

На правах рукописи

Романов Владимир Владимирович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ N-ОКСИДОВ И
ПОИСК УСТОЙЧИВЫХ ПОЛИМОРФОВ НА ОСНОВЕ
КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск – 2016

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физико-технического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Петрозаводский государственный университет» (ПетрГУ)

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, доцент,
профессор кафедры физики твердого тела, ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»,
Фофанов Анатолий Дмитриевич

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Структурной химии,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Асланов Леонид Александрович

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения имени А.А. Благонравова Российской академии наук,
Хрущов Михаил Михайлович

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук

Защита состоится «24» июня 2016 г. в 10 : 00 на заседании диссертационного совета Д212.190.06 в Петрозаводском государственном университете по адресу: 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина 33, ауд. 221

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» и на сайте <http://dssp.petrstu.ru/ds/index.php/candidats/35-romanov>

Автореферат разослан «__» мая 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук, доцент

Пикулев В.Б.

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации:

Способы исследования структуры вещества условно можно разделить на две области. В первой из них предполагается непосредственная работа с изучаемыми объектами (рентгеноструктурный анализ, различные виды спектроскопии). Другая область – это моделирование исследуемых объектов (в частности, с использованием компьютера). Выбор теоретической базы, на которой основываются способы исследования (из той и другой области) зависит от характера исследуемых объектов. Так, например, для того чтобы определить структуру кристаллической решетки необходимо применение теории рассеяния электромагнитных (рентгеновских) лучей. Для того чтобы промоделировать формирование кристаллической структуры из некоторого кластера атомов, может быть достаточно ньютоновой динамики с полужэмпирическими потенциалами взаимодействия.

Если изучаемый объект находится на наноразмерном уровне, то имеет значение не только то, как ведут себя его атомы в целом, но и то, как они ведут себя по отдельности, как взаимодействуют друг с другом. В этом случае в качестве теоретической базы должен использоваться аппарат квантовой механики. Настоящая работа посвящена реализации методики компьютерного моделирования атомных систем с использованием квантовомеханических расчетов.

Физико-химические свойства и возможные области применения исследуемых веществ в значительной степени определяются строением их молекул. Одним из методов получения информации о строении молекул является конформационный анализ. Этот метод позволяет выявить устойчивые конформации молекул, объяснить причины неустойчивости определенных конформаций и предсказать существование конформационного полиморфизма.

Конформационный анализ может быть реализован как на классической теоретической базе, так и на базе квантовой механики. Методика, реализованная в настоящей работе, представляет собой конформационный анализ, использующий теорию функционала электронной плотности. Метод функционала электронной плотности – квантовомеханический метод расчета, выбранный в данной работе по той причине, что требует относительно небольших вычислительных затрат (т.к. сама электронная плотность – функция лишь от трех пространственных координат, тогда как волновая функция зависит от

координат всех частиц, входящих в рассматриваемую систему).

В качестве объектов для апробации разработанной методики были выбраны гетероароматические N-оксиды и образуемые ими комплексные соединения, поскольку они обладают рядом интересных электронных и структурных особенностей. N-оксидная группа может выступать как в роли донора, так и в роли акцептора электронов, в зависимости от заместителей и растворителя. N-оксиды легко образуют комплексные соединения, взаимодействуя через атом кислорода N-оксидной группы, являющийся стерически легко доступным донорным центром. Гетероароматические N-оксиды и их комплексные соединения обладают различными интересными с практической точки зрения физико-химическими свойствами: магнитными, электропроводящими, нелинейно-оптическими; многие из них также проявляют высокую биологическую активность: канцерогенную, мутагенную, канцеростатическую, фунгицидную, бактерицидную, рострегулирующую. N-оксидные производные пиридина, хинолина и акридина используются или предложены к использованию в качестве лекарственных соединений. Комплексы N-оксидов пиридина используются как экологически безопасные регуляторы роста растений. Кроме того, в органической химии гетероароматические N-оксиды используются при синтезе функционально замещенных гетероциклических соединений, которые не могут быть получены другим способом, и как катализаторы.

Целью настоящей работы была разработка методики проведения эксперимента по конформационному анализу, реализуемого с применением квантовомеханических расчетов, и использование этой методики для теоретического поиска конформеров 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода; проверки возможности перегибридизации атома кислорода N-оксидной группы на примере различных производных пиридина, хинолина, а также аддукта 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом; определения энергетически выгодного положения порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном.

В ходе работы были поставлены и решены следующие **задачи**:

1) Разработка утилиты для выполнения варьирования конформационных параметров заданной атомной системы, а также решения различных дополнительных (или вспомогательных) задач.

2) Проверка гипотезы о перегибридизации атома кислорода N-

оксидной группы при изменении длины связи NO и при повороте фрагмента молекулы вокруг связи NO в молекулах производных пиридина, хинолина, а также в комплексе 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом.

3) Расчетный поиск новых конформеров 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода.

4) Поиск энергетически выгодного положения порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1) Впервые теоретически предсказаны ранее неизвестные конформеры 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода.

2) Впервые получены данные о положении порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном, подтверждающие существующую гипотезу строения этого аддукта.

Научно-практическая значимость работы:

Разработанная методика проведения экспериментов по конформационному анализу может быть применена не только к N-оксидам, но и к другим молекулярным комплексам, содержащим до нескольких десятков атомов различных элементов и помещенных в модельный объем размером до нескольких десятков ангстрем. Методика используется при проведении практических занятий по курсу «Компьютерное моделирование атомной структуры» для магистров физико-технического факультета.

Возможность получения информации о функции распределения электронной плотности позволяет расширить область проводимых экспериментов.

Положения, выносимые на защиту:

1) Разработанная методика проведения эксперимента по конформационному анализу.

2) Результаты проверки гипотез о перегибридизации атома кислорода N-оксидной группы при изменении длины связи NO и при повороте фрагмента молекулы вокруг связи NO в молекулах гетероароматических N-оксидов и их комплексных соединений соответственно.

3) Результаты расчетного поиска и анализ строения предсказанных конформеров 4-нитрохинолин-N-оксида и катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода.

4) Результаты поиска энергетически выгодного положения порфиринового цикла относительно молекул диоксана в аддукте Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном.

Апробация результатов исследования

Все основные результаты и выводы, изложенные в диссертации, докладывались на XVI Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (2012, Иваново), Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'2012, Санкт-Петербург), VI Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (2013, Иваново), Международной конференции «Molecular Complexity in Modern Chemistry» (2014, Москва, заочное участие).

Публикации

По результатам работы опубликовано две статьи в рецензируемых журналах (обе в журналах, рекомендованных списком ВАК РФ), опубликованы тезисы и сделаны доклады на четырех международных и всероссийских конференциях и семинарах.

Структура и объем диссертации

Содержание работы изложено на 163 страницах, включающих 131 страницу основного текста, 56 рисунков, 2 блок-схемы, 181 формулу. Текст состоит из введения, трех глав, заключения, 7 приложений и списка литературы, содержащего 113 наименований.

Исследования были выполнены в рамках ПСР ПетрГУ на 2012 – 2016 г.

Основное содержание работы

Во введении рассматривается актуальность тематики, формулируются и обосновываются цели и задачи работы, излагаются основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, приводится краткое содержание работы.

В первой главе приведен литературный обзор. В первом разделе излагаются основные понятия конформационного анализа и рассматривается методика построения энергетической кривой, т.е. зависимости энергии молекулы от значений конформационных параметров, не требующая квантовомеханических расчетов. Во втором разделе приведен последовательный обзор некоторых квантовомеханических методов расчета, начиная от вариационного метода Ритца до метода Хартри-Фока и теории функционала плотности (метод Кона-Шема). В третьем разделе изложены общие принципы химического строения соединений углерода, азота и кислорода на примере простейших соединений; далее эти принципы рассматриваются в применении к N-оксидам.

Во второй главе дано краткое описание программного пакета ABINIT; описывается разработанная методика проведения экспериментов по конформационному анализу, реализованная с использованием этого пакета. Приводятся результаты тестирования разработанной методики на известных атомных системах, таких как молекула этана и молекула бутана.

ABINIT – программный пакет, предназначенный для проведения расчетов на основе метода функционала плотности. В частности, с его помощью может быть рассчитана энергия некоторой заданной конформации исследуемой молекулы. Разработанная методика заключается в том, что при помощи дополнительной утилиты *conform.exe*, специально написанной для этой цели, мы можем варьировать значения конформационных параметров молекулы по некоторым заданным правилам. Утилита генерирует набор промежуточных конформаций, для каждой из которых рассчитывается значение энергии при помощи ABINIT. Таким образом, строится зависимость энергии молекулы от значений её конформационных параметров. Анализ этой зависимости и выявление локальных минимумов энергии позволяет определить устойчивые (энергетически

выгодные) конформации, называемые конформерами.

Утилита *conform.exe* также имеет дополнительные возможности: возможность визуализации функции распределения электронной плотности атомной системы (сама функция распределения электронной плотности рассчитывается при помощи ABINIT); конвертирование файлов, содержащих информацию об атомной системе, из различных форматов в формат, предназначенный для ABINIT и наоборот; а также возможность построения функции атомного рассеяния для атома, исходя из функции распределения его электронной плотности.

В третьей главе излагаются результаты проведенных экспериментов. Разделение главы на разделы и подразделы выполнено в соответствии с особенностями проводимых экспериментов.

В первом разделе описывается конформационный анализ N-оксидов. В первом подразделе первого раздела рассматривается 4-нитрохинолин-N-оксид (здесь эксперимент не связан ни с варьированием длины связи в N-оксидной группе, ни с варьированием угла поворота вокруг неё). 4-нитрохинолин-N-оксид образует три различных кристаллических фазы (формы I, II и III) [1]. Конформации молекулы в каждой из этих фаз различаются только торсионным углом вращения группы NO_2 вокруг соответствующей связи NC . Для формы I угол между плоскостью ONO и хинолиновой плоскостью составляет 18.3 градуса, для формы II он составляет 16.7 градуса, а для формы III составляет 62.7 градуса. Расчет зависимости энергии свободной молекулы от угла между указанными плоскостями позволяет определить энергетически выгодные конформации для газовой фазы. Расчет показал, что устойчивые конформации молекулы в свободном состоянии отличаются от устойчивых конформаций в кристалле (что объясняется, по всей видимости, влиянием окружающих молекул в кристалле). Минимумы на энергетической зависимости наблюдаются при значениях торсионного угла в 45 и в 90 градусов.

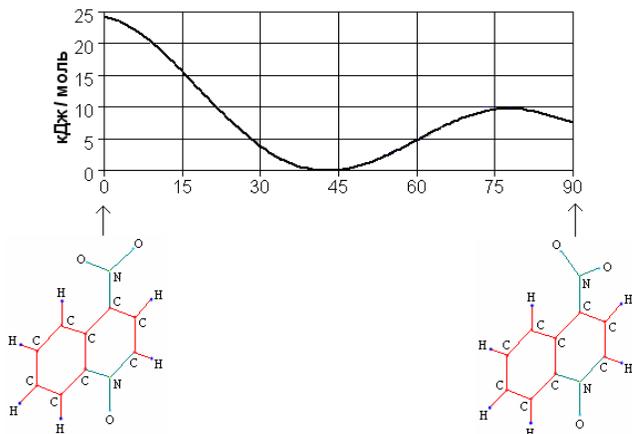


Рис. 1. Энергетические барьеры вращения группы NO_2 вокруг соответствующей связи NC в свободной молекуле N-оксида 4-нитрохинолина

Во втором подразделе рассматриваются эксперименты, связанные либо с варьированием угла поворота фрагмента молекулы вокруг связи NO (комплексные соединения гетероароматических N-оксидов: производные пиридина, производные хинолина, аддукт 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом), либо связанные с варьированием длины связи NO (гетероароматические N-оксиды, не объединенные в комплексы).

Существует гипотеза, что в комплексах соединений N-оксидов (где N-оксид присоединяется к общей молекуле через N-оксидную группу) атом кислорода N-оксидной группы может находиться как в состоянии sp^3 -гибридизации, так и в состоянии sp^2 -гибридизации [2] [3]. Цель экспериментов, связанных с варьированием угла поворота фрагмента молекулы вокруг связи NO в производных пиридина и хинолина – проверка данной гипотезы.

Для проверки этой гипотезы были выбраны катионы семисолей нескольких N-оксидов, так как слабое взаимодействие между атомом кислорода N-оксидной группы и кислотным центром (в данном случае атомом водорода) должно благоприятствовать sp^2 -гибридизованному состоянию атома кислорода. Кроме того, симметричная структура (лиганд)- H^+ -(лиганд) значительно облегчает расчет конформационных зависимостей: нам достаточно рассмотреть вращение только одного из лигандов. Поворот лиганда осуществлялся против часовой стрелки, если смотреть от атома O в сторону атома N ; нулевому углу соответствует конформация из Кембриджской структурной базы данных (КСБД) или

определенная из РСА.

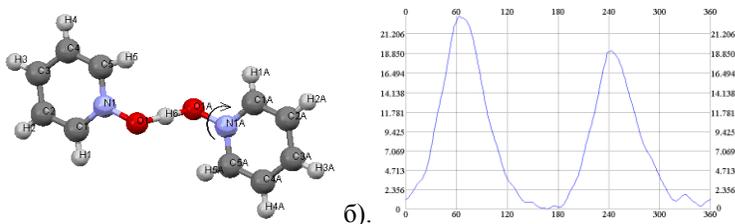
Структуры производных пиридина (бис(пиридин-N-оксид)водорода, бис(2-метилпиридин-N-оксид)водорода, бис(2,6-дипиридин-N-оксид)водорода) была взята из КСБД [4] [5] [6], а структура бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода была определена методом РСА. В этих структурах, атом кислорода в N-оксидной группе находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В эксперименте осуществлялся поворот одной из N-оксидных молекул (N-оксид пиридина, N-оксид 2-метилпиридина, N-оксид 2,6-диметилпиридина или N-оксид 4-хлорхинолина соответственно) вокруг связи NO . При определенном угле поворота, атом кислорода N-оксидной группы должен иметь sp^2 -гибридизацию. Если энергия аддукта при этом окажется в максимуме, то существование конформации с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода можно поставить под сомнение.

Для бис(пиридин-N-оксид)водорода энергетические максимумы наблюдаются при угле поворота лиганда вокруг связи NO , равном 60 и 240 градусов и связаны, судя по всему, со сближением сначала одного, а затем другого атома водорода вращаемого лиганда с атомом кислорода другого лиганда. Для бис(2-метилпиридин-N-оксид)водорода также наблюдаются максимумы при 60 и 240 градусах, но второй значительно больше первого. Первый максимум связан со сближением одного из атомов водорода вращаемого лиганда с атомом кислорода другого лиганда, а второй максимум связан со сближением метильной группы вращаемого лиганда с атомом кислорода другого лиганда. Для бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)водорода наблюдаются максимумы при 110 и 290 градусах, связанные со сближением сначала одной, а затем другой метильной группы вращаемого лиганда с атомом кислорода другого лиганда. Для бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода большой максимум наблюдается при угле в 90 градусов (хинолиновые плоскости при этом перпендикулярны и сближены; один из атомов водорода вращаемого лиганда оказывается очень близко к атому кислорода другого лиганда) и небольшой максимум при 270 градусах (хинолиновые плоскости перпендикулярны и отдалены; несколько сближенными оказываются другой атом водорода вращаемого лиганда и атом кислорода другого лиганда).

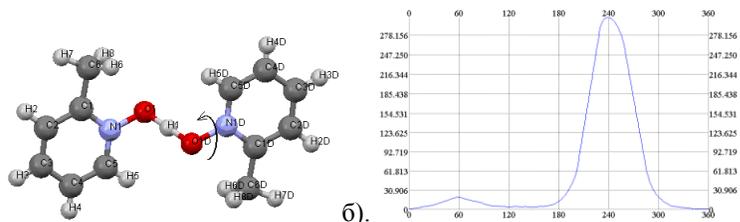
Во всех случаях, помимо минимума при 0 градусах, наблюдается минимум примерно при 180 градусах, т.е., когда вращаемый лиганд разворачивается на пол оборота.

Во всех приведенных случаях, конформация с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода соответствует максимуму на

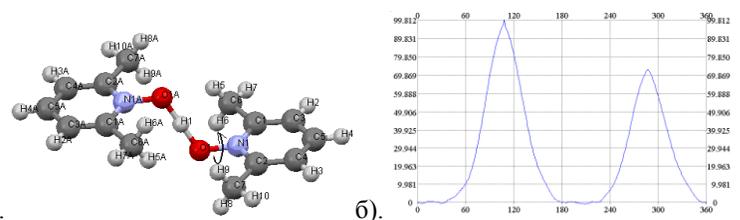
энергетической зависимости. Можно сделать вывод, что устойчивые конформации данных комплексов с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода вообще не встречаются.



а). Структура молекулы бис(пиридин-N-оксид)водорода ($(PyNO)_2H$) с указанием направления выполняемого в эксперименте поворота. б). Энергетические барьеры вращения лиганда $PyNO$ вокруг соответствующей связи NO



а). Структура молекулы бис(2-метилпиридин-N-оксид)водорода ($(2-MePyNO)_2H$) с указанием направления выполняемого в эксперименте поворота. б). Энергетические барьеры вращения лиганда $2-MePyNO$ вокруг соответствующей связи NO



а). Структура молекулы бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)водорода ($(2,6-Me_2PyNO)_2H$) с указанием направления выполняемого в эксперименте поворота. б). Энергетические барьеры вращения лиганда $2,6-Me_2PyNO$ вокруг соответствующей связи NO

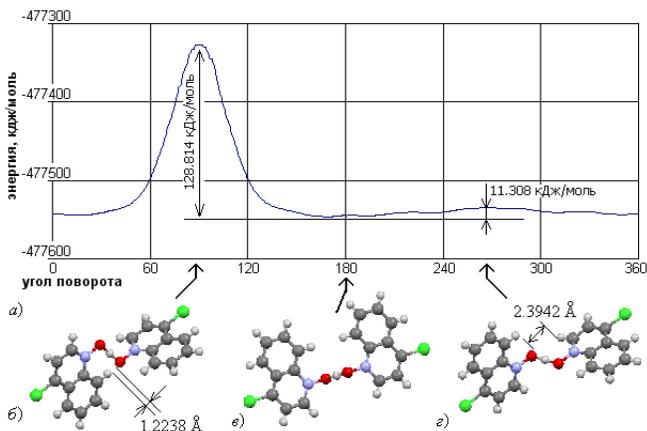


Рис. 5. а). Энергетические барьеры вращения лиганда 4-*ClQO* вокруг соответствующей связи *NO* в молекуле (4-*ClQO*)₂*H*; б). Хинолиновые плоскости перпендикулярны и «сближены»; в). Хинолиновые плоскости параллельны; г). Хинолиновые плоскости перпендикулярны и «отдалены»; б-г) вращаемый лиганд расположен слева, на рис. б и г видимая ориентация невращаемого лиганда одинакова, а на рис. в немного изменена ориентация всей молекулы, по сравнению с б и г (по отношению к наблюдателю).

Целью эксперимента, связанного с варьированием угла поворота йодной группы вокруг связи *NO* в аддукте 4-хлорхинолин-*N*-оксида с йодом также была проверка гипотезы о возможности перегибридизации атома кислорода из *sp*³ в *sp*²-состояние [7]. Рентгеноструктурные данные аддуктов йода с пиридин-*N*-оксидом, 4-метилпиридин-*N*-оксидом и, собственно, 4-хлорхинолин-*N*-оксидом, указывают только на *sp*³-гибридизацию атома кислорода. Структура аддуктов *N*-оксидов с йодом представляет собой, как правило, одномерные квазибесконечные цепочки. Для эксперимента был выбран аддукт 4-хлорхинолин-*N*-оксида с йодом, так как для него возможно выделить отдельные молекулы в кристаллической решетке.

Полученная энергетическая зависимость достаточно симметричная. Имеется большой максимум, соответствующий конформации, в которой йодная группа параллельна хинолиновой плоскости и сближена с ней (угол поворота 0 градусов), а также небольшой, но четкий максимум, соответствующий конформации, в которой йодная группа также параллельна хинолиновой плоскости, но отдалена от неё (угол поворота 180 градусов). Следовательно, параллельное расположение йодной группы невыгодно (параллельное и сближенное – наиболее невыгодно),

а выгодное ближе к перпендикулярному (минимум наблюдается при угле в 131 градус; в кристаллической же структуре, определенной методом РСА, соответствующий угол составляет 117 градусов).

Существование структуры с sp^2 -гибридизацией атома кислорода не подтвердилось.

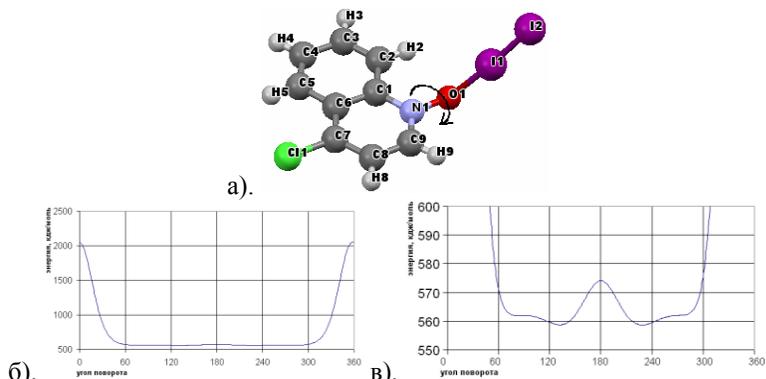


Рис. 6. а). Структура комплекса 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом с указанием направления выполняемого в эксперименте поворота. б). в). Энергетические барьеры вращения йодной группы вокруг связи NO в аддукте 4-хлорхинолин-N-оксида с йодом (в разных масштабах)

Эксперименты, связанные с варьированием длины связи NO , выполнены для 4-хинолин- diaзоний-1-оксида, 4-хлорхинолин-N-оксида, 4-метоксихинолин-N-оксида и 4-нитрохинолин-N-оксида (рис. 7).

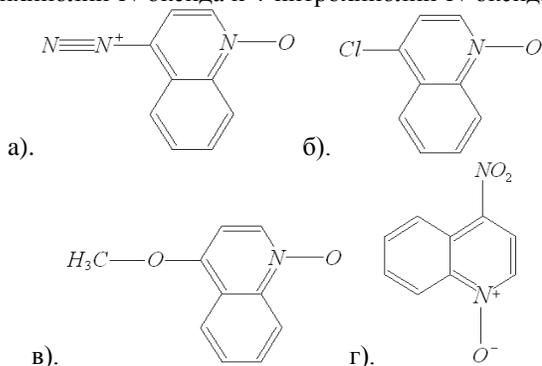


Рис. 7). Структура молекул а) 4-хинолин- diaзоний-1-оксида, б) 4-хлорхинолин-N-оксида, в) 4-метоксихинолин-N-оксида, г) 4-нитрохинолин-N-оксида.

Атом кислорода N-оксидной группы в рассматриваемых соединениях находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Если существуют устойчивые состояния данных соединений с большей длиной связи NO , то атом кислорода в них должен находиться в состоянии sp^3 -гибридизации. Цель эксперимента – проверка возможности существования таких состояний.

Длина связи NO в N-оксидной группе варьировалась от 1 до 2.25 ангстрема.

Для всех рассмотренных соединений вид полученной энергетической кривой визуально практически неразличим. Полученные зависимости имеют классический вид и представляют собой кривые зависимости энергии связи атома кислорода N-оксидной группы с остальной частью молекулы (фактически – зависимость энергии связи атома кислорода с атомом азота). Минимумы данных зависимостей (равновесные значения длины NO -связи) находятся в районе 1.5 ангстрем. При увеличении длины связи энергия возрастает и следующего локального минимума (которому бы соответствовало состояние с sp^3 -гибридизацией атома кислорода) не наблюдается.

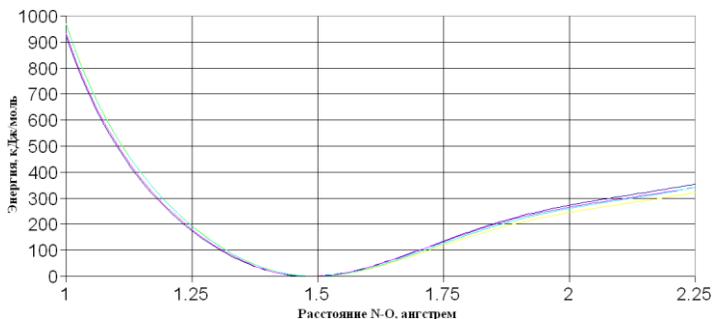
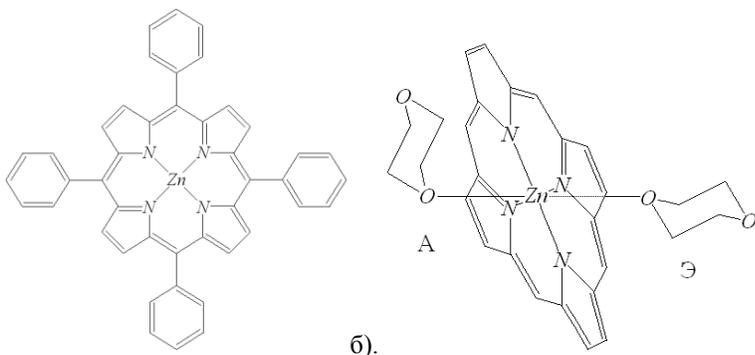


Рис. 8. Зависимость энергии молекулы различных N-оксидов от длины связи в N-оксидной группе. Расположение кривых энергетической зависимости практически совпадает.

Во втором разделе третьей главы рассмотрен конформационный анализ аддукта Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном – единственного соединения, не являющегося N-оксидом, рассмотренного в данной работе (рис. 9, б).



а). б).
 Рис. 9. а). Структура молекулы Zn-тетрафенилпорфина. К порфириновому циклу присоединены четыре фенильных кольца. Плоскости фенильных колец не совпадают с центральной плоскостью и образуют с ней различные углы (до 90 градусов). б). Структура аддукта Zn-ТФП-(диоксан)₂. Фенильные кольца на рисунке не показаны. Оба лиганда (молекулы диоксана) находятся в конформации «кресло». Линия *OZnO* примерно перпендикулярна порфириновому циклу. Относительно одного из лигандов порфириновый цикл находится в аксиальном положении, А (то есть, примерно параллельно), а относительно другого – в экваториальном положении, Э (то есть, примерно перпендикулярно).

Аксиальное положение порфиринового цикла в рассматриваемом аддукте считается энергетически менее выгодным, чем экваториальное [8]. Однако по данным РСА [8], только один относительно одной из молекул диоксана он находится в экваториальном положении, а относительно другой – в аксиальном. Цель эксперимента – проверка, какое положение порфиринового цикла является более выгодным для свободной молекулы.

Получены зависимости энергии аддукта от угла вращения лиганда, относительно которого порфириновый цикл находится в экваториальном положении, вокруг соответствующей связи *ZnO*. Другой лиганд неподвижен и порфириновый цикл находится относительно него в первом расчете в аксиальном, а во втором расчете – в экваториальном положении. При любом угле поворота вращаемого лиганда, энергия аддукта с порфириновым циклом в различных положениях не превышает энергии аддукта с порфириновым циклом в экваториальных положениях, то есть, аксиальное положение порфиринового цикла относительно одного из лигандов оказывается более выгодным.

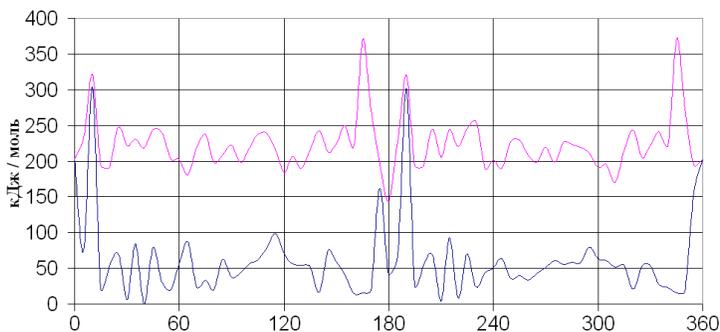


Рис. 10. Зависимость энергии молекулы $Zn\text{-ТФП-(диоксан)}_2$ от угла поворота лиганда, относительно которого порфириновый цикл находится в экваториальном положении. Другой лиганд неподвижен, и порфириновый цикл относительно него находится также в экваториальном (верхняя кривая) или аксиальном (нижняя кривая) положении.

В заключении изложены основные результаты работы и выводы.

1. Разработана методика проведения вычислительных экспериментов по конформационному анализу молекулярных комплексов с использованием программного пакета AVINIT. Особенностью методики является применение специально разработанной утилиты, реализующей построение атомной системы и варьирование её конформационных параметров по заданным правилам. Расчет энергии и функции распределения электронной плотности для каждой отдельной конформации осуществляется при помощи AVINIT.

Методика предполагает использование квантовомеханического метода расчета, благодаря чему возможно её адекватное применение к наноразмерным структурам. Разработанная методика позволяет произвольным образом задать правила варьирования конформационных параметров рассматриваемой системы, что дает возможность проведения широкого круга экспериментов по конформационному анализу.

2. Установлено, что состояния катионов бис(пиридин-N-оксид)водорода, бис(2-метилпиридин-N-оксид)водорода, бис(2,6-диметилпиридин-N-оксид)водорода и бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, в которых атом кислорода N-оксидной группы находился бы в состоянии sp^2 -гибридизации, являются энергетически невыгодными.

3. Установлено, что структура аддукта йода с 4-хлорхинолин-N-оксидом с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода является

энергетически невыгодной.

4. Установлено, что состояние с sp^3 -гибридизацией атома кислорода N-оксидной группы не наблюдается для 4-хинолин-диазоний-1-оксида, 4-хлорхинолин-N-оксида, 4-метоксихинолин-N-оксида и 4-нитрохинолин-N-оксида. Зависимость энергии от длины связи *NO* имеет классический вид, т.е., имеет только один минимум, отвечающий равновесному расстоянию между атомом азота и атомом кислорода (и sp^2 -гибридизации атома кислорода).

5. На основе расчета предсказано, что энергетически выгодными конформациями свободной молекулы 4-нитрохинолин-N-оксида являются состояния, когда угол между плоскостью *ONO* и хинолиновой плоскостью имеет значения в 45 и 90 градусов, что отличается от значений данного угла в структурах, определенных методом РСА и может быть объяснено отсутствием кристаллического окружения.

6. Помимо известной устойчивой структуры бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, определенной методом РСА (в которой расположение хинолиновых плоскостей является антипараллельным) теоретически предсказано, что энергетически выгодной также является конформация данной молекулы с параллельным расположением хинолиновых плоскостей.

7. Подтверждено, что структура аддукта Zn-тетрафенилпорфина с диоксаном, определенная методом РСА (когда относительно одного из лигандов (молекул диоксана) порфириновый цикл находится в экваториальном положении, а относительно другого – в аксиальном) является энергетически более выгодной, чем структура, в которой относительно обоих лигандов порфириновый цикл находится в экваториальном положении.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

Статьи в журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ:

1. Романов В.В., Нижник Я.П., Фофанов А.Д. Конформационный анализ катионов семисолей гетероароматических N-оксидов // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия: естественные и технические науки. Изд-во ПетрГУ, 2014. - № 8, том 1. - С. 104 - 107.
2. Романов В.В., Нижник Я.П., Фофанов А.Д. Конформационный и структурный анализ трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода // Журнал структурной химии. Изд-во Сибирского отделения Российской академии наук, 2015. - № 2. - С. 381 - 386.

Материалы и тезисы конференций:

1. Романов В.В., Нижник Я.П. Исследование конформационного полиморфизма N-оксида 4-нитрохинолина методом Ab Initio // Тезисы докладов XVI симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. - Иваново: Изд-во Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2012. - С. 98
2. Романов В.В., Фофанов А.Д., Нижник Я.П. Поиск устойчивых конформаций N-оксида 4-нитрохинолина и аддукта Zп-тетрафенилпорфина с диоксаном (1 : 2) методом Ab Initio // Нанотехнологии функциональных материалов: Труды международной научно-технической конференции. Спб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, 2012. - С. 727-732.
3. Романов В.В., Нижник Я.П., Фофанов А.Д. Конформационный анализ катионов основных солей гетероароматических N-оксидов // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: Сборник статей VI Всероссийской молодежной школы-конференции. Иваново: Изд-во Ивановского государственного химико-технологического университета, 2013. - С. 298-303
4. Romanov V.V., Nizhnik Y.P., Ryzhakov A.V., Rodina L.L. Structural analysis of iodine adducts with heteroaromatic N-oxides // Molecular Complexity in Modern Chemistry: Book of abstracts. - Moscow: Institute of Organic Chemistry RAS, 2014. P. 226.

Список цитируемой литературы

1. Nizhnik Y.P., Lu J., Rosokha S.V., Kochi J.K. Trimorphism of a model carcinogen 4-nitroquinoline-N-oxide // CrystEngComm. Publisher: Royal Society of Chemistry, 2009. - № 11. - P. 2400-2406
2. Андреев В.П., Вапиров В.В., Нижник Я.П., Алешина Л.Л., Семенова Т.А. Изменение гибридизации атома кислорода группы N-O при комплексообразовании N-оксидов пиридинов и хинолинов с ν -акцепторами // Журнал Общей Химии. Изд-во Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, 2008. - Т. 78. Вып. 5. - С. 830 - 840.
3. Андреев В.П., Нижник Я.П. Исследование комплексообразования N-оксидов пиридинов и хинолинов с трифторидом бора методом протонного магнитного резонанса // Координационная химия. МАИК «Наука/Interperiodica», 2007. - Т. 33. № 9. - С. 703 - 708.
4. Hussain M.S., Schlemper E.O. Crystal structure of hydrogenbis(pyridine N-oxide) tetrachloroaurate(III), revealing a short hydrogen bond // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. Publisher: Chemical Society, 1982. P. 751-755.
5. Speakman J. C., Muir K. W. // Croatica Chemica Acta, 1982, Vol. 55, P. 233
6. Hussain M.S. Intramolecular short hydrogen bonding. Synthesis and spectroscopic studies of pyridine N-oxide diadducts: X-ray structure of

[(2,6-(CH₃)₂pyNO)₂ - H][AuCl₄] // Polyhedron. Publisher: Elsevier, 1996. 15(4), P. 645–649.

7. Kubota T. Iodine Complexes with Tertiary Amine N-Oxides // Journal of the American Chemical Society. Publisher: American Chemical Society, 1965. - №87(3). - P. 458 - 468.
8. Szemik-Hojniak A., Deperasinska I., Oberda K., Nizhnik Y.P. A novel complex of zinc tetraphenylporphyrin with two dioxane molecules in a rare attachment. Crystal structure, spectroscopy and theoretical calculations // Polyhedron. Publisher: Elsevier, 2013. 51, P. 61

Подписано в печать0....16. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Изд. №

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ