MP2/6-311G** [6]. В настоящей диссертационной работе было рассчитано аналогичное сечение ППЭ по другим координатам, полученное тем же квантовохимическим методом в другом базисном наборе; полученные нами оценки частоты неплоского колебания аминогруппы очень близки как к упомянутым литературным, так и к экспериментальным данным. Так как метод MP2 в базисе АО aug-cc-pVTZ для молекулы формамида позволил получать оценки геометрических параметров и колебательных частот, хорошо согласующиеся с известными из литературы теоретическими и экспериментальными данными, а также в силу относительно низкой вычислительной сложности метода (что особенно важно при расчетах большого числа точек для построения сечений ППЭ), этот метод использовался также и для проведения аналогичных расчетов различных сечений ППЭ ацетамида, *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида. Полученные результаты позволяют рекомендовать метод MP2/aug-cc-pVTZ для оценки геометрических параметров и колебательных частот схожих молекул с большим числом атомов.

Расчеты геометрических параметров и колебательных частот формамида в S_1 и T_1 электронных состояниях были выполнены с

использованием методов, учитывающих многоконфигурационность волновой функции – CASSCF, CASPT2 и MRCI. Используемое в методе CASSCF активное пространство – шесть электронов на пяти МО (σ_{co} , π_{co} , n_o , π_{co}^* , σ_{co}^*) – как было показано в литературе на примере расчетов строения небольших карбонильных соединений в состояниях $^{1,3}(n_o, \pi_{co}^*)$ типа, является приемлемым для оценки барьеров конформационных переходов и энергий колебательных уровней в этих системах. При проведении расчетов молекул амидов в $^{1,3}(n_o, \pi_{co}^*)$ электронных состояниях с этим активным пространством было установлено, что оно достаточно устойчиво к изменению геометрических параметров: при изменении угловых координат, описывающих движения большой амплитуды, не меняется орбитальный состав активного пространства. Проведенные для формамида тестовые расчеты в большем активном пространстве предсказывают очень схожие геометрические параметры, но несколько отличаются в оценках барьеров и разностей энергий конформеров. Сравнение рассчитанных нами энергий вертикальных переходов с экспериментальными и рассчитанными ранее продемонстрировало, что применение теории возмущений уже во втором порядке (CASPT2) позволяет значительно улучшить оценки метода CASSCF. На примере тестовых расчетов конформера с самой низкой энергией формамида в S_1 электронном состоянии было показано, что расширение базисного набора не приводит к существенному изменению геометрических параметров и гармонических частот. Таким образом, для получения качественных представлений о форме ППЭ амидов в S_1 и T_1 электронных состояниях может быть использован метод CASPT2(6-5)/cc-pVTZ. Так как в литературе отсутствуют экспериментальные данные, посвященные электронно-колебательным спектрам исследуемых амидов в газовой фазе, а имеющиеся немногочисленные расчетные результаты получены в рамках использования устаревших полуэмпирических методов, полученные в нашей работе данные имеют исключительно предсказательный характер.

При проведении конформационного анализа молекул простейших амидов RCONHR' в основном электронном состоянии более детального обсуждения заслуживают некоторые важные особенности строения ППЭ: очень пологие в окрестности минимумов потенциальные функции, отвечающие неплоскому колебанию ядер локального окружения атома азота, а для ацетамида, *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида – относительно низкие барьеры вращения метильных групп. Так, барьер вращения метильной группы молекулы ацетамида, согласно данным, полученным из анализа микроволновых спектров, аномально низок (25 см^{-1}), при этом наши расчеты предсказывают очень близкую величину – 27 см^{-1} . Для *N*-метилформамида наши расчеты качественно корректно демонстрируют очень большое различие между величинами барьеров вращения метильного волчка в *транс*- и *цис*-конформерах, заметно отличающимися по абсолютной величине. Так, экспериментальная величина барьера вращения метильных волчков для *транс*-конформера составляет 53.9 см^{-1} , для *цис* – 301 см^{-1} . Наши расчеты методом MP2/aug-cc-pVTZ оценивают эти барьеры в 35 см^{-1} и 362 см^{-1} , соответственно. Для *транс*-*N*-метилацетамида не удалось даже качественно воспроизвести близость барьеров вращения двух метильных волчков.

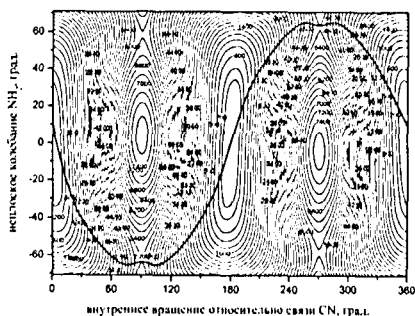


Рисунок 1. 2D сечение ППЭ по координатам внутреннего вращения относительно связи CN и неплоского колебания аминогруппы в молекуле ацетамида в S_0 состоянии. Здесь и далее тонкие линии соответствуют линиям равной энергии, числа – энергии в см^{-1} , жирная линия – торсионному пути наименьшей энергии.

Для всех исследованных в работе амидов в S_0 состоянии выявлена сильная взаимосвязь между двумя движениями большой амплитуды – внутренним вращением относительно центральной связи CN и неплоским колебанием атомов локального окружения атома азота. Наглядным проявлением такой взаимосвязи является форма путей минимальной энергии: для всех четырех молекул при расчете соответствующей ПФВВ можно видеть, что при увеличении угла внутреннего вращения строение фрагмента CNHR' меняется с плоского или почти плоского до пирамидального (угол выхода связи CN из плоскости NHR' в переходном состоянии $\approx 60^\circ$, см. рис. 1). Также, энергии колебательных переходов, полученные в результате решения колебательных задач для этих двух движений большой амплитуды, существенно отличаются от полученных в одномерном и тех двумерных приближениях, в которых такая взаимосвязь не учтена. Формы проекций узловых поверхностей для колебательных волновых функций *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида также указывают на такую взаимосвязь. Таким образом, чтобы получить корректную оценку энергий колебательных переходов для этих двух движений большой амплитуды при решении колебательной задачи в *использованных нами естественных координатах*, необходимо явно учитывать оба этих движения. Можно предположить, что для более сложных молекул с пептидной связью будут наблюдаться схожие явления.

Известные из литературы расчетные данные (например, [7]) предсказывают, что переход формамида и *N*-метилацетамида из основного (S_0) в низшие возбужденные S_1 и T_1 электронные состояния приводит к сильным пирамидальным искажениям фрагментов RCON и CNHR' и к появлению различных конформеров. Проведенные нами расчеты вертикальных и адиабатических энергий возбуждения показывают, что избытка энергии, полученной молекулой в результате электронного возбуждения, будет достаточно для преодоления барьеров на ППЭ в S_1 и T_1 состояниях (см., табл. 1). Различные конформационные переходы могут приводить к наблюдавшейся

экспериментально *цис-транс* фотоизомеризации *N*-замещенных молекул амидов.

Таблица 1.

Экспериментальные и рассчитанные энергии электронных и конформационных переходов молекулы *N*-метилацетамида

	$\Delta E_{\text{верт}}$, эВ		$\Delta E_{\text{эл}}$, эВ	Изб., см^{-1}	$\Delta E_{\text{конф}}$, см^{-1}
	Эксп. [8]	Расчет CASPT2(6-5)/cc-pVTZ			
$S_1 \leftarrow S_0$	5.5	5.56	4.34	≈ 9800	< 1600
$T_1 \leftarrow S_0$	—	5.32	4.08	≈ 10000	< 1700

Для всех рассмотренных в нашей работе простейших амидов в S_1 и T_1 электронных состояниях на 2D сечениях ППЭ по координатам внутреннего вращения относительно центральной CN связи и одной из двух инверсий имеются шесть минимумов (напр., рис. 2). В силу перестановочной симметрии двух ядер водорода аминогруппы формамида и ацетамида, обуславливающей определенную симметрию данных сечений ППЭ, для этих двух молекул “уникальными” являются лишь три минимума, которые могут быть получены друг из друга вращением группы NH_2 относительно связи CN; для *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида такие сечения ППЭ несимметричны, и все шесть минимумов имеют различную энергию. Решение колебательных задач позволяет утверждать, что в каждом минимуму на ППЭ этих молекул действительно соответствует конформер (т.е. в каждой потенциальной яме помещается хотя бы один колебательный уровень). Тем не менее, следует иметь в виду, что барьеры конформационных (как правило, торсионных) переходов из некоторых минимумов (например, **3a,b** для формамида и ацетамида) очень малы, и использование более совершенных методик расчета может привести к тому, что в соответствующей “яме” не окажется ни одного собственного колебательного уровня.

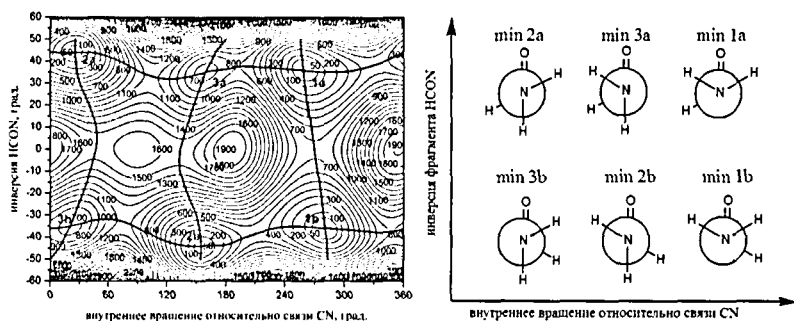


Рисунок 2. 2D сечение ППЭ молекулы формамида в S_1 состоянии, рассчитанное методом CASPT2(6-5)/cc-pVTZ, и проекции Ньюмена конформеров, соответствующих минимумам на этом сечении.

По сравнению с амидами в основном электронном состоянии, для молекул амидов в рассмотренных возбужденных электронных состояниях взаимосвязь движений большой амплитуды проявляется в меньшей степени. Для всех конформеров ацетамида, *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида в S_1 и T_1 состояниях барьеры вращения метильных волчков составляют не менее 500 см^{-1} (т.е. в данном случае свободного вращения не происходит) и не превосходят 900 см^{-1} . Вращение фрагментов RCO и CNHR' относительно центральной связи CN, которое для амидов в основном электронном состоянии приводило к заметной деформации фрагмента CNHR', в возбужденных оказывает малое влияние на геометрическое строение этих двух пирамидальных фрагментов (что находит отражение в формах торсионных путей наименьшей энергии, близких к прямым). Энергии торсионных колебательных переходов, полученные при решении различных колебательных задач (в том числе и гармонической), как правило, очень хорошо согласуются друг с другом. Тем не менее, инверсионные частоты во всех случаях довольно заметно отличаются от гармонических оценок. Судя по

виду волновых функций, с ростом квантовых чисел колебательные уровни быстро становятся смешанными.

Основные результаты и выводы.

1. На основе сравнения полученных в нашей работе данных о геометрическом строении, форме ППЭ и колебательных частотах молекулы формамида в основном электронном состоянии с известными из литературы экспериментальными и теоретическими данными, исследована надежность различных методов решения электронной задачи для молекул простейших амидов в S_0 состоянии. Выбраны методы, способные качественно верно описывать особенности строения ППЭ амидов: в S_0 состоянии – MP2/aug-cc-pVTZ или cc-pVTZ, в S_1 и T_1 состояниях – CASPT2/cc-pVTZ.
2. Используя выбранные неэмпирические методы расчета, рассчитаны геометрические параметры и колебательные частоты молекул ацетамида, *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида в S_0 электронном состоянии. Показано, что фрагмент CNHR' исследуемых молекул в этом электронном состоянии является эффективно плоским. Для ацетамида и *N*-метилформамида получены оценки высот барьеров вращения метильных волчков, удовлетворительно согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными.
3. Показано, что в результате изменений геометрических параметров амидов, вызываемых электронными переходами типа $^{1,3}(n_o \rightarrow \pi_{co}^*)$, помимо ожидаемого заметного увеличения длины связи CO, происходят сильные пирамидальные искажения плоских в S_0 состоянии фрагментов RCON и CNHR' и взаимный поворот этих фрагментов относительно центральной связи CN, что приводит к появлению трех четверок (для формамида и ацетамида) или шести пар (для *N*-метилформамида и *N*-

метилацетамида) эквивалентных конформеров в S_1 и T_1 электронных состояниях.

4. Рассчитаны геометрические параметры и колебательные частоты всех конформеров амидов в S_1 и T_1 состояниях. На примере молекул формамида и ацетамида показано, что использование различных неэмпирических методов (CASPT2 и MRCI) дает очень схожие результаты. Также, продемонстрировано близкое строение соответствующих конформеров в S_1 и T_1 электронных состояниях.
5. Для амидов в S_0 , S_1 и T_1 электронных состояниях были построены 1D, 2D и 3D сечения ППЭ по координатам, описывающим движения большой амплитуды. Были вычислены высоты барьеров различных конформационных переходов. В результате решения соответствующих 1D, 2D и 3D колебательных задач получены энергии колебательных переходов, хорошо согласующиеся с имеющимися для формамида и ацетамида в S_0 состоянии экспериментальными данными. Показана неоднозначность имеющегося на данный момент отнесения частот внутреннего вращения относительно центральной связи CN и неплоского колебания HNCC для конформеров *N*-метилформамида и *N*-метилацетамида в S_0 состоянии.
6. Форма сечений ППЭ и решение соответствующих колебательных задач позволила установить сильную взаимосвязь внутреннего вращения относительно центральной связи CN и неплоского колебания фрагмента CNHR' в молекулах амидов в S_0 состоянии. Вращение метильных волчков в исследованных молекулах, по-видимому, можно с удовлетворительной точностью описывать в рамках одномерного приближения.

Благодарности

Автор выражает свою благодарность:

- своему научному руководителю д.х.н. И.А. Годунову и к.х.н. В.А. Батаеву за многолетнее руководство научной работой;
- к.х.н. А.В. Абраменкову за предоставленные им оригинальные программные пакеты и внесение в них различных модификаций по просьбе автора;
- коллективу лаборатории молекулярной спектроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова за бесценные советы на лабораторных семинарах

Список сокращений

ППЭ поверхность потенциальной энергии

1D, 2D, 3D одно-, дву- и трехмерные (сечения ППЭ, приближения...)

MP2 теория возмущений Меллера-Плессета во втором порядке

CCSD(T) метод связанных кластеров с явным учетом одинарных и двойных возбуждений и учетом тройных по теории возмущений

CASSCF метод многоконfigurационного самосогласованного поля в полном активном пространстве

CASPT2 многоконfigurационная теория возмущений Рэля-Шредингера в полном активном пространстве

МО молекулярная орбиталь

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах, индексируемых в WoS и Scopus

1. **Tukachev N.V., Bataev V.A., Abramnikov A.V., Godunov I.A.** Structure and conformational dynamics of a formamide molecule in the ground and lowest excited electronic states // Computational and Theoretical Chemistry. 2016. N 1080. P.23-32
2. **Tukachev N.V., Bataev V.A., Godunov I.A.** Conformational analysis of acetamide in the ground and lowest excited electronic states // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2017. N 192. P.30–41

3. **Tukachev N.V., Bataev V.A., Godunov I.A.** Conformational analysis of *N*-methylformamide in ground S_0 and excited S_1 and T_1 electronic states // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2016. N 177. P.291-300
4. **Tukachev N.V., Bataev V.A., Godunov I.A.** On large amplitude motions of simplest amides in the ground and excited electronic states // European Physical Journal: Web of Conferences. 2017. N 132. P.3048
5. **Tukachev N.V., Bataev V.A., Godunov I.A.** Conformational analysis of *N*-methylacetamide molecule in the ground and excited electronic states // Computational and Theoretical Chemistry. 2017. doi: 10.1016/j.comptc.2017.05.002

Тезисы конференций

1. **Тукачев Н.В., Батаев В.А., Годунов И.А.** Конформационные свойства простейших амидов в основном и возбужденных электронных состояниях // XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Петрозаводск, 2010, с. 107-107
2. **Тукачев Н.В., Батаев В.А., Годунов И.А.** Строение и конформационная динамика молекул простейших амидов в основном и низших возбужденных электронных состояниях // Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова. Сборник инновационных проектов. Химический факультет, Москва, 2011, с. 37-37
3. **Тукачев Н.В.** Строение и конформации молекул формамида и простейших альдегидов в основном и низших возбужденных электронных состояниях // XVIII международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”, Москва, 2011
4. **Батаев В.А., Тукачев Н.В., Годунов И.А.** Строение и конформационная динамика молекулы формамида в основном и

возбужденных электронных состояниях // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул. V школа-семинар молодых ученых, Иваново, 2011, с. 223-225

5. Bataev V.A., **Tukachev N.V.**, Godunov I.A. Conformational dynamics of formamide in the ground and excited electronic states // 14th European Symposium on gas phase electron diffraction, Moscow, 2011, p. 39-39
6. **Тукачев Н.В.**, Батаев В.А., Годунов И.А. Строение и конформационные свойства простейших амидов в основном и возбужденных электронных состояниях // XVI Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Иваново, 2012, с. 118-118
7. **Тукачев Н.В.**, Батаев В.А., Годунов И.А. Строение и конформации простейших амидов в основном и низших возбужденных электронных состояниях // V Молодежная конференция ИОХ РАН, Москва, 2012, с. 15-16
8. **Tukachev N.V.**, Bataev V.A., Godunov I.A. Shape of Potential Energy Surfaces and Conformational Dynamics of Simplest Amides Molecules in the Ground and Excited Electronic States // XVII Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2012, Tomsk, p. 156-156
9. **Тукачев Н.В.** Строение и колебательная динамика молекулы ацетамида в основном и низших возбужденных электронных состояниях // XX международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов", Москва, 2013
10. **Тукачев Н.В.**, Батаев В.А., Абраменков А.В., Годунов И.А. Многомодовый характер низкочастотных молекулярных колебаний молекул простейших амидов в основном и возбужденных электронных состояниях // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул. VI школа-семинар молодых ученых, Иваново, 2013, с. 108-110

11. **Tukachev N.V., Bataev V.A., Pupyshev V.I., Godunov I.A.**
Conformational Dynamics of Acetamide in the Ground and Excited Electronic States // Methods and Applications of Computational Chemistry. 5th International Symposium, Kharkiv, Ukraine, 2013, p. 78-78
12. **Тукачев Н.В.** Structure and conformational analysis of the formamide molecule in the ground and excited electronic states // XXI международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”, Москва, 2014
13. **Тукачев Н.В., Батаев В.А., Годунов И.А.** Строение и конформации ацетамида в основном и низших возбужденных электронных состояниях // VI Молодежная конференция ИОХ РАН (посвященная 80-летию со дня основания ИОХ РАН), Москва, 2014, с. 298-299
14. **Тукачев Н.В., Батаев В.А., Годунов И.А.** Конформационный анализ молекул простейших амидов в основном и низших возбужденных электронных состояниях // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул. VII Всероссийская молодежная школа-конференция, Иваново, 2015, с. 315-316
15. **Tukachev N.V., Bataev V.A., Godunov I.A.** Conformational analysis of the *N*-methylformamide molecule in the ground and lowest excited S_1 and T_1 electronic states // XVIII Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2015, Tomsk, p. 129-130
16. **Батаев В.А., Тукачев Н.В., Годунов И.А.** Некоторые особенности конформационного поведения содержащих карбонильную группу органических молекул в основном и возбужденных электронных состояниях // XVIII Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Ярославль, 2016, с. 22-22
17. **Tukachev N.V., Bataev V.A., Godunov I.A.** Conformational analysis of the simplest amides in the ground (S_0) and lowest excited (S_1 , T_1) electronic

- states // ESPA 2016. 10th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications, Castellón de la Plana, Spain, 2016, p. 151-152
18. **Tukachev N.V.**, Bataev V.A., Godunov I.A. Vibrational Dynamics of *N*-methylacetamide in the Ground S_0 and Lowest Excited S_1 and T_1 Electronic States // International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (MPS2016), Moscow, 2016, p. 101-101
19. **Тукачев Н.В.**, Батаев В.А., Годунов И.А. Квантовомеханическое моделирование движений большой амплитуды простейших амидов в основном и возбужденных электронных состояниях // XXV Съезд по спектроскопии, Троицк, Москва, 2016, с. 392-393

Список используемой литературы

- 1 Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.-Л.: ГИТЛ. 1949. гл. 28.
- 2 Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.-Л.: Изд. АН СССР. 1955. 640 с.
- 3 Mazzocchi P.H. et al. Photochemical studies on alkyl amides // Journal of Organic Chemistry. 1976. V 41(7). P.1279-1282
- 4 Saladino R. et al. Formamide and the origin of life // Physics of Life Reviews. 2012. V 9. P.84-104
- 5 Mališ M. et al. Unraveling the mechanisms of nonradiative deactivation in model peptides following photoexcitation of a phenylalanine residue // Journal of American Chemical Society. 2012. V 134. P.20340-20351
- 6 McCarthy W.J. et al. Out-of-plane vibrations of NH_2 in 2-aminopyrimidine and formamide // Journal of Chemical Physics. 1998. V 108. P.10116-10128
- 7 Li Y. et al. Mechanism of cis-trans isomerizations of amide and peptide excited states // J. Am. Chem. Soc. 1991. V 113(15). P.5895-5896
- 8 Kaya K. et al. Vacuum ultraviolet absorption spectra of simple amides // Theoret. Chim. Acta (Berl.). 1967. V 7. P.117-123

Заказ № 14-а/07/2017 Подписано в печать 07.07.2017 Тираж 120 экз. Усл. п.л. 1,2



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: zak@cfr.ru