

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМЕНИ А.Д. САХАРОВА»
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

На правах рукописи
УДК 544.723.212

Чепля
Владислав Сергеевич

ФИЗИЧЕСКАЯ СОРБЦИЯ МЕЖДУ ЭКСТРАКТАМИ РАСТЕНИЙ И СО И СО₂
ВОЗДУХА

Диссертация на соискание академической степени
магистр биологических наук

по специальности 1-33 80 05 Медико-биологическое дело (биологические науки)

Научный руководитель
к.х.н., доцент, профессор РАЕ
_____ Шахаб С. Н.

Минск, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	3
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	7
1.1 Кумарины, их физико-химические свойства и источники	7
1.2 Кониин, его физико-химические свойства и источники.....	10
1.3 Понятие сорбционных процессов.....	11
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	16
2.1 Предварительное квантово-химическое моделирование.....	16
2.2 Полное квантово-химическое моделирование равновесной геометрии молекул.....	16
2.3 Расчет электронной структуры и возбужденных состояний молекул	17
2.4 Анализ пограничных молекулярных орбиталей.....	17
2.5 Расчет молекулярного электростатического потенциала молекул.....	18
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	19
3.1 Квантово-химическое исследование ангелицина, комплекса ангелицин/CO, ангелицин/CO ₂	19
3.1.1 Квантово-химическое исследование ангелицина.....	19
3.1.2 Квантово-химическое исследование комплекса I/CO.....	27
3.1.3 Квантово-химическое исследование комплекса I/CO ₂	34
3.2 Квантово-химическое исследование псоралена, комплекса псорален/CO, псорален/CO ₂	43
3.2.1 Квантово-химическое исследование псоралена	43
3.2.2 Квантово-химическое исследование комплекса II/CO	51
3.2.3 Квантово-химическое исследование комплекса II/CO ₂	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	67
СПИСОК СОБСТВЕННЫХ ПУБЛИКАЦИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ТЕМЕ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ.....	68
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	69
ПРИЛОЖЕНИЕ	72

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- DFT** – метод функционала плотности
HF – метод Хартри-Фока
MM⁺ – метод молекулярной механики
MEP – молекулярный электростатический потенциал
IEFPCM – поляризуемая модель континуума с использованием формализма интегрального уравнения
DOS – полная электронная плотность
FMO – граничные молекулярные орбитали
IP – потенциал ионизации
EA – сродство к электрону
NBO – естественная орбитальная связь
 χ – электроотрицательность
 η – общая жесткость
S – химическая мягкость
 μ – электронный химический потенциал
 ω – индекс электрофильности

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Актуальность темы определяется тем, что проблема загрязнения окружающего воздуха является одной из приоритетных проблем современной науки, а поиск инновационных способов его очистки одним из главных ее направлений. Использование методов компьютерной химии для изучения физико-химических, адсорбционных свойств молекул, по сравнению с экспериментальными исследованиями, значительно ускоряет получение теоретических результатов. В частности, в создании модели сильных поглотителей CO и CO₂ воздуха с помощью методов квантовой химии.

Связь работы с научными исследованиями университета

Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы, проводившейся на кафедре экологической химии и биохимии факультета экологической медицины Международного государственного экологического института имени А.Д. Сахарова Белорусского государственного университета по теме «Физическая сорбция между экстрактами растений и CO и CO₂ воздуха», выполняемого в рамках задания «Изучение физико-химических свойств и биологической активности природных, химических и ферментативно полученных соединений с целью поиска веществ, представляющих практический интерес для химии, медицины и сельского хозяйства».

Цель и задачи исследования

Целью работы является изучение физико-химических взаимодействий между производными фуранокумаринов и CO и CO₂ воздуха с применением метода РМб.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Провести оптимизацию молекул и найти наиболее стабильные конформеры;
- 2) Рассчитать электронные свойства соединений с применением методов квантовой химии;
- 3) Изучить физико-химические и электрические свойства производных фуранокумариновых соединений;

Новизна полученных результатов

Новизна полученных результатов связана с применением новых методов и базисных наборов квантовой химии для расчета равновесных геометрий молекул и их физико-химических свойств. Несмотря на широкие возможности квантовой химии в исследовании физико-химических процессов методы компьютерной химии до сих пор не находили широкого применения для изучения адсорбционных

свойств производных фуранокумаринов при несвязанном взаимодействии с СО и СО₂ воздуха.

Практическая значимость полученных результатов

Полученные результаты в ходе данного исследования являются достоверными, что позволяет использовать их при решении экологических проблем. Полученные результаты внедрены в учебный процесс на кафедре экологической химии и биохимии в лекционном курсе по дисциплинам «Большой спецпрактикум», «Химико-аналитические методы в экологии (БСП) и «Квантово-химическое моделирование биологически активных веществ»» для студентов I ступени обучения МГЭИ им А.Д. Сахарова БГУ.

Основные положения работы, выносимые на защиту:

1. Оптимизация молекул и определение наиболее стабильных конформеров производных фуранокумаринов;
2. Расчет электронных свойств соединений;
3. Изучение физико-химических и электрических свойств производных фуранокумаринов;

Апробация результатов диссертации.

Результаты научных исследований, представленные в диссертации, доложены и обсуждены на: 20-ой Международной конференции “Сахаровские чтения 2020 года: экологические проблемы XXI-го века” (Минск, 23-24 мая, 2020 г.).

Опубликованность результатов

Основные положения диссертации опубликованы в 4 научных работах.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 67 страницах машинописного текста. Состоит из введения, общей характеристики работы, аналитического обзора литературы, описания объектов и методов исследований, раздела собственных исследований, заключения, библиографического списка (включающего 31 источник, в том числе 12 на русском и 19 на английском языках), общим объемом 73 страниц, 4 публикации соискателя. Диссертационная работа содержит 13 таблиц и 39 иллюстраций.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наука располагает мощными инструментами для проведения исследований физико-химических процессов – методами компьютерной химии, которые позволяют оценивать направление протекания химических реакций, рассчитывать распределение зарядов в молекулах, определять равновесную геометрию сложных молекул и молекулярных комплексов, вычислять энергию межмолекулярных взаимодействий, оказывающих влияние на биологическую активность молекул. Однако методы компьютерной химии до сих пор не находили широкого применения для изучения адсорбционных свойств производных фуранокумаринов при несвязанном взаимодействии с CO и CO₂ воздуха, с чем и связана новизна темы магистерской диссертации.

Природные фуранокумарины являются производными кумаринов, в которых фурановый цикл конденсирован с бензольным циклом кумаринового ядра. Фуранокумарины продуцируются разнообразными растениями и фруктами, например, Борщевик сосновского, грейпфрут и др. Большинство из них биологически активны, однако сведения о биоактивности фуранокумаринов не систематизированы, а примеров целенаправленных исследований адсорбционных свойств производных фуранокумаринов при несвязанном взаимодействии с CO и CO₂ воздуха очень мало.

Для решения определенных задач в квантовой химии часто применяют методы Хартри-Фока (HF) и теории функционала плотности (DFT). С их помощью можно теоретически рассчитать спектр поглощения, ультрафиолетовый, инфракрасный спектры и оптимизированное состояние молекулы, изменение свободной энергии Гиббса, энтальпию, энтропию, заряды на атомах и др.

С развитием технологий, методы вычислительной химии стали постепенно получать должное им внимание, так как это существенно ускоряет познание окружающего нас мира. Как следствие, это позволяет моделировать и анализировать молекулы различной природы и происхождения.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Кумарины, их физико-химические свойства и источники

Кумарины – природные фенольные гетероциклические соединения производные цис-ортооксикоричной кислоты, в основе строения которых лежит 9,10-бензо- α -пирон (ненасыщенный ароматический лактон цис-ортооксикоричной кислоты). Они классифицируются на собственно кумарины, окси- и метоксикумарины, фурано- и пиранокумарины, 3,4-бензокумарины, куместаны (куместролы) и афлатоксин.

Бесцветные кристаллы с запахом свежескошенной травы; $t_{пл}$ 70 °С, $t_{кип}$ 291 °С. Кумарин растворим в спирте и эфире, в воде — плохо, однако 4-гидрокси замещение придает молекуле кумарина слабокислые свойства, поэтому его можно растворить в слабощелочной среде.

Фуранокумарины (фурокумарины = кумарон- α -пироны) – природные органические соединения, содержащие ядро фурана, сконденсированное с кумарином в 6,7-или 7, 8-положениях.

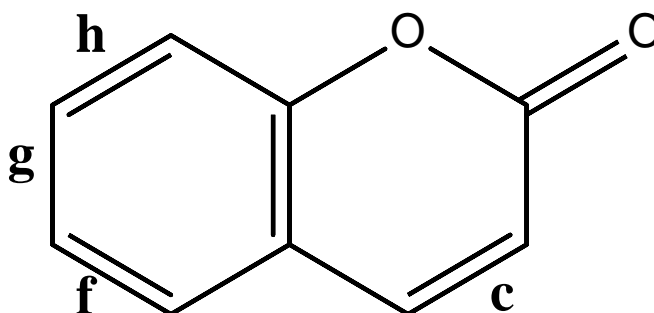
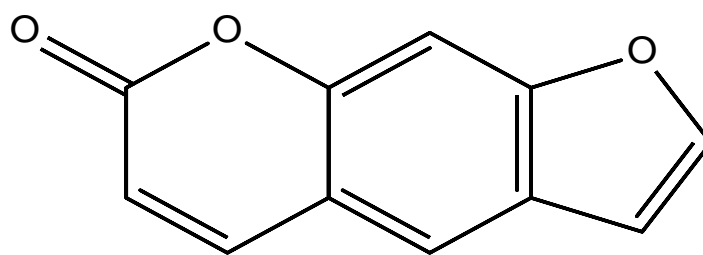


Рисунок 1.1. – Общая структурная формула кумарина с указанием положения связей *c, f, g, h*

Фуранокумарины – это трициклические ароматические соединения, состоящие из фуранового кольца, сплавленного с α -бензопирановой (кумариновой) системой. Несмотря на то, что фурановая часть может находиться в 2,3 - или 3,2-положении на связях *c, f, g* или *h* кумарина, большинство природных производных принадлежат:

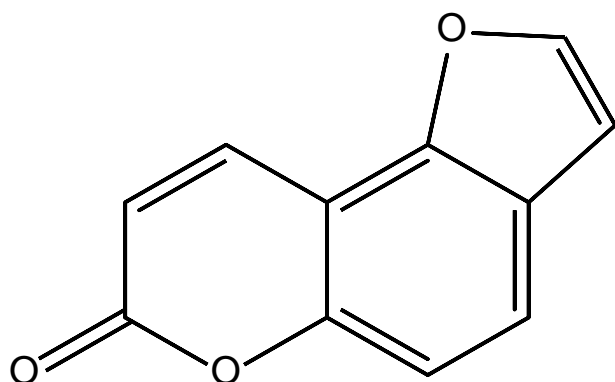
- псоралену (*7H-furo[3,2-g]chromen-7-one*);
- аллопсоралену (*7H-furo[2,3-f]chromen-7-one*);
- ангелицину (*2H-furo[2,3-h]chromen-2-one*) и другим производным подкласса *furo[3,2-c]coumarin*, (*furo[3,2-c][1]benzopyran-7-one*).



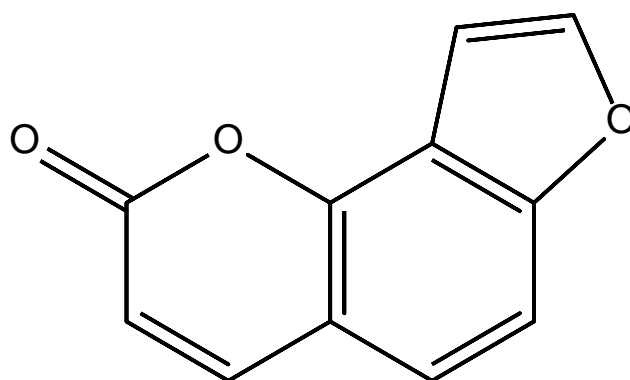
Psoralen

Рисунок 1.2. – Структурная формула псоралена

Весь класс можно структурно разделить на угловые и линейные фуранокумарины, причем последние представляют собой соединения с фурановым кольцом, прикрепленным в 6,7 положениях к ароматическому кольцу (например, ангелицин), тогда как в первом случае то же самое кольцо прикреплено к 7,8 положениям (например, псорален).



Allopsoralen



Angelicin

Рисунок 1.3. – Структурные формулы аллопсоралена (слева) и ангелицина (справа)

У высших растений наиболее распространенными линейными фуранокумаринами являются псорален, ксантотоксин, бергаптен и изопимпинеллин, в то время как наиболее распространенными угловыми фуранокумаринами являются ангелицин, пимпинеллин, сфондин и изобергаптен.

Фуранокумарины наиболее типичны для растений семейства зонтичных и подсемейства цитрусовых. Накапливаются они в основном в корнях, коре, семенах, плодах и в меньших количествах в листьях и стеблях. К растениям, содержащим фуранокумарины относятся:

- Грейпфрут (*Citrus paradisi*);
- Лайм (*Citrus aurantiifolia*);
- Апельсин (*Citrus sinensis*);
- Сельдерей (*Apium*);

- Бергамот (*Citrus bergamia*);
- Амми большая (*Ammimajor*);
- Амми зубная (*Ammidentata*);
- Псоралея костянковая (*Psoralea*);
- Горичник Морисона (*Peucedanum morisonii*);
- Борщевик Сосновского (*Heraclium Sosnowskyi*);
- Инжир обыкновенный (*Ficus carica*).

В широтах белорусского климата основным источником фуранокумаринов является *Борщевик Сосновского* (*Heraclium sosnowskyi*) – цветущее растение из семейства Пасечных, родом с Кавказа. Распространен сорняк в Прибалтике, Беларуси, России, Украине, Иране, Китае, Хорватии, Грузии, Индии и Польше. Вид назван в честь русского ботаника Дмитрия Ивановича Сосновского (1885-1952), который основал вид в 1936 году. *Борщевик Сосновский* имеет высоту 3-6 м с прямым, твердым стеблем, который может достигать в диаметре 14 см. Листья 50-70 см длиной. Все части *Борщевика* содержат интенсивный токсический аллерген фуранокумарины. Он опасен для человека, потому что даже небольшие капли растительного сока вызывают светочувствительность и ожоги.



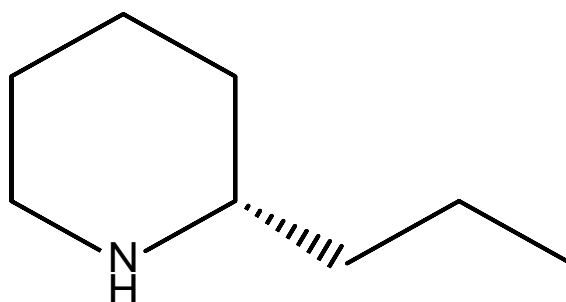
Рисунок 1.4. – Борщевик Сосновского (*Heraclium sosnowskyi*)

Стоит также отметить, что важным источником фуранокумаринов является сок цитрусовых, прежде всего в грейпфрутовый. Опасность чрезмерного употребления его в пищу состоит в том, что он подавляет активность изоформы CYP3A цитохрома P450, метаболизирующего ксенобиотики и тем самым может оказывать влияние на активность принимаемых одновременно с соками лекарственных препаратов.

1.2 Кониин, его физико-химические свойства и источники

Кониин – сильный яд нервно-паралитического действия. Химическая формула — $C_8H_{17}N$, основной алкалоид и ядовитое начало болиголова пятнистого (*Conium maculatum*).

Впервые выделен в 1826 году французскими фармацевтами Пеллетье и Каванту. Кониин — первый синтезированный природный алкалоид, синтез провёл в 1886 году немецкий химик Альберт Ладенбург. Сок болиголова применяли в древности для казни. В природе встречается в зонтичных из рода болиголов и в насекомоядных растениях из рода росянка.



Coniine

Рисунок 1.4. – Структурная формула кониина

Кониин — бесцветная жидкость с резким запахом, хорошо растворим в органических растворителях, слабо — в воде. Содержится во всех частях растения болиголов пятнистый, главным образом в плодах и семенах (до 1 %). Образуется в клетках растения из остатков уксусной кислоты и аминокислоты лизина.

Кониин представляет собой бесцветную жидкость с сильным запахом, напоминающим запах мышинной мочи, имеющую сильнощелочную реакцию. Кониин окисляется на воздухе, в результате этого приобретает бурую окраску. Он перегоняется с водяным паром без разложения. Основание кониина растворяется в воде (1 : 100), слабее растворяется в хлороформе, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. При повышении температуры растворимость кониина в

воде понижается. Поэтому при нагревании насыщенных водных растворов кониина они мутнеют. Кониин экстрагируется органическими растворителями из щелочных водных растворов. Его можно изолировать подкисленной водой или перегонкой с водяным паром из подщелоченных объектов.

В связи с высокой токсичностью кониина он не применяется в медицине. Токсические свойства болиголова были известны еще в глубокой древности. Согласно литературным данным, в Древней Греции для исполнения смертных приговоров применялся настой цикуты — зонтичного растения, внешне очень похожего на болиголов, но содержащего в своем составе другие ядовитые вещества. Однако, дошедшее до нас подробное описание казни Сократа (469—399 г. до н. э.), оставленное Платоном, свидетельствует о том, что в качестве средства отравления применялся именно содержащий кониин болиголов, а не цикута, как значится в источнике.

1.3 Понятие сорбционных процессов

Процесс сорбции представляет собой поглощение одной средой — жидкостью или твердым телом других окружающих сред — веществ, газов или других жидкостей. То вещество, которое поглощает окружающую среду — *сорбент*. Вещество, газ, или жидкость, которые поглощаются сорбентом, называют *сорбатом* или *сорбтивом*.

Явление сорбции подразделяют в зависимости от механизма поглощения одних сред другими на адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию.

Адсорбция и *абсорбция* различаются по тому, каким образом одно вещество распределяется в другом. При абсорбции поглощение и распределение вещества происходит по всему объему жидкого абсорбента. При адсорбции твердый, жидкий или газообразный сорбат скапливается на поверхности раздела фаз адсорбента (на поверхности твердого вещества или жидкости).

Адсорбция как явление сопровождает двухфазные многокомпонентные системы. Адсорбция имеет место на границах раздела: газ – твердое тело, жидкость – твердое тело, жидкость – жидкость, газ – жидкость в отсутствии химического взаимодействия и растворения.

Абсорбция наблюдается на границе раздела газ – жидкость и сопровождается растворением газа в объеме жидкости с или без химического взаимодействия. Теплота адсорбции $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$ всегда отрицательна, так как ΔG и ΔS отрицательны при самопроизвольной адсорбции.

Все адсорбционные процессы экзотермичны. Адсорбция характеризуется величиной $\Gamma_i = n_i/S$, т. е. числом частиц, адсорбированных на единицу поверхности.

Твёрдые адсорбенты обладают развитой поверхностью, величина которой составляет 1–2000 м²/г.

Если поверхность адсорбента неизвестна, то количество поглощённого газа относят к 1 см³ или к 1 г адсорбента. Зависимость $\Gamma=f(P)$ или $\Gamma=f(C)$ при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.

Различают два вида адсорбции – физическая и химическая адсорбция.

Физическая адсорбция вызвана Ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента. Эти силы невелики и поэтому теплота физической адсорбции составляет ~10-30 кДж/моль.

Химическая адсорбция, или хемосорбция, обязана химической связи, возникающей между адсорбатом и адсорбентом. При этом образуются поверхностные соединения. Теплота хемосорбции составляет ~100-400 кДж/моль, а сам процесс хемосорбции носит активационный характер. Молекулы адсорбата и адсорбента должны обладать энергией, которая превышает некоторое пороговое значение (энергия активации). Энергетические характеристики этих двух видов адсорбции и обуславливают их основные отличия (таблица 1).

Таблица 1.1. – Основные различия между физической и химической адсорбцией

Тип сорбции Показатель	Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
Теплота адсорбции	10-30 кДж/моль	~100-300 кДж/моль
Скорость адсорбции	$W \sim a$, где, a число ударов о стенку	$W = a \exp(-E/RT)$, где $E > 80-120$ кДж/моль
Температурная зависимость скорости	$W \sim a \sim \sqrt{T}$	$W \sim \exp(-E/RT)$ скорость резко увеличивается с температурой
Специфичность	Адсорбция неспецифична и ряд по адсорбируемости сохраняется на любом адсорбенте.	Адсорбция специфична. Данный газ может с одним адсорбентом реагировать, с другим – нет.

Физическая адсорбция неспецифична и ряд по адсорбируемости сохраняется на любом адсорбенте. Он связан с силами взаимодействия. Чем выше взаимодействие молекул адсорбата друг с другом, тем выше их нормальная точка кипения $T_{нтк}$ и тем больше величина Γ_i .

Физическая адсорбция является обратимым процессом, условие равновесия определяется равными скоростями адсорбции молекул адсорбтива P на вакантных местах поверхности адсорбента S^* и десорбции — освобождения адсорбата из связанного состояния $S - P$:

$$S^* + P \leftrightarrow S - P \quad (1.1);$$

уравнение равновесия в таком случае:

$$K = [S - P]/[S^*][P] \quad (1.2),$$

где **K** — константа равновесия, **[S - P]** и **[S*]** — доли поверхности адсорбента, занятые и незанятые адсорбатом, а **[P]** — концентрация адсорбтива.

Количественно процесс физической мономолекулярной адсорбции в случае, когда межмолекулярным взаимодействием адсорбата можно пренебречь, описывается уравнением Ленгмюра:

$$\theta = \alpha * P / 1 + \alpha * P,$$

где θ — доля площади поверхности адсорбента, занятая адсорбатом, α — адсорбционный коэффициент Ленгмюра, а P — концентрация адсорбтива.

Уравнение Ленгмюра является одной из форм уравнения изотермы адсорбции (рисунок 1.5.). Под уравнением изотермы адсорбции (чаще применяют сокращённый термин — изотерма адсорбции) понимают зависимость равновесной величины адсорбции от концентрации адсорбтива $a=f(C)$ при постоянной температуре ($T=const$). Концентрация адсорбтива для случая адсорбции из жидкости выражается, как правило, в мольных либо массовых долях. Часто, особенно в случае адсорбции из растворов, пользуются относительной величиной: C/C_s , где C — концентрация, C_s — предельная концентрация (концентрация насыщения) адсорбтива при данной температуре.

В случае адсорбции из газовой фазы концентрация может быть выражена в единицах абсолютного давления, либо, что особенно типично для адсорбции паров, в относительных единицах: P/P_s , где P — давление пара, P_s — давление насыщенных паров этого вещества. Саму величину адсорбции можно выразить также в единицах концентрации (отношение числа молекул адсорбата к общему числу молекул на границе раздела фаз). Для адсорбции на твёрдых адсорбентах, особенно при рассмотрении практических задач, используют отношение массы или количества поглощённого вещества к массе адсорбента, например мг/г или ммоль/г.

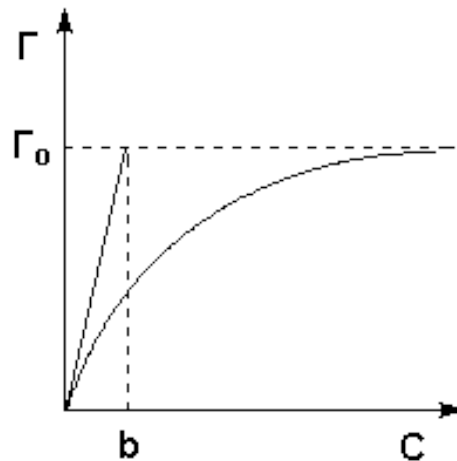


Рисунок 1.5. – Изотерма мономолекулярной адсорбции

Также выделяют понятия *статической* и *динамической* сорбции. При *статической сорбции* поглощаемое вещество в виде газа или жидкости контактирует или перемешивается с неподвижно расположенным сорбентом. Статическая сорбция реализуется в оборудовании с перемешивающими устройствами.

При *динамической сорбции* через слой сорбента пропускается поглощаемая подвижная жидкая или газообразная фаза. Динамическая сорбция реализуется в аппаратах с псевдооживленным слоем и фильтрах разного типа.

В зависимости от вида сорбции можно выделить статическую и динамическую активность сорбента. *Статическая активность сорбента* — это количество поглощенного вещества, отнесенное к единице массы сорбента к моменту достижения равновесия. Условия, при которых достигается равновесие — постоянная температура жидкости и начальная концентрация вещества.

Динамическая активность сорбента определяется либо как время от начала пропускания поглощаемого вещества до его проскока, то есть выхода за слой сорбента, либо как предельное количество вещества, поглощенной на единицу объема или массы сорбента до момента проскока поглощаемого вещества через слой сорбента.

В адсорберах промышленного типа динамическая активность сорбента находится в диапазоне 45-90%.

Связь между количеством поглощенного сорбентом вещества и веществом, оставшимся в растворе в момент равновесия, подчиняется закону распределения.

Характеристики, которые влияют на скорость процесса адсорбции:

- концентрация сорбата;
- природа и химическое строение растворенного вещества;
- температура воды;
- вид и свойства адсорбента.

Процесс адсорбции состоит из трех этапов:

- перенос содержащихся в растворе веществ к поверхности зерен адсорбента (к внешнедиффузионной области);
- процесс адсорбции;
- перенос вещества внутри зерен адсорбента (к внутريدиффузионной области).

Считается, что адсорбция протекает с большой скоростью и стадия адсорбции не лимитирует скорость процесса. Поэтому в качестве лимитирующей стадии рассматривают либо внешнюю, либо внутреннюю диффузию. Могут быть случаи, когда процесс лимитируют обе диффузионные стадии.

В области внешней диффузии скорость переноса массы вещества зависит от величины турбулентности потока, то есть от скорости течения жидкости.

Интенсивность массопереноса во внутريدиффузионной области во многом зависит от характеристик адсорбента — его вида, размера пор, формы и размера зерен, от размера молекул поглощаемого вещества, от коэффициента массопроводности.

Можно выявить условия, при которых очистка сточных вод адсорбцией идет с оптимальной скоростью.

Гидродинамический режим адсорбции должен лимитироваться в области внутренней диффузии. Сопротивление внутريدиффузионной области уменьшается при подборе адсорбента с нужной структурой и с уменьшением размеров его зерен.

Приблизительные параметры скорости и диаметра зерна адсорбента принимаются равными $1,8$ м/ч и $d_3 = 2,5$ мм соответственно. Если диаметр зерен d_3 меньше рекомендуемого, процесс лимитируется по области внешней диффузии, если больше — во внутريدиффузионной области.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выбор метода играет важную роль в установлении точности исследуемых величин, прогнозировании строения и реакционной способности исследуемых соединений. Надежные квантово-химические прогнозы электронного строения и физико-химических параметров молекулярных систем базируются на более строгих, чем одноэлектронное приближение Хартри-Фока (HF), неэмпирических (*ab initio*) методах, в которых учитывается электронная корреляция. Поэтому для получения достоверной физико-химической информации из расчетов *ab initio* необходимы эффективные методы учета корреляции электронов. Наряду с неэмпирическими методами для вычисления квантово-химических характеристик молекул широко используются и полуэмпирические методы, которые характеризуются меньшими затратами компьютерного времени [53].

2.1 Предварительное квантово-химическое моделирование

При вычислениях стартовой геометрии молекулы выбран метод молекулярной механики (ММ+) программного пакета ChemOffice 2016. Выбор метода ММ+ обоснован тем, что он разработан для органических молекул, учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы, и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи. Для нахождения глобального энергетического минимума и наиболее устойчивых конформеров анализированы все стационарные точки на поверхности потенциальной энергии молекул. Методом РМ6 находят оптимизированные геометрические конфигурации, общую энергию молекул, электронные свойства и энтальпию образования веществ.

2.2 Полное квантово-химическое моделирование равновесной геометрии молекул

Расчеты с применением метода РМ6 для соединений I и II проведены в базе STO-3G. Все квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета Gaussian 09W и программы для визуализации результатов GaussView 6.0 на персональном компьютере с процессором Intel Core i9 (5.00 GHz CPU) с установленной операционной системой Windows 10 Professional, метод использован для расчета эффекта растворителя. Формализм интегральных уравнений РСМ, является наиболее популярной версией РСМ. В нем используется полость в форме молекулы, состоящая из сфер, центрированных на ядрах.

2.3 Расчет электронной структуры и возбужденных состояний молекул

Нами использован метод РМ6 для расчета спектров поглощения соединений I и II. Теоретические спектры поглощения оптимизированных соединений рассчитаны в растворителе воде с применением метода РМ6 в базисе STO-3G. Рассчитаны 20 возбужденных состояний для расчетных уравнений с учетом влияния растворителя.

2.4 Анализ пограничных молекулярных орбиталей

Анализ пограничных молекулярных орбиталей (FMO) играет важную роль в электронных и оптических свойствах. Анализ FMO сделан для соединений I и II с применением уровня теории РМ6 в базисе STO-3G. Орбитали HOMO и LUMO действуют как доноры электронов и акцепторы электронов, соответственно. Высокое значение E_{HOMO} указывает на способность соединения отдавать электроны, а низкое значение E_{LUMO} показывает, что соединение имеет большую склонность принимать электроны.

В работе рассчитаны полные электронные плотности (DOS) соединений I и II, потенциал ионизации, сродство к электрону, глобальная твердость, электроотрицательность, электронный химический потенциал, электрофильность и химическая мягкость. Потенциал ионизации (IP) определяется как количество энергии, необходимое для удаления электрона из молекулы. Сродство к электрону (EA) определяется как энергия, выделяемая при добавлении протона в систему. Это связано с энергией E_{HOMO} и E_{LUMO} соотношениями:

$$\text{IP} = - E_{\text{HOMO}}$$

$$\text{EA} = - E_{\text{LUMO}}$$

Когда значения IP и EA известны, можно определить электроотрицательность (χ) и общую жесткость (η). Электроотрицательность определяется как мера силы атома или группы атомов притягивать электроны к себе. Жесткость может быть определена как свойство, которое измеряет как стабильность, так и реакционную способность. Это можно определить и оценить с помощью уравнений:

$$\eta = (\text{IP} - \text{EA}) / 2$$

$$\chi = (\text{IP} + \text{EA}) / 2$$

Общая жесткость соответствует энергетическому разрыву HOMO-LUMO. Молекула с небольшим энергетическим разрывом обладает высокой химической реактивностью, низкой кинетической стабильностью и является мягкой молекулой, в то время как твердая молекула обладает большим энергетическим разрывом.

Химическая мягкость (S) – это мера способности атома или группы атомов принимать электроны. Ее можно оценить с помощью формулы:

$$S = 1 / \eta$$

Электронный химический потенциал (μ) рассчитывается с помощью формулы:

$$\mu = -(IP + EA)/2$$

Индекс электрофильности (ω) представляет собой меру снижения энергии в связи с максимальным потоком электронов между донором и акцептором. Это определяется уравнением:

$$\omega = \mu^2 / 2\eta$$

Согласно определению, этот индекс измеряет склонность химических частиц принимать электроны. Сильный нуклеофил характеризуется более низким значением μ , ω , а сильный электрофил - высоким значением μ , ω .

2.5 Расчет молекулярного электростатического потенциала молекул

Карты молекулярного электростатического потенциала (MEP) показывают электронную плотность в молекулах и очень информативны в отношении распределения ядерных и электронных зарядов молекул, кроме того, это инструмент для интерпретации и прогнозирования химической реактивности. Карты MEP также используются для идентификации сайтов отрицательных и положительных электростатических потенциалов.

На поверхности MEP красный цвет относится к обогащенной электронами (отрицательной) области, синий цвет - к бедной электронами (положительной) области, а зеленый цвет обозначает нулевой электростатический потенциал. Концентрации электронов на поверхности MEP обозначены разными цветами. Значения электронной плотности возрастают в следующем порядке:

Красный > оранжевый > желтый > зеленый > синий

При расчете разности плотности молекулярного электростатического потенциала между первым возбужденным состоянием и стационарным, синяя область соответствует положительным значениям разности в плотности электростатического потенциала. Это значит, что электронная плотность в возбужденном состоянии больше, чем в стационарном. Для красных регионов электронная плотность принимает диаметрально противоположное значение.

МЭП соединений I и II получены с использованием уровня теории PM6 в базисе STO-3G.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Квантово-химическое исследование ангелицина, комплекса ангелицин/СО, ангелицин/СО₂

3.1.1 Квантово-химическое исследование ангелицина

Согласно методике, описанной в главе 2, проведено предварительное квантово-химическое моделирование молекулы ангелицина (далее **I**) (2H-фуоро[2,3-h]-1-бензопиран-2-он) (общая формула приведена на рисунке 1.3.). Оптимизированная молекулярная структура приведена на рисунке 3.1. Для визуализации результатов использована программа GaussView 06.

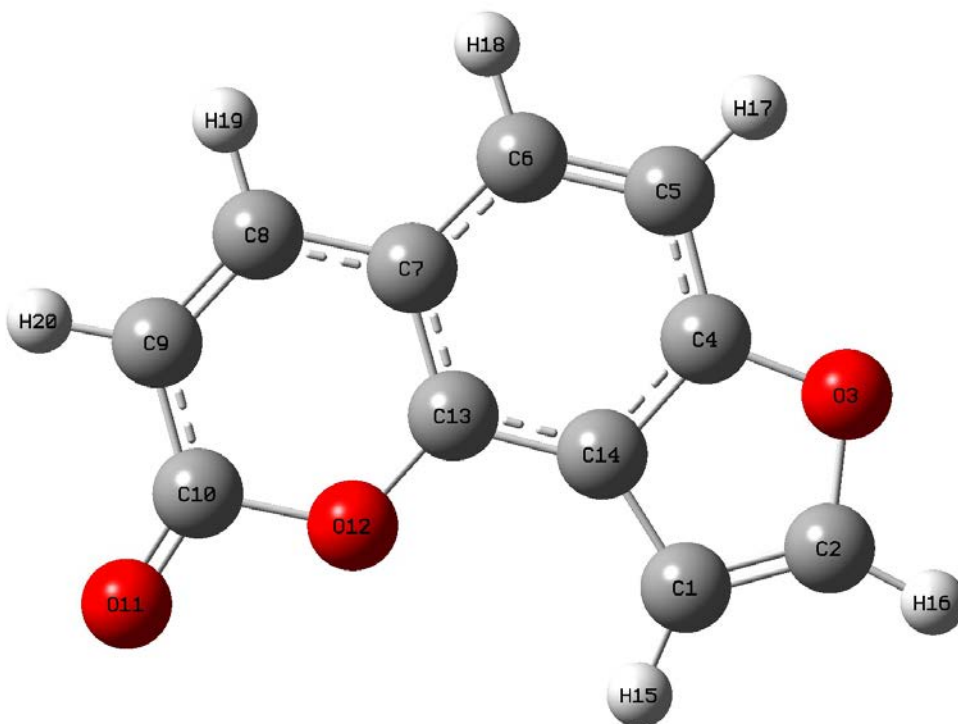


Рисунок 3.1. – Оптимизированная структура соединения **I**

Электронный спектр молекулы **I** рассчитан для 20 одноэлектронных возбуждений в области 219,09 – 470,08 нм. Результаты расчета даны в таблице 3.1.

Таблица 3.1. – Результаты расчетов электронной структуры соединения I

Состояние	Длина волны, нм	Энергия перехода, эВ	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора (f)
$S_0 \rightarrow S_1$	470.08	2.6375	30→37 0.11437 31→38 -0.10907 33→35 0.44154 33→37 0.16519 34→36 0.45199	0.0018
$S_0 \rightarrow S_2$	431.20	2.8753	33→36 -0.28347 33→37 0.12093 34→35 0.55628 34→37 0.19770	0.0547
$S_0 \rightarrow S_3$	345.89	3.5845	30→35 -0.17708 33→35 0.20767 33→36 0.46836 33→37 0.22976 34→35 0.18207 34→36 -0.20018 34→38 0.16357	0.3060
$S_0 \rightarrow S_4$	303.64	4.0832	31→36 -0.16445 33→35 -0.34256 33→36 -0.19116 33→38 0.10345 34→36 0.30738 34→37 -0.30852 34→38 0.27693	0.2364
$S_0 \rightarrow S_5$	300.18	4.1304	30→41 0.10425 31→41 0.19248 33→41 0.37350 34→39 0.16724 34→41 0.50703	0.0003
$S_0 \rightarrow S_6$	293.66	4.2220	32→35 -0.40849 32→37 0.40801 32→40 0.26449 32→42 0.10627 33→39 0.10336 34→39 0.16522	0.0000
$S_0 \rightarrow S_7$	286.84	4.3224	31→36 0.11273 33→35 -0.25878 33→36 -0.13148 33→37 -0.20356 33→38 -0.28513 34→35 -0.15238 34→36 0.29259 34→37 0.22827 34→38 0.24919	0.1305

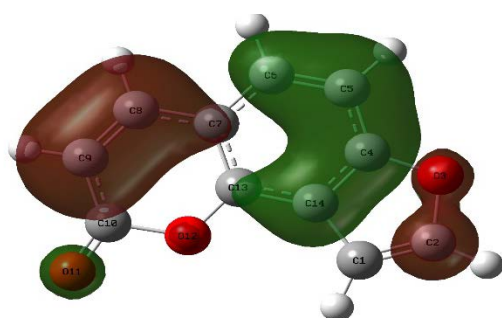
$S_0 \rightarrow S_8$	277.13	4.4739	30→39 0.10331 31→39 -0.17794 32→35 -0.13873 32→37 0.14363 33→39 -0.24720 34→39 0.53717 34→41 0.12682	0.0026
$S_0 \rightarrow S_9$	270.67	4.5806	31→35 0.17053 31→36 -0.13628 33→36 0.25483 33→37 -0.31047 33→38 0.14161 34→36 0.14815 34→37 0.32614 34→38 0.27976	0.1610
$S_0 \rightarrow S_{10}$	254.24	4.8766	28→35 0.11990 28→37 -0.12396 30→35 -0.33825 30→36 0.11912 30→42 -0.10505 31→35 -0.10577 33→36 0.14167 33→37 -0.23690 33→40 0.26175 34→35 0.26428 34→37 -0.21827	0.0903
$S_0 \rightarrow S_{11}$	248.29	4.9936	28→35 -0.12596 30→36 -0.16215 30→38 -0.11856 31→35 -0.30598 31→37 -0.22793 33→37 -0.14938 33→38 -0.14358 34→38 0.16375 34→40 0.33285 34→42 -0.26380	0.0187
$S_0 \rightarrow S_{12}$	246.52	5.0293	27→35 -0.16665 29→35 0.19104 29→36 -0.11689 32→35 -0.32941 32→36 0.40763 32→37 -0.10461 32→40 -0.29838	0.0001
$S_0 \rightarrow S_{13}$	244.33	5.0745	30→41 0.11588 30→43 -0.10655 31→39 0.10476 33→39 -0.45977 33→41 0.10120 33→44 -0.16144 33→45 -0.13695 33→47 0.12548 34→41 -0.16576	0.0003

			34→43 -0.16480 34→44 -0.14526	
$S_0 \rightarrow S_{14}$	236.95	5.2324	30→41 -0.25477 31→41 0.19665 33→39 -0.13643 33→41 -0.44913 34→41 0.26683	0.0001
$S_0 \rightarrow S_{15}$	231.96	5.3450	30→36 -0.14279 31→36 0.45360 31→37 0.15817 31→38 -0.19246 33→37 -0.21767 33→38 0.22822 34→37 -0.14505 34→40 0.17016	0.0361
$S_0 \rightarrow S_{16}$	228.80	5.4190	33→43 -0.28990 33→44 0.11749 33→46 0.16236 34→43 0.17476 34→44 -0.33581 34→45 -0.21122 34→46 -0.23401	0.0031
$S_0 \rightarrow S_{17}$	225.64	5.4948	31→41 0.13473 31→53 -0.11164 31→54 0.13870 33→45 -0.14906 33→46 -0.17114 33→47 0.12687 34→44 0.24263 34→45 -0.19864 34→46 -0.21949 34→47 0.14393 34→49 -0.15912 34→54 0.18138	0.0026
$S_0 \rightarrow S_{18}$	224.72	5.5172	30→37 0.13940 31→35 0.33299 31→36 0.13146 31→37 0.17622 31→40 -0.16826 32→39 -0.31921 33→38 -0.22511 33→40 -0.11897 34→35 0.10248 34→40 0.22324	0.1254
$S_0 \rightarrow S_{19}$	222.94	5.5613	26→37 -0.10226 28→35 -0.10249 30→35 -0.20451 30→37 -0.14694 31→36 0.13003 31→37 -0.11680 32→39 -0.36938 33→37 0.16082	0.0392

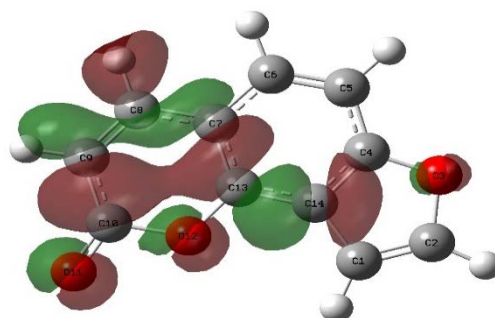
			33→38 0.23895	
			33→40 0.13879	
			33→42 -0.22635	
			34→37 0.13836	
$S_0 \rightarrow S_{20}$	219.09	5.6592	28→35 0.24631	0.0427
			28→37 -0.11539	
			30→35 -0.32110	
			30→37 0.21394	
			32→39 0.10658	
			32→43 -0.10015	
			33→35 -0.14037	
			33→37 0.13599	
			33→40 -0.26544	
			33→42 0.14059	
			34→35 -0.10518	

Теоретический спектр поглощения оптимизированной молекулы в воде растворителе рассчитан с помощью программного пакета Gaussian 09W, используя уровень теории РМ6.

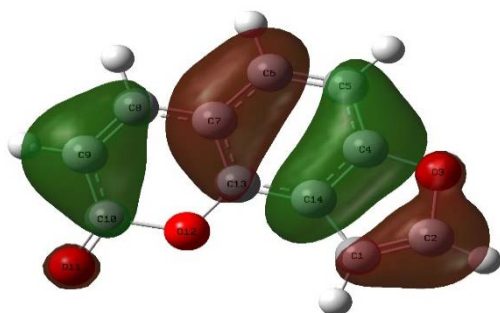
Рассмотрев таблицу, видно, что максимум поглощения происходит при 470.08 нм, однако интенсивность при этом очень мала (сила осциллятора (f) $\rightarrow 0$) (рисунок 3.4). Согласно расчётам, данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению пяти конфигураций для одноэлектронных возбуждений 30 \rightarrow 37, 31 \rightarrow 38, 33 \rightarrow 35, 33 \rightarrow 37, 34 \rightarrow 36. Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра приведены на рисунках 3.2, 3.3.



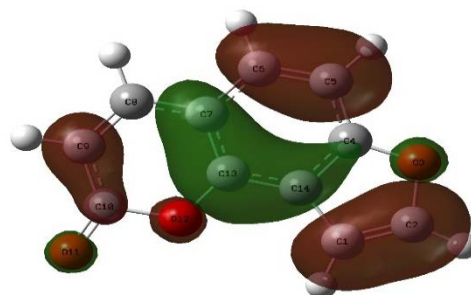
Молекулярная орбиталь 30



Молекулярная орбиталь 31

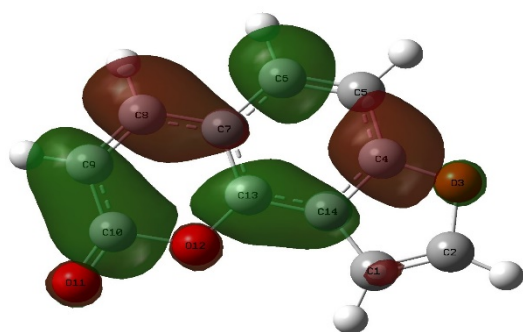


Молекулярная орбиталь 33

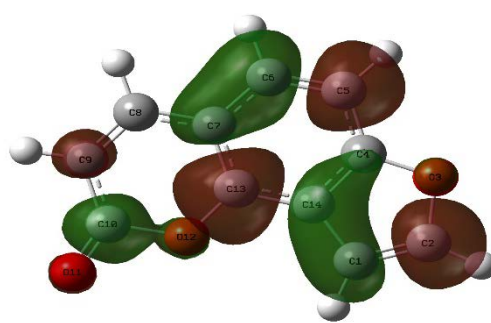


Молекулярная орбиталь 34

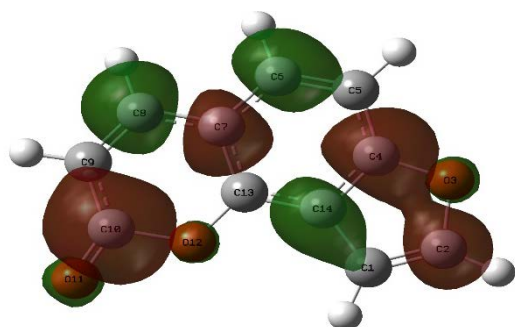
Рисунок 3.2. – Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра поглощения соединения I при $\lambda = 470.08$ нм



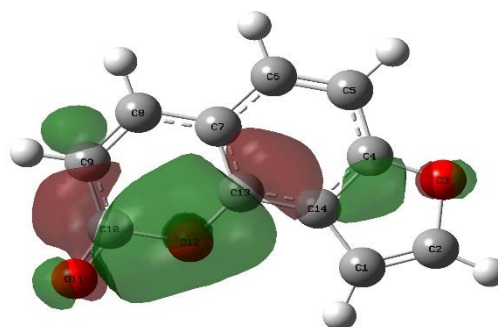
Молекулярная орбиталь 35



Молекулярная орбиталь 36



Молекулярная орбиталь 37



Молекулярная орбиталь 38

Рисунок 3.3. – Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра поглощения соединения I при $\lambda = 470.08$ нм

Данные таблицы свидетельствуют о том, что первая широкая и интенсивная полоса поглощения с максимумом при 345,89 нм с $f = 0,3060$ относится к переходу в первое возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_3$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений 30 \rightarrow 35, 33 \rightarrow 35, 33 \rightarrow 36, 33 \rightarrow 37, 34 \rightarrow 35, 34 \rightarrow 36, 34 \rightarrow 38.

Возбуждение электрона с 33 молекулярной орбитали на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь 36 дает главный вклад в полосу поглощения при 345,89 нм.

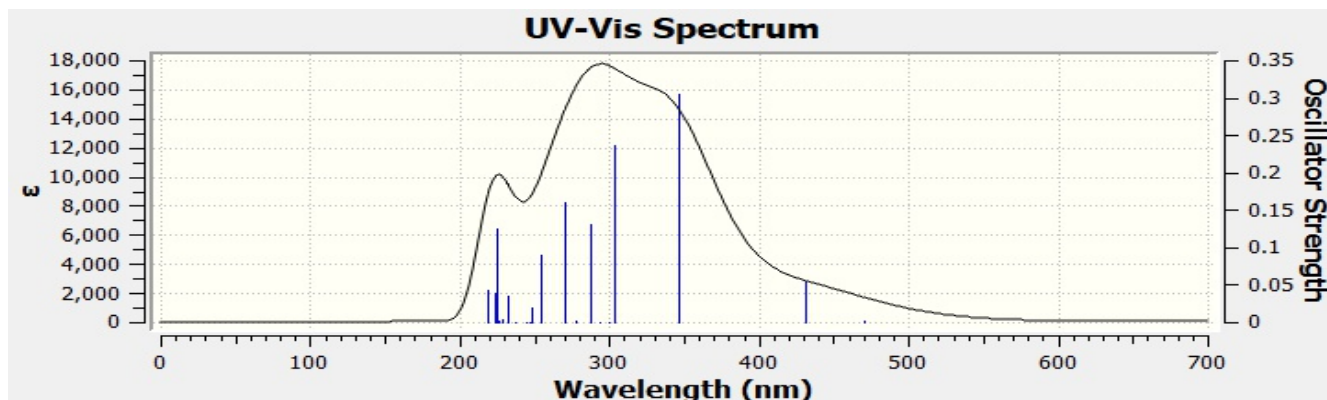


Рисунок 3.4. – Спектр поглощения соединения I

Вторая полоса поглощения наблюдается при 303.64 нм с $f = 0.2364$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_4$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.1, рисунок 3.4). Возбуждение электрона с (34 \rightarrow 36) дает главный вклад в полосу поглощения при 303,64 нм.

Третья полоса поглощения наблюдается при 270.67 нм с $f = 0,1610$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_9$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению восьми конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.1, рисунок 3.4). Возбуждение электрона с (34 \rightarrow 37) дает главный вклад в полосу поглощения при 211,02 нм.

Четвертая и пятая полосы поглощения наблюдаются при 286.84 и 224.72 нм с $f = 0,1305$ и $f = 0,1254$ и относятся к переходам в возбужденные синглетные состояния молекулы ($S_0 \rightarrow S_7$) и ($S_0 \rightarrow S_{18}$) соответственно. Расчеты показывают, что данные возбужденные состояния описываются волновыми функциями, отвечающими наложению девяти и десяти конфигураций для одноэлектронных возбуждений соответственно (таблица 3.1).

Другие возбужденные состояния исследуемого соединения имеют очень малую интенсивность ($f \approx 0$). Данные переходы запрещены по симметрии (таблица 3.1).

Результаты анализа FMO соединения **I** суммированы в таблице 3.2. Анализ DOS показывает, что ширина запрещенной зоны **I** соединения составляет 0,29422 эВ. Общая твердость (η) молекулы составляет 0,14711 эВ.

Таблица 3.2. – Электронные свойства соединения I

Свойства	Результаты
E_{HOMO} (eV)	-0.33947
E_{LUMO} (eV)	-0.04525
IP (eV)	0.33947
EA (eV)	0.04525
E_g (eV)	0.29422
μ (eV)	-0.19236
η (eV)	0.14711
S (eV)	6.79763
χ (eV)	0.19236
ω (eV)	0.12576
Дипольный момент (Debye)	6.13331

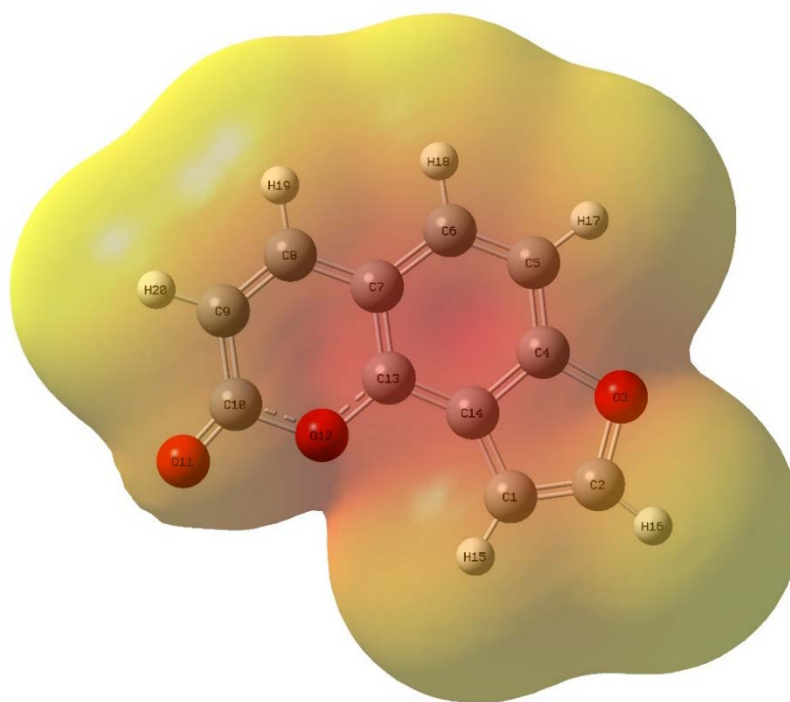


Рисунок 3.5. – Карта молекулярного электростатического потенциала (МЕР) соединения I, рассчитанная методом РМ6

Как показано на рисунке 3.5. МЕР-карты соединения I, отрицательная область (красного цвета) сфокусирована на атомах C7, C13 и C14. Желтым отображается область значений, стремящихся к нулю.

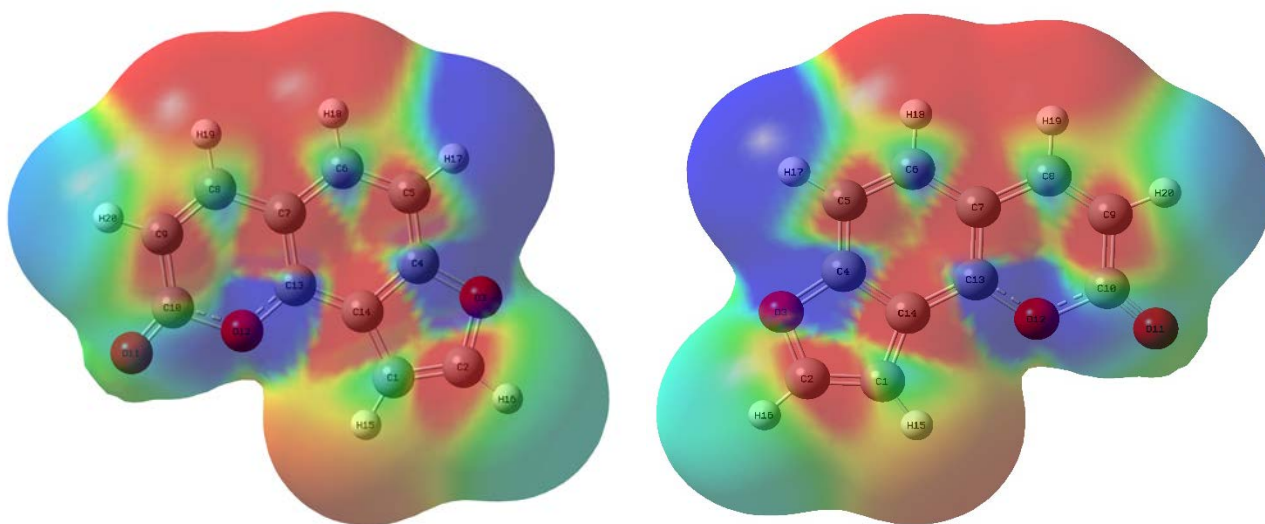


Рисунок 3.6. – Карта разности молекулярного электростатического потенциала между первым возбужденным состоянием и стационарным у соединения I, рассчитанная методом РМ6

Согласно рисунку 3.6. электронная плотность в области атомов C2, C5, C7, C9, C14, H18 и атома H19 при расчете разности между первым возбужденным и стационарным состоянием принимает отрицательные значения, следовательно,

является бедной на электроны. В синих регионах в области атомов O3, O12 и H17 эти значения являются положительными.

3.1.2 Квантово-химическое исследование комплекса I/CO

Согласно методике, описанной в главе 2, проведено предварительное квантово-химическое моделирование комплекса I/CO.

Оптимизированная молекулярная структура приведена на рисунке 3.7. Для визуализации результатов использована программа GaussView 06.

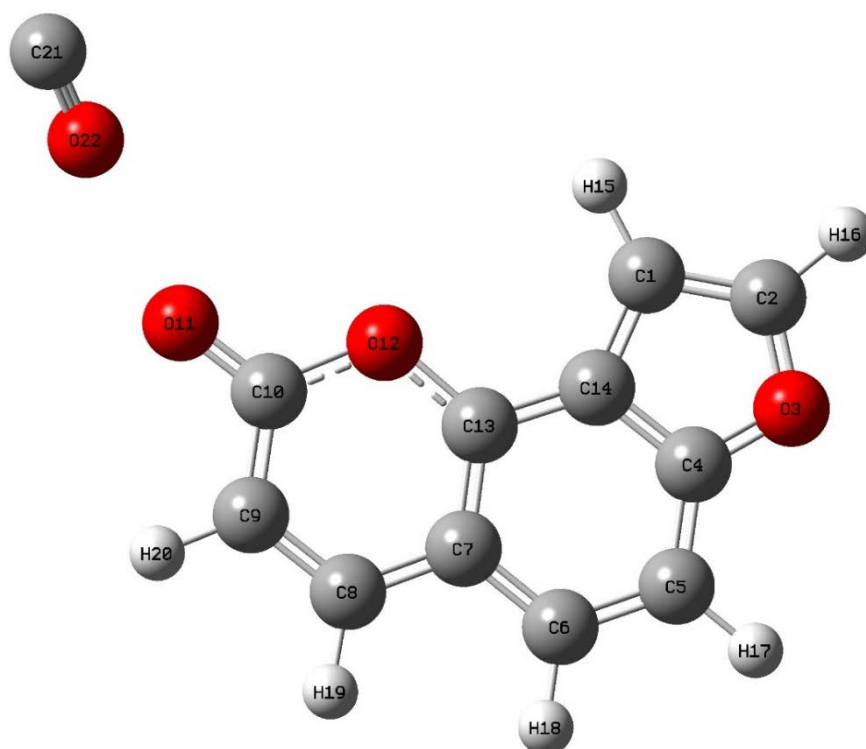


Рисунок 3.7. – Оптимизированная структура комплекса I/CO

Электронный спектр комплекса I/CO рассчитан для 20 одноэлектронных возбуждений в области 224,73 – 469,89 нм. Результаты расчета даны в таблице 3.3.

Таблица 3.3. – Результаты расчетов электронной структуры комплекса I/CO

Состояние	Длина волны, нм	Энергия перехода, эВ	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора (f)
$S_0 \rightarrow S_1$	469.89	2.6386	35 \rightarrow 42 0.11460	0.0015
			36 \rightarrow 43 -0.10937	
			38 \rightarrow 40 0.44310	
			38 \rightarrow 42 0.16519	
			39 \rightarrow 41 0.45161	

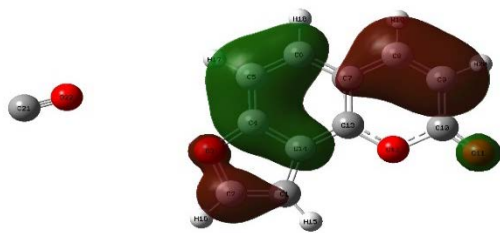
$S_0 \rightarrow S_2$	430.93	2.8771	38 \rightarrow 41 -0.28464 38 \rightarrow 42 0.12485 39 \rightarrow 40 0.55721 39 \rightarrow 42 0.19619	0.0564
$S_0 \rightarrow S_3$	346.15	3.5818	35 \rightarrow 40 -0.17664 38 \rightarrow 40 0.20746 38 \rightarrow 41 -0.46850 38 \rightarrow 42 -0.23047 39 \rightarrow 40 -0.18230 39 \rightarrow 41 -0.19740 39 \rightarrow 43 0.16394	<u>0.3097</u>
$S_0 \rightarrow S_4$	303.64	4.0832	36 \rightarrow 41 -0.16492 38 \rightarrow 40 -0.34216 38 \rightarrow 41 -0.19078 38 \rightarrow 43 0.10609 39 \rightarrow 41 0.30794 39 \rightarrow 42 -0.31004 39 \rightarrow 43 0.27410	0.2401
$S_0 \rightarrow S_5$	299.36	4.1416	35 \rightarrow 48 -0.10510 36 \rightarrow 48 -0.19389 38 \rightarrow 48 -0.38121 39 \rightarrow 44 -0.16508 39 \rightarrow 48 -0.50072	0.0003
$S_0 \rightarrow S_6$	293.47	4.2248	37 \rightarrow 40 0.40775 37 \rightarrow 42 -0.40565 37 \rightarrow 47 -0.26363 37 \rightarrow 49 -0.10482 38 \rightarrow 44 0.10439 39 \rightarrow 44 -0.16972	0.0000
$S_0 \rightarrow S_7$	286.85	4.3223	36 \rightarrow 41 0.11193 38 \rightarrow 40 -0.25935 38 \rightarrow 41 -0.12582 38 \rightarrow 42 -0.20485 38 \rightarrow 43 -0.28831 39 \rightarrow 40 -0.14994 39 \rightarrow 41 0.29475 39 \rightarrow 42 0.23394 39 \rightarrow 43 -0.24162	0.1353
$S_0 \rightarrow S_8$	277.28	4.4714	35 \rightarrow 44 0.10482 36 \rightarrow 44 -0.17612 37 \rightarrow 40 0.14255 37 \rightarrow 42 -0.14687 38 \rightarrow 44 -0.24284 39 \rightarrow 44 0.53850 39 \rightarrow 48 -0.12279	0.0026
$S_0 \rightarrow S_9$	270.74	4.5794	36 \rightarrow 40 0.17025 36 \rightarrow 41 -0.13817 38 \rightarrow 41 0.25772 38 \rightarrow 42 -0.30212 38 \rightarrow 43 0.14958 39 \rightarrow 41 0.14324 39 \rightarrow 42 0.32816	0.1585

			39 → 43 0.28218	
$S_0 \rightarrow S_{10}$	263.43	4.7065	34 → 45 0.70442	0.0317
$S_0 \rightarrow S_{11}$	263.43	4.7066	34 → 46 0.70536	0.0306
$S_0 \rightarrow S_{12}$	254.36	4.8744	32 → 40 0.12159 32 → 42 -0.12408 35 → 40 -0.34028 35 → 41 0.11812 35 → 49 -0.10527 36 → 40 -0.10143 38 → 41 0.14480 38 → 42 -0.23754 38 → 47 0.26130 39 → 40 0.26361 39 → 42 -0.21216	0.0959
$S_0 \rightarrow S_{13}$	248.23	4.9947	32 → 40 -0.12387 35 → 41 -0.16140 35 → 43 -0.12056 36 → 40 -0.30532 36 → 42 -0.22705 38 → 42 -0.14871 38 → 43 -0.14375 39 → 43 0.16130 39 → 47 0.33432 39 → 49 -0.26474	0.0177
$S_0 \rightarrow S_{14}$	246.46	5.0306	31 → 40 0.16983 33 → 40 0.19070 33 → 41 -0.11461 37 → 40 0.33161 37 → 41 -0.40502 37 → 42 0.10671 37 → 47 0.29756	0.0001
$S_0 \rightarrow S_{15}$	244.24	5.0763	35 → 48 -0.11236 35 → 50 -0.10705 36 → 44 0.10690 38 → 44 -0.46209 38 → 51 -0.16410 38 → 52 0.13834 38 → 54 0.12625 39 → 48 0.16454 39 → 50 -0.16459 39 → 51 -0.14017	0.0003
$S_0 \rightarrow S_{16}$	236.92	5.2332	35 → 48 0.25509 36 → 48 0.19752 38 → 44 0.13490 38 → 48 0.44527 39 → 48 -0.27586 39 → 53 0.10120	0.0001
$S_0 \rightarrow S_{17}$	232.09	5.3421	35 → 41 -0.14320 36 → 41 0.45036 36 → 42 0.15609 36 → 43 -0.19361	0.0356

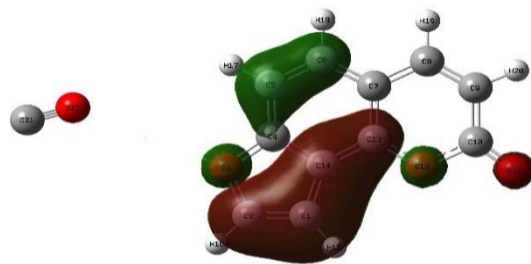
			38 → 42 -0.22438 38 → 43 0.23440 39 → 42 -0.14305 39 → 47 0.16969	
$S_0 \rightarrow S_{18}$	229.05	5.4130	38 → 50 0.28821 38 → 51 -0.11469 38 → 53 -0.16278 39 → 50 -0.18230 39 → 51 0.34229 39 → 52 -0.20196 39 → 53 0.23112	0.0031
$S_0 \rightarrow S_{19}$	225.39	5.5010	36 → 48 0.13355 36 → 60 0.11132 36 → 61 -0.14421 38 → 52 -0.15038 38 → 53 0.17314 38 → 54 -0.13094 39 → 51 -0.23132 39 → 52 -0.19892 39 → 53 0.22223 39 → 54 -0.14381 39 → 56 0.16060 39 → 61 -0.18306	0.0024
$S_0 \rightarrow S_{20}$	224.73	5.5169	35 → 42 0.14297 36 → 40 0.33615 36 → 41 -0.12151 36 → 42 0.17879 36 → 47 -0.16828 37 → 44 0.31533 38 → 43 0.22291 38 → 47 -0.12399 39 → 40 0.10188 39 → 47 0.22664	0.1265

Теоретический спектр поглощения оптимизированного комплекса **I/CO** в воде растворителе рассчитан с помощью программного пакета Gaussian 09W, используя уровень теории РМ6.

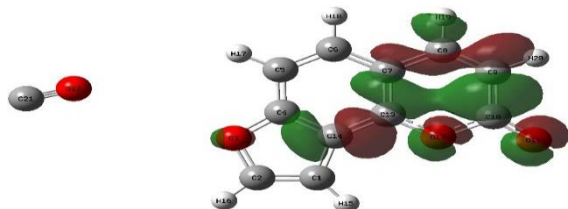
Рассмотрев таблицу, видно, что максимум поглощения происходит при 469.89 нм, однако интенсивность при этом очень мала (сила осциллятора (f) \rightarrow 0) (таблица 3.3). Согласно расчётам, данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению пяти конфигураций для одноэлектронных возбуждений 35 \rightarrow 42, 36 \rightarrow 43, 38 \rightarrow 40, 38 \rightarrow 42, 39 \rightarrow 41. Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра приведены на рисунках 3.8.



Молекулярная орбиталь 35



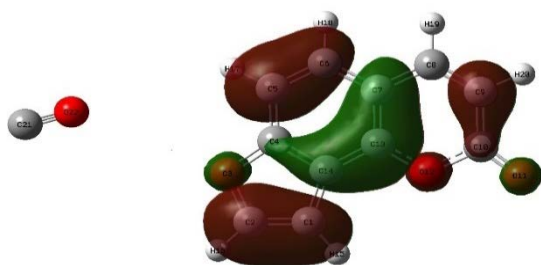
Молекулярная орбиталь 36



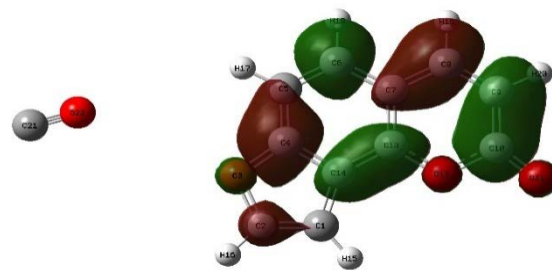
Молекулярная орбиталь 37



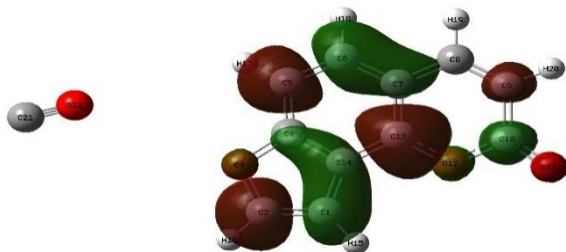
Молекулярная орбиталь 38



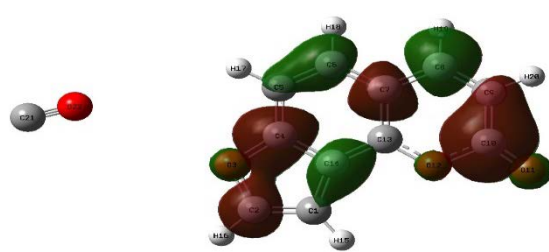
Молекулярная орбиталь 39



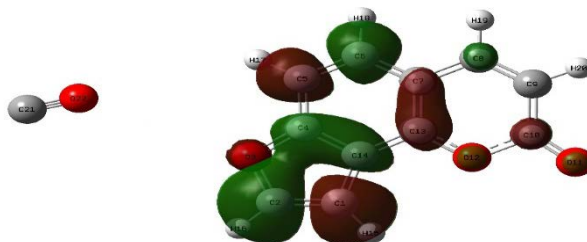
Молекулярная орбиталь 40



Молекулярная орбиталь 41



Молекулярная орбиталь 42



Молекулярная орбиталь 43

Рисунок 3.8. – Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра поглощения комплекса I/CO при $\lambda = 469.89$ нм

Данные таблицы свидетельствуют о том, что первая широкая и интенсивная полоса поглощения с максимумом при 346,15 нм с $f = 0,3097$ относится к переходу в первое возбужденное синглетное состояние комплекса ($S_0 \rightarrow S_3$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений $35 \rightarrow 40$, $38 \rightarrow 40$, $38 \rightarrow 41$, $38 \rightarrow 42$, $39 \rightarrow 40$, $39 \rightarrow 41$, $39 \rightarrow 43$ (таблица 3.3, рисунок 3.9).

Возбуждение электрона с 38 молекулярной орбитали на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь 40 дает главный вклад в полосу поглощения при 345,89 нм.

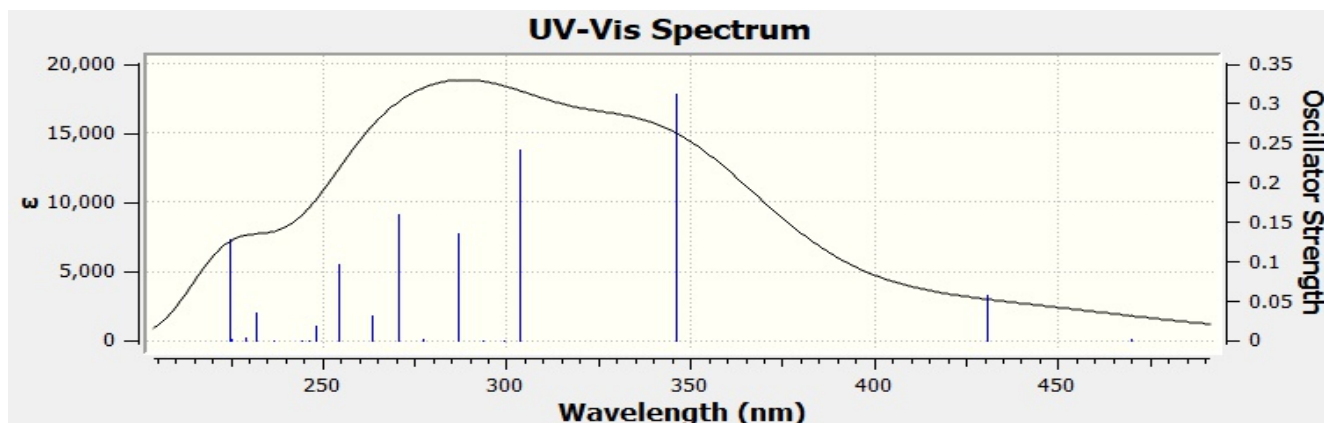


Рисунок 3.9. – Спектр поглощения комплекса I/CO

Вторая полоса поглощения наблюдается при 303.64 нм с $f = 0.2401$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние комплекса ($S_0 \rightarrow S_4$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.3., рисунок 3.9.). Возбуждение электрона с ($39 \rightarrow 41$) дает главный вклад в полосу поглощения при 303,64 нм.

Третья полоса поглощения наблюдается при 270.74 нм с $f = 0,1585$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_9$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению восьми конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.3., рисунок 3.9.). Возбуждение электрона с ($39 \rightarrow 42$) дает главный вклад в полосу поглощения при 211,02 нм.

Четвертая и пятая полосы поглощения наблюдаются при 286.85 и 224.73 нм с $f = 0,1353$ и $f = 0,1265$ и относятся к переходам в возбужденные синглетные состояния комплекса ($S_0 \rightarrow S_7$) и ($S_0 \rightarrow S_{20}$) соответственно. Расчеты показывают, что данные возбужденные состояние описываются волновыми функциями, отвечающими наложению девяти и десяти конфигураций для одноэлектронных возбуждений соответственно (таблица 3.3).

Другие возбужденные состояния исследуемого комплекса имеют очень малую интенсивность ($f \approx 0$). Данные переходы запрещены по симметрии (таблица 3.3).

Результаты анализа FMO комплекса I/CO суммированы в таблице 3.4. Анализ DOS показывает, что ширина запрещенной зоны комплекса I/CO составляет 0,29426 эВ. Общая твердость (η) молекулы составляет 0,14713 эВ.

Таблица 3.4. – Электронные свойства комплекса I/CO

Свойства	Результаты
E_{HOMO} (eV)	-0.33849
E_{LUMO} (eV)	-0.04423
IP (eV)	0.33849
EA (eV)	0.04423
E_g (eV)	0.29426
μ (eV)	-0.19136
η (eV)	0.14713
S (eV)	6.79671
χ (eV)	0.19136
ω (eV)	0.12444
Дипольный момент (Debye)	4.39282

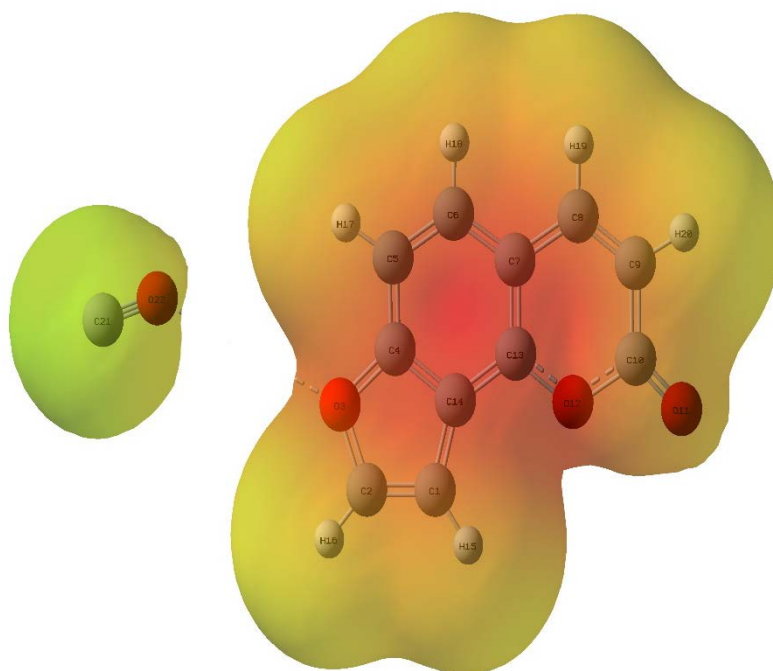


Рисунок 3.10. – Карта молекулярного электростатического потенциала (MEP) комплекса I/CO, рассчитанная методом PM6

Как показано на рисунке 3.10. МЕР-карты комплекса I/CO, отрицательная область (красного цвета) сфокусирована на атомах C7, C13 и C14. Желтым отображается область значений, стремящихся к нулю.

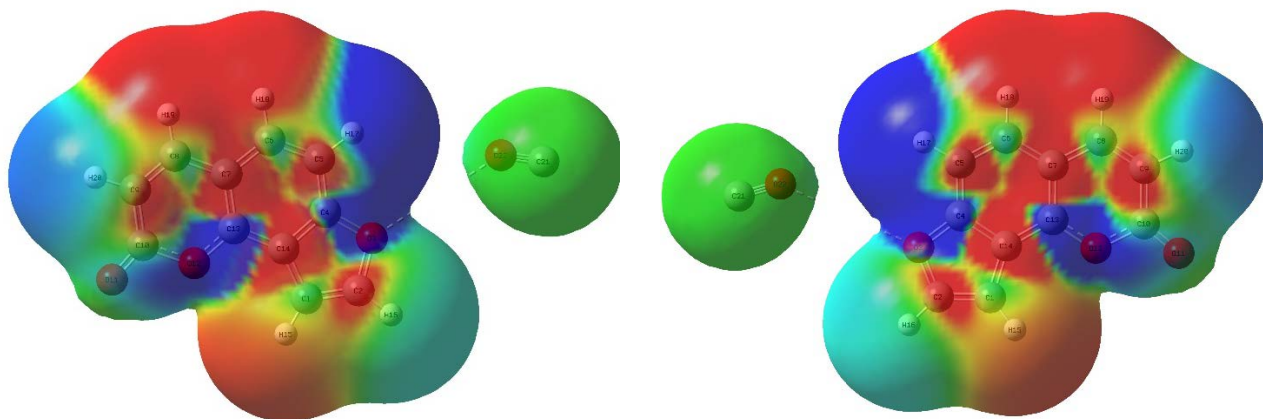


Рисунок 3.11. – Карта разности молекулярного электростатического потенциала между первым возбужденным состоянием и стационарным у комплекса I/CO, рассчитанная методом РМ6

Согласно рисунку 3.11, электронная плотность в области атомов C2, C5, C7, C14, H18 и атома H19 при расчете разности между первым возбужденным и стационарным состоянием принимает отрицательные значения, следовательно, является бедной на электроны. В синих регионах в области атомов O3, O12 и H17 эти значения являются положительными.

3.1.3 Квантово-химическое исследование комплекса I/CO₂

Согласно методике, описанной в главе 2, проведено предварительное квантово-химическое моделирование комплекса I/CO₂.

Оптимизированная молекулярная структура приведена на рисунке 3.12. Для визуализации результатов использована программа GaussView 06.

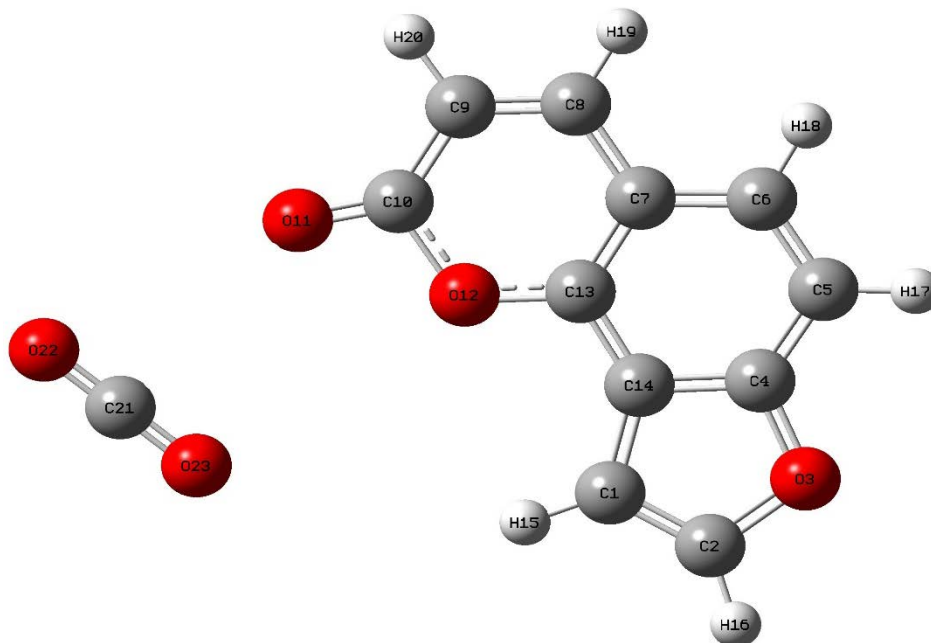


Рисунок 3.12. – Оптимизированная структура комплекса I/CO₂

Электронный спектр комплекса I/CO₂ рассчитан для 20 одноэлектронных возбуждений в области 219,62 – 470,36 нм. Результаты расчета даны в таблице 3.5.

Таблица 3.5. – Результаты расчетов электронной структуры комплекса I/CO₂

Состояние	Длина волны, нм	Энергия перехода, эВ	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора (f)
$S_0 \rightarrow S_1$	470.36	2.6359	38→45 0.11342 39→49 -0.10712 41→43 0.44492 41→45 0.16703 42→44 0.44733	0.0017
$S_0 \rightarrow S_2$	431.19	2.8754	41→44 -0.29005 41→45 0.11421 42→43 0.55112 42→45 0.20553	0.0503
$S_0 \rightarrow S_3$	346.76	3.5755	38→43 0.17779 41→43 -0.22689 41→44 0.45394 41→45 0.23545 42→43 0.17553 42→44 0.21959 42→49 -0.15246	0.3043
$S_0 \rightarrow S_4$	303.72	4.0822	39→44 -0.16366 41→43 -0.33734 41→44 -0.21642 42→44 0.30594	0.2304

			42→45 -0.29573 42→49 0.27666	
$S_0 \rightarrow S_5$	299.65	4.1376	38→51 0.10076 39→51 0.19174 41→51 0.36289 42→48 -0.13041 42→51 0.51412	0.0010
$S_0 \rightarrow S_6$	291.55	4.2526	40→43 0.39907 40→45 -0.38927 40→50 -0.24659 42→46 0.13206 42→48 -0.15298	0.0012
$S_0 \rightarrow S_7$	286.62	4.3257	39→44 0.12176 41→43 -0.24474 41→44 -0.13929 41→45 -0.21101 41→49 -0.27397 42→43 -0.16481 42→44 0.27714 42→45 0.22688 42→49 -0.25959	0.1275
$S_0 \rightarrow S_8$	278.12	4.4580	39→46 0.10088 39→48 -0.12423 40→43 0.17992 40→45 -0.17951 40→50 -0.11405 41→46 0.15036 41→48 -0.18337 42→46 -0.31345 42→47 0.15500 42→48 0.37284 42→51 0.11168	0.0026
$S_0 \rightarrow S_9$	271.18	4.5721	39→43 0.17453 39→44 -0.13348 41→44 0.24844 41→45 -0.31360 41→49 0.13285 42→44 0.15627 42→45 0.32620 42→49 0.27295 42→53 0.10316	0.1518
$S_0 \rightarrow S_{10}$	254.78	4.8663	34→43 0.12053 34→45 -0.12070 38→43 -0.33909 38→44 0.11250 38→53 -0.10403 39→43 -0.10920 41→44 0.14236 41→45 -0.23450 41→50 0.26245 42→43 0.26647 42→45 -0.22246	0.0892

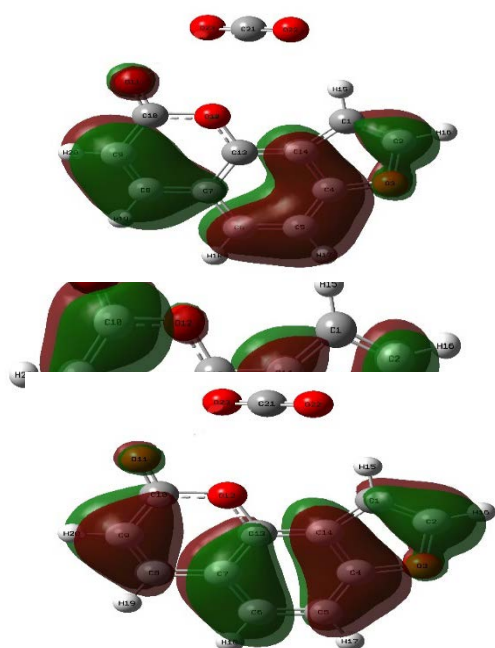
$S_0 \rightarrow S_{11}$	248.53	4.9887	34→43 -0.12390 38→44 -0.16667 38→49 -0.11212 39→43 -0.30576 39→45 -0.22702 41→45 -0.15870 41→49 -0.13506 42→49 0.16761 42→50 0.32341 42→53 -0.26713	0.0164
$S_0 \rightarrow S_{12}$	245.23	5.0559	38→54 -0.10968 41→46 0.28218 41→47 -0.14191 41→48 -0.34428 41→55 -0.15311 41→56 -0.14566 41→58 0.11892 42→51 -0.13985 42→54 -0.17140 42→55 -0.14254	0.0002
$S_0 \rightarrow S_{13}$	244.44	5.0721	33→43 -0.18028 35→43 -0.19008 35→44 0.10900 40→43 0.32806 40→44 -0.39604 40→45 0.11143 40→50 0.29277	0.0003
$S_0 \rightarrow S_{14}$	236.80	5.2358	38→51 -0.26330 39→51 0.19702 41→51 -0.45814 42→51 0.26997	0.0001
$S_0 \rightarrow S_{15}$	231.86	5.3475	38→44 -0.14541 39→44 0.44890 39→45 0.16917 39→49 -0.17918 41→45 -0.21468 41→49 0.22102 42→45 -0.15620 42→50 0.15562	0.0375
$S_0 \rightarrow S_{16}$	228.89	5.4167	41→54 -0.30117 41→55 0.11725 41→57 0.16208 42→54 0.17534 42→55 -0.33374 42→56 -0.20273 42→57 -0.22331	0.0030
$S_0 \rightarrow S_{17}$	225.08	5.5085 eV	39→43 0.12924 39→51 0.11997 39→66 0.13681 41→56 -0.12601 41→57 -0.16559 41→58 0.11474	0.0175

			42→55 0.22048 42→56 -0.17294 42→57 -0.22695 42→58 0.13522 42→60 -0.14380 42→66 0.18081	
$S_0 \rightarrow S_{18}$	224.87	5.5135	38→45 0.15467 39→43 0.30968 39→44 -0.14935 39→45 0.18420 39→50 -0.14204 40→46 -0.12620 40→48 0.15331 41→49 -0.24965 41→50 -0.14621 42→43 0.10294 42→45 -0.10889 42→50 0.18859	0.0863
$S_0 \rightarrow S_{19}$	222.76	5.5659	31→45 -0.12173 38→43 -0.25274 39→44 0.12650 40→46 -0.23113 40→47 0.11609 40→48 0.28005 41→45 0.17982 41→49 0.19388 41→53 -0.22116 42→45 0.13989 42→50 0.14535	0.0544
$S_0 \rightarrow S_{20}$	219.62	5.6455	34→43 0.25425 34→45 -0.11287 38→43 -0.29980 38→45 0.21948 40→46 0.10600 40→48 -0.12846 40→54 0.10743 41→43 -0.13052 41→45 0.11277 41→50 -0.27160 41→53 0.15959 42→43 -0.10648	0.0426

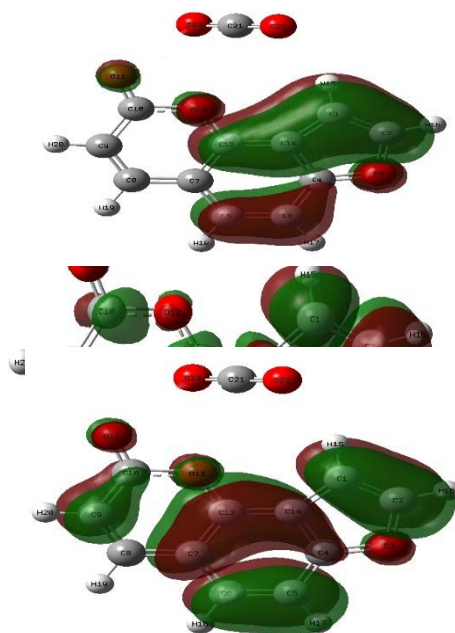
Теоретический спектр поглощения оптимизированного комплекса I/CO_2 в воде растворителе рассчитан с помощью программного пакета Gaussian 09W, используя уровень теории РМ6.

Рассмотрев таблицу, видно, что максимум поглощения происходит при 470.36 нм, однако интенсивность при этом очень мала (сила осциллятора $(f) \rightarrow 0$). Согласно расчётам, данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению пяти конфигураций для одноэлектронных

возбуждений $38 \rightarrow 45$, $39 \rightarrow 49$, $41 \rightarrow 43$, $41 \rightarrow 45$, $42 \rightarrow 44$. Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра приведены на рисунках 3.13, 3.14.

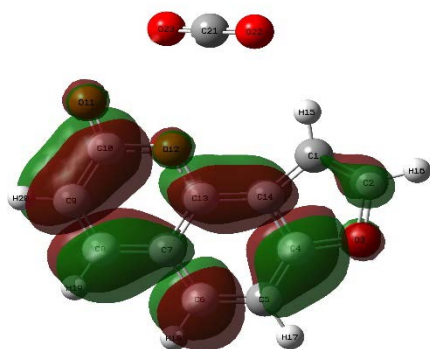


Молекулярная орбиталь 41

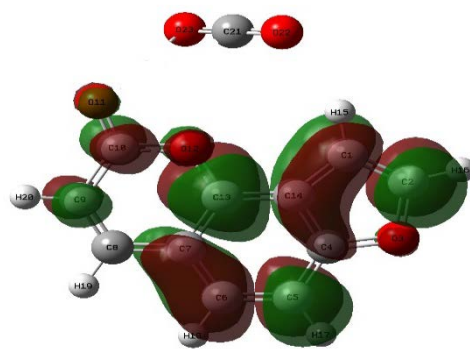


Молекулярная орбиталь 42

Рисунок 3.13. – Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра поглощения комплекса I/CO₂ при $\lambda = 470.36$ нм



Молекулярная орбиталь 43



Молекулярная орбиталь 44

Рисунок 3.14. – Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра поглощения комплекса I/CO₂ при $\lambda = 470.36$ нм

Данные таблицы свидетельствуют о том, что первая широкая и интенсивная полоса поглощения с максимумом при 346,76 нм с $f = 0,3043$ относится к переходу в первое возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_3$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией,

отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений $38 \rightarrow 43$, $41 \rightarrow 43$, $41 \rightarrow 44$, $41 \rightarrow 45$, $42 \rightarrow 43$, $42 \rightarrow 44$, $42 \rightarrow 49$.

Возбуждение электрона с 41 молекулярной орбитали на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь 44 дает главный вклад в полосу поглощения при 345,89 нм.

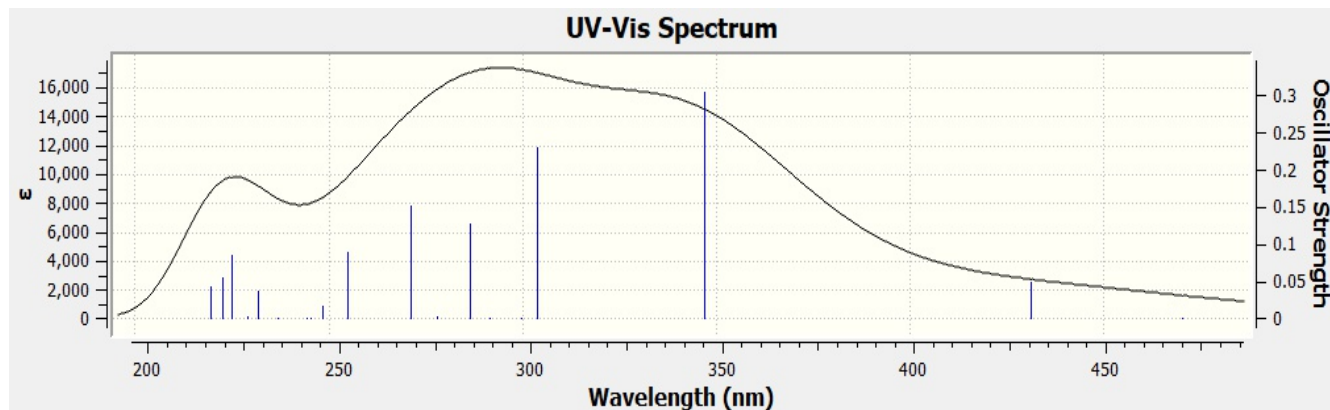


Рисунок 3.15. – Спектр поглощения комплекса I/CO₂

Вторая полоса поглощения наблюдается при 303.72 нм с $f = 0.2304$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_4$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению шести конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.5, рисунок 3.15). Возбуждение электрона с ($42 \rightarrow 44$) дает главный вклад в полосу поглощения при 303,72 нм.

Третья полоса поглощения наблюдается при 271.18 нм с $f = 0,1518$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_9$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению девяти конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.5, рисунок 3.15). Возбуждение электрона с ($42 \rightarrow 45$) дает главный вклад в полосу поглощения при 271,18 нм.

Четвертая полоса поглощения наблюдается при 286.62 нм с $f = 0,1275$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_7$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению девяти конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.5).

Другие возбужденные состояния исследуемого соединения имеют очень малую интенсивность ($f \approx 0$). Данные переходы запрещены по симметрии (таблица 3.5).

Результаты анализа FMO комплекса I/CO₂ суммированы в таблице 3.6. Анализ DOS показывает, что ширина запрещенной зоны комплекса I/CO₂ составляет 0,29382 эВ. Общая твердость (η) молекулы составляет 0,14691 эВ.

Таблица 3.6. – Электронные свойства комплекса I/CO₂

Свойства	Результаты
E _{НОМО} (eV)	-0.34148
E _{ЛУМО} (eV)	-0.04766
IP (eV)	0.34148
EA (eV)	0.04766
E _g (eV)	0.29382
μ (eV)	-0.19457
η (eV)	0.14691
S (eV)	6.80689
χ (eV)	0.19457
ω (eV)	0.12885
Дипольный момент (Debye)	4.31601

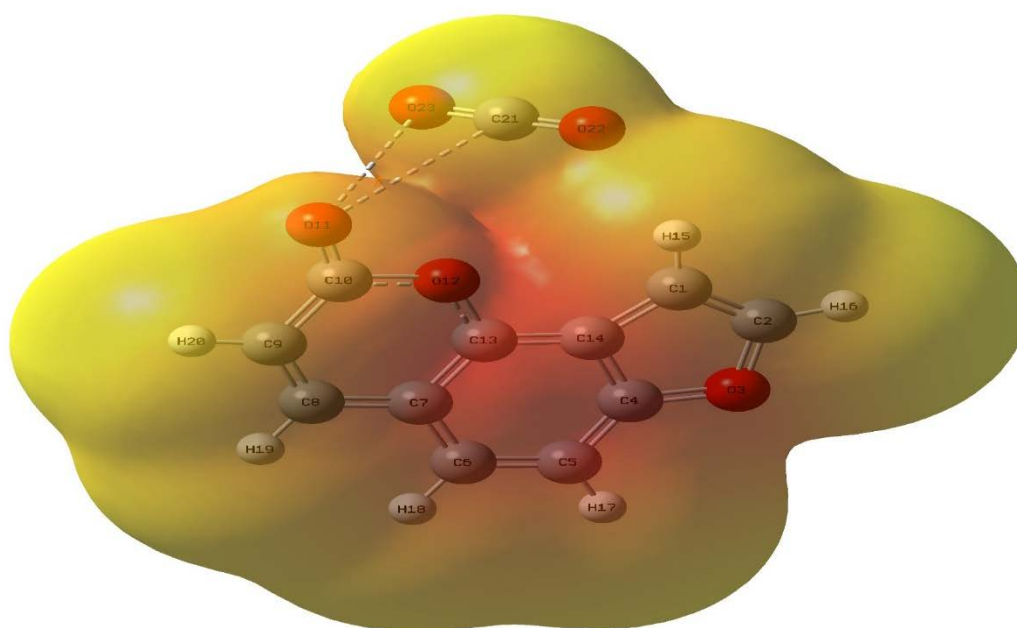


Рисунок 3.16. – Карта молекулярного электростатического потенциала (МЕР) комплекса I/CO₂, рассчитанная методом РМ6

Как показано на рисунке 3.16 МЕР-карты комплекса I/CO₂, отрицательная область (красного цвета) сфокусирована на атомах C7, C13, C14 и O12. Желтым отображается область значений, стремящихся к нулю.

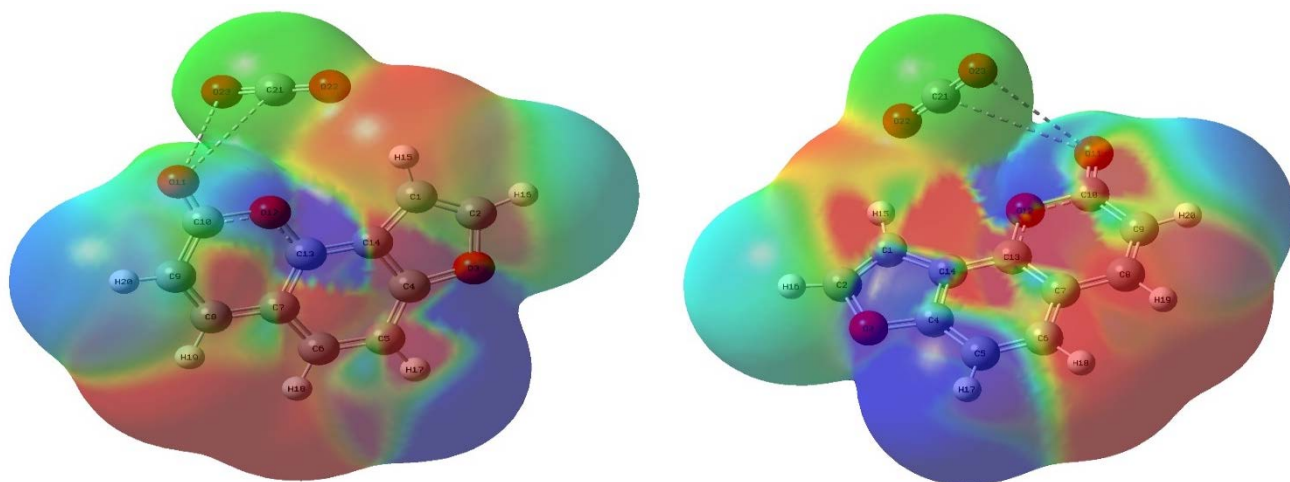


Рисунок 3.17. – Карта разности молекулярного электростатического потенциала между первым возбужденным состоянием и стационарным у комплекса I/CO₂, рассчитанная методом PM6

Согласно рисунку 3.17, электронная плотность в области атомов C4, C6, C7, C8, H18, H19 и H15 при расчете разности между первым возбужденным и стационарным состоянием принимает отрицательные значения, следовательно, является бедной на электроны. В синих регионах в области атомов O3, C4, C5, H17, O12 и H17 эти значения являются положительными.

3.2 Квантово-химическое исследование псоралена, комплекса псорален/CO, псорален/CO₂

3.2.1 Квантово-химическое исследование псоралена

Согласно методике, описанной в главе 2, проведено предварительное квантово-химическое моделирование молекулы псоралена (далее **II**) (общая формула приведена на рисунке 1.2). Оптимизированная молекулярная структура приведена на рисунке 3.18. Для визуализации результатов использована программа GaussView 06.

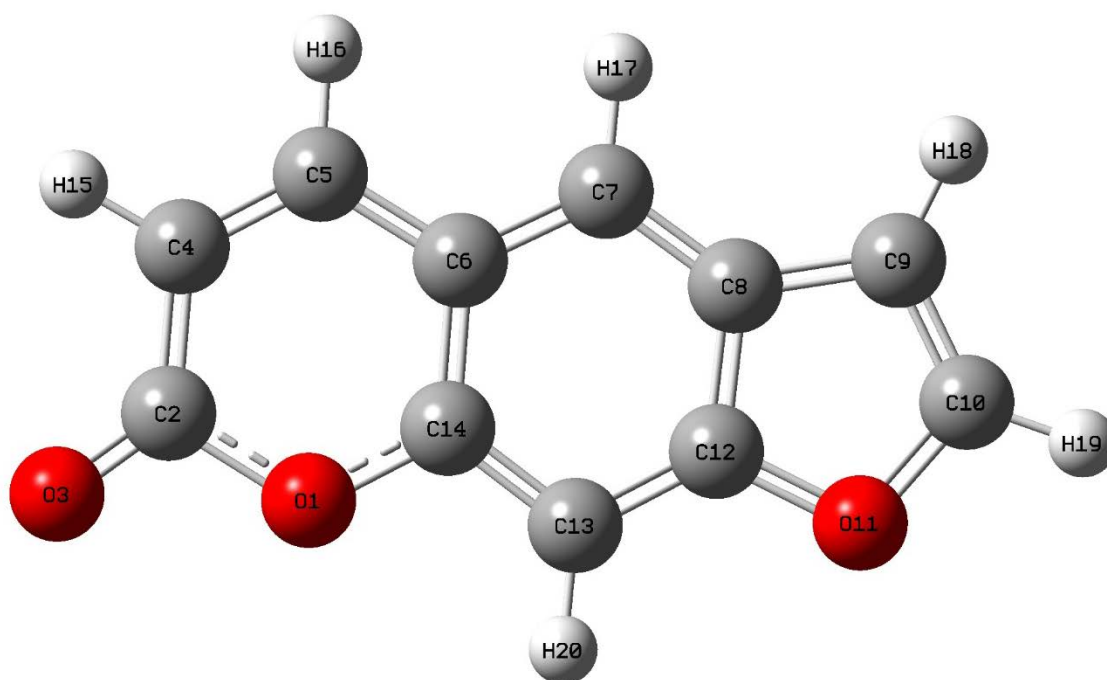


Рисунок 3.18. – Оптимизированная структура соединения **II**

Электронный спектр молекулы **II** рассчитан для 20 одноэлектронных возбуждений в области 221,82 – 478,51 нм. Результаты расчета даны в таблице 3.7.

Таблица 3.7. – Результаты расчетов электронной структуры соединения **II**

Состояние	Длина волны, нм	Энергия перехода, эВ	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора (f)
$S_0 \rightarrow S_1$	478.51	2.5910	30→37 -0.12579 31→38 -0.11187 33→35 -0.41006 34→35 0.26531 34→36 0.42803 34→37 0.10442	0.0155

$S_0 \rightarrow S_2$	444.46	2.7896	31→36 0.10084 33→35 -0.11276 33→36 -0.24884 33→37 -0.15777 34→35 -0.52141 34→36 0.23412 34→37 -0.15432	0.0641
$S_0 \rightarrow S_3$	337.21	3.6767	30→35 0.17525 31→38 0.10496 33→35 -0.30059 33→36 -0.38390 33→37 0.16480 34→35 0.13604 34→36 -0.25111 34→37 -0.19001 34→38 0.18043 34→40 -0.10732	0.4554
$S_0 \rightarrow S_4$	299.29	4.1426	31→35 -0.19294 31→36 0.11594 33→35 0.23611 33→36 -0.20604 33→37 0.21517 33→38 -0.21456 34→35 0.16862 34→36 0.27330 34→37 -0.18683 34→38 -0.26930	0.0609
$S_0 \rightarrow S_5$	298.07	4.1595	31→41 -0.21737 32→35 -0.22654 32→37 0.21750 32→40 -0.13522 33→41 -0.13757 34→39 -0.46480 34→41 -0.27210	0.0005
$S_0 \rightarrow S_6$	293.94	4.2181	31→41 -0.12603 32→35 0.38357 32→37 -0.36394 32→40 0.22514 34→39 -0.20171 34→41 -0.25663	0.0004
$S_0 \rightarrow S_7$	290.70	4.2650	31→35 -0.12835 31→36 0.14297 33→35 -0.33750 33→36 0.20568 34→36 -0.24359 34→37 -0.16311 34→38 -0.38079	0.2516
$S_0 \rightarrow S_8$	270.19	4.5889	31→36 -0.16974 33→36 0.36472 33→37 0.30020 34→35 -0.14273 34→36 0.12359	0.1959

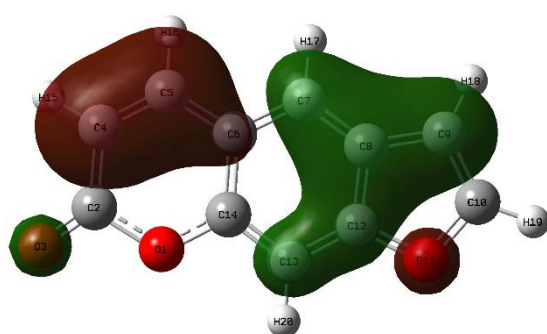
			34→37 -0.36196 34→38 0.20883	
$S_0 \rightarrow S_9$	269.28	4.6044	31→39 -0.30522 33→39 -0.15104 34→39 0.35756 34→41 -0.43302	0.0003
$S_0 \rightarrow S_{10}$	256.68	4.8303	28→35 -0.15640 28→37 0.10228 30→35 0.27119 30→36 0.13863 31→37 -0.14918 33→37 0.22236 33→38 -0.18932 33→40 0.19854 34→35 -0.20760 34→37 0.34029	0.0371
$S_0 \rightarrow S_{11}$	247.96	5.0002	30→41 -0.22062 31→39 0.17176 33→39 -0.51273 33→41 -0.23718	0.0001
$S_0 \rightarrow S_{12}$	247.65	5.0065	30→38 0.12011 31→35 -0.16351 31→36 -0.31078 31→37 -0.16849 33→37 -0.17939 34→40 -0.38121 34→42 -0.32087	0.0122
$S_0 \rightarrow S_{13}$	245.19	5.0567	27→35 -0.13668 29→35 -0.28858 29→36 -0.13029 32→35 -0.28679 32→36 -0.35671 32→37 -0.12175 32→38 -0.14769 32→40 0.28687	0.0002
$S_0 \rightarrow S_{14}$	234.74	5.2817	30→35 -0.18111 30→36 0.17086 30→38 -0.18088 31→35 -0.30847 31→36 0.13653 33→37 -0.20955 33→38 -0.30706 33→42 0.12174 34→38 0.29105	0.0039
$S_0 \rightarrow S_{15}$	230.32	5.3832	30→39 -0.18282 31→43 -0.10282 33→39 0.10920 33→41 -0.30615 33→43 -0.15503 33→44 0.14350 34→43 0.14748 34→44 -0.35833	0.0051

			34→46 -0.20476	
$S_0 \rightarrow S_{16}$	228.83	5.4181	31→44 -0.14892 34→43 -0.36531 34→44 -0.33764 34→46 0.26029 34→51 -0.12208	0.0022
$S_0 \rightarrow S_{17}$	227.06	5.4603	25→37 0.13404 28→35 0.10209 28→36 -0.10601 30→35 0.31777 31→35 -0.19676 31→36 -0.10093 31→38 0.12612 31→40 -0.11002 32→39 0.22601 32→41 -0.12011 33→37 -0.20235 33→38 0.10205 33→42 0.20086 34→38 -0.12605 34→40 0.20512	0.0194
$S_0 \rightarrow S_{18}$	223.62	5.5444	29→35 -0.16353 29→36 0.10880 30→39 -0.15753 31→39 -0.12337 32→36 0.12746 33→39 0.16495 33→41 -0.33420 33→45 -0.14044 34→44 0.22488 34→45 0.25461 34→47 0.10198	0.0004
$S_0 \rightarrow S_{19}$	222.55	5.5710	29→35 0.27960 29→36 -0.12673 29→37 0.11678 31→49 -0.11301 31→51 -0.11860 32→36 -0.17031 33→44 -0.10140 34→43 -0.11891 34→45 0.18303 34→46 -0.15396 34→47 0.25271 34→49 -0.14634 34→51 -0.12079 34→53 0.11073	0.0006
$S_0 \rightarrow S_{20}$	221.82	5.5895	30→35 0.25251 30→36 0.22020 31→35 0.25392 31→36 0.10067 31→37 0.20819 31→38 -0.17688	0.0794

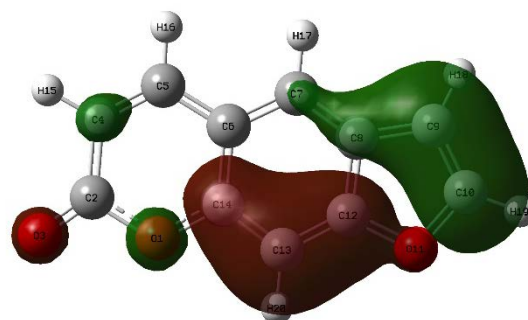
			33→36	0.12975
			33→37	-0.23008
			33→38	-0.16333
			34→35	0.12163
			34→37	-0.16621
			34→40	-0.15260

Теоретический спектр поглощения оптимизированной молекулы в воде растворителе рассчитан с помощью программного пакета Gaussian 09W, используя уровень теории РМ6.

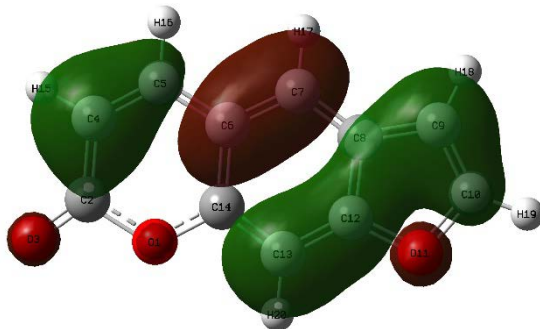
Рассмотрев таблицу, видно, что максимум поглощения происходит при 478.51 нм, однако интенсивность при этом очень мала (сила осциллятора (f) $\rightarrow 0$) (рисунок 3.21). Согласно расчётам, данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению шести конфигураций для одноэлектронных возбуждений 30→37, 31→38, 33→35, 34→35, 34→36, 34→37. Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра приведены на рисунках 3.19, 3.20.



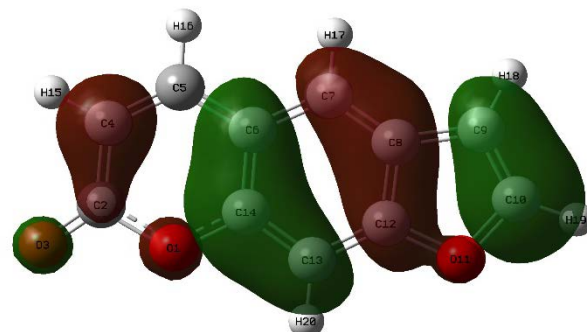
Молекулярная орбиталь 30



Молекулярная орбиталь 31

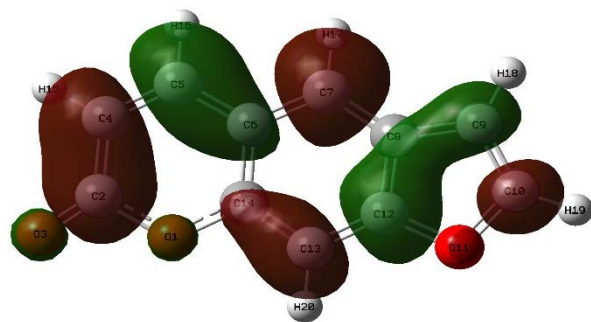


Молекулярная орбиталь 33

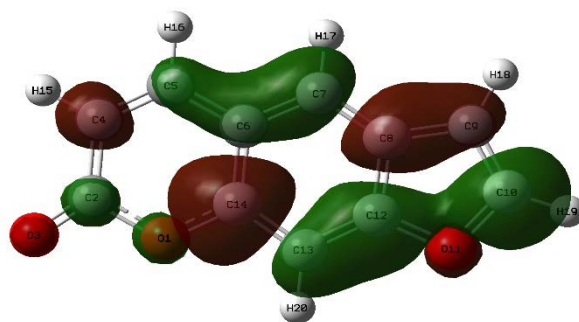


Молекулярная орбиталь 34

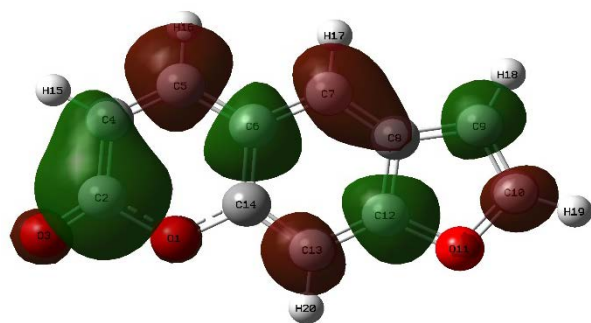
Рисунок 3.19. – Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра поглощения соединения II при $\lambda = 470.08$ нм



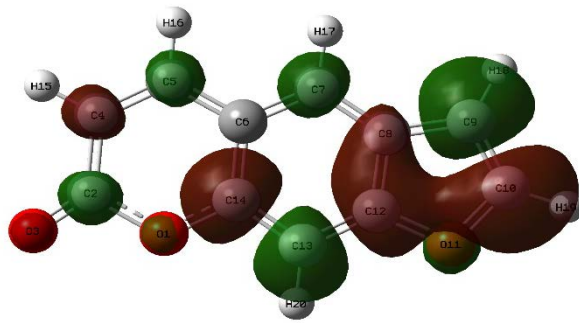
Молекулярная орбиталь 35



Молекулярная орбиталь 36



Молекулярная орбиталь 37



Молекулярная орбиталь 38

Рисунок 3.20. – Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра поглощения соединения II при $\lambda = 470.08$ нм

Данные таблицы свидетельствуют о том, что первая широкая и интенсивная полоса поглощения с максимумом при 337,21 нм с $f = 0,4554$ относится к переходу в первое возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_3$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению десяти конфигураций для одноэлектронных возбуждений 30 \rightarrow 35, 31 \rightarrow 38, 33 \rightarrow 35, 33 \rightarrow 36, 33 \rightarrow 37, 34 \rightarrow 35, 34 \rightarrow 36, 34 \rightarrow 37, 34 \rightarrow 38, 34 \rightarrow 40.

Возбуждение электрона с 34 молекулярной орбитали на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь 38 дает главный вклад в полосу поглощения при 337,21 нм.

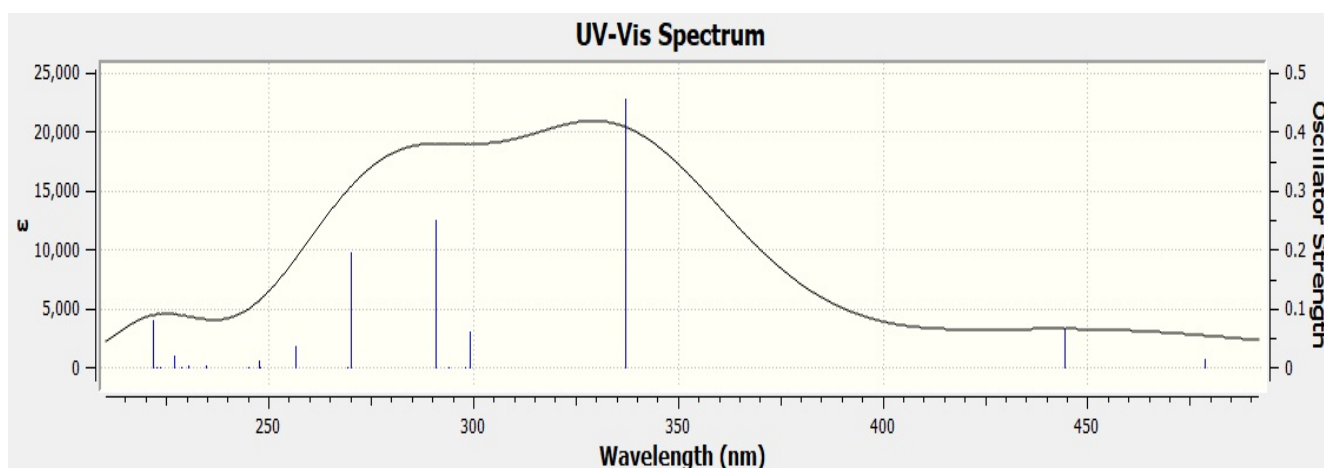


Рисунок 3.21. – Спектр поглощения соединения II

Вторая полоса поглощения наблюдается при 290.70 нм с $f = 0.2516$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_7$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.7, рисунок 3.21). Возбуждение электрона с (33 \rightarrow 36) дает главный вклад в полосу поглощения при 290,70 нм.

Третья полоса поглощения наблюдается при 270.19 нм с $f = 0,1959$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_8$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.7., рисунок 3.21.). Возбуждение электрона с (34 \rightarrow 37) дает главный вклад в полосу поглощения при 270,19 нм.

Другие возбужденные состояния исследуемого соединения имеют очень малую интенсивность ($f \approx 0$). Данные переходы запрещены по симметрии (таблица 3.7).

Результаты анализа FMO соединения **II** суммированы в таблице 3.8. Анализ DOS показывает, что ширина запрещенной зоны **II** соединения составляет 0,28660 эВ. Общая твердость (η) молекулы составляет 0,14330 эВ.

Таблица 3.8. – Электронные свойства соединения II

Свойства	Результаты
E_{HOMO} (eV)	-0.33838
E_{LUMO} (eV)	-0.05178
IP (eV)	0.33838
EA (eV)	0.05178
E_g (eV)	0.28660
μ (eV)	-0.19508
η (eV)	0.14330
S (eV)	6.97837
χ (eV)	0.19508
ω (eV)	0.13279
Дипольный момент (Debye)	5.72186

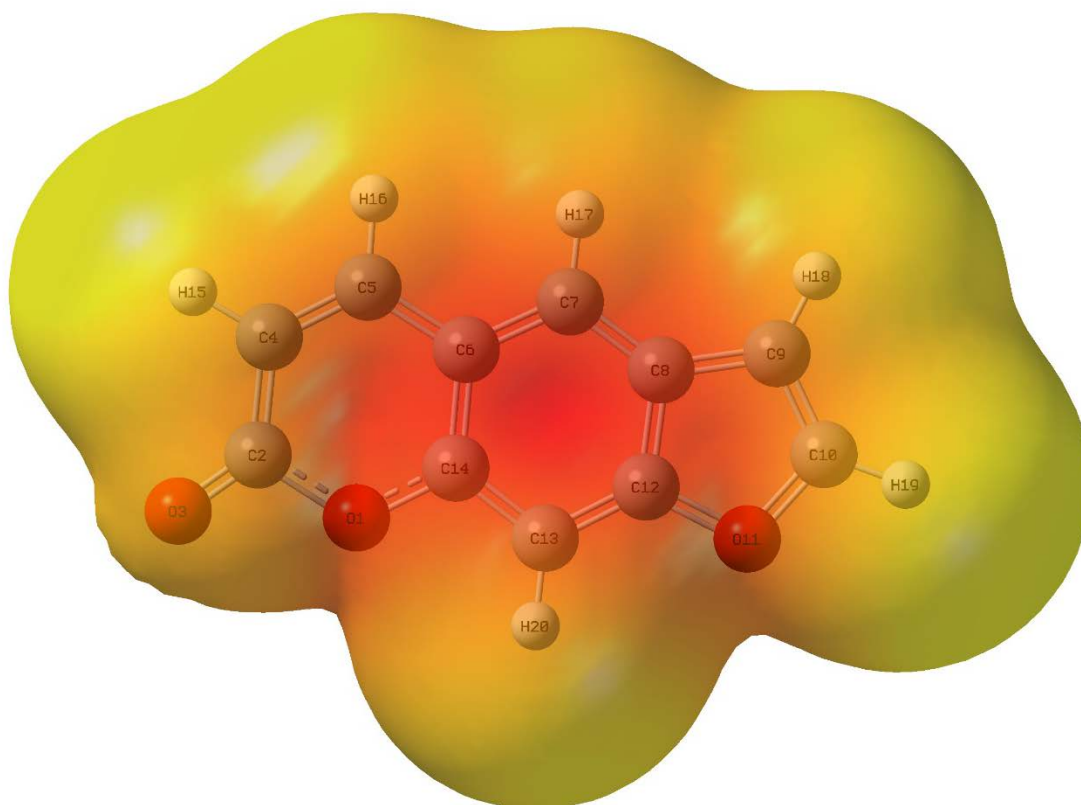


Рисунок 3.22. – Карта молекулярного электростатического потенциала (МЕР) соединения **II**, рассчитанная методом РМ6

Как показано на рисунке 3.22 МЕР-карты соединения **II**, отрицательная область (красного цвета) сфокусирована на атомах C6, C7 и C14. Желтым отображается область значений, стремящихся к нулю.

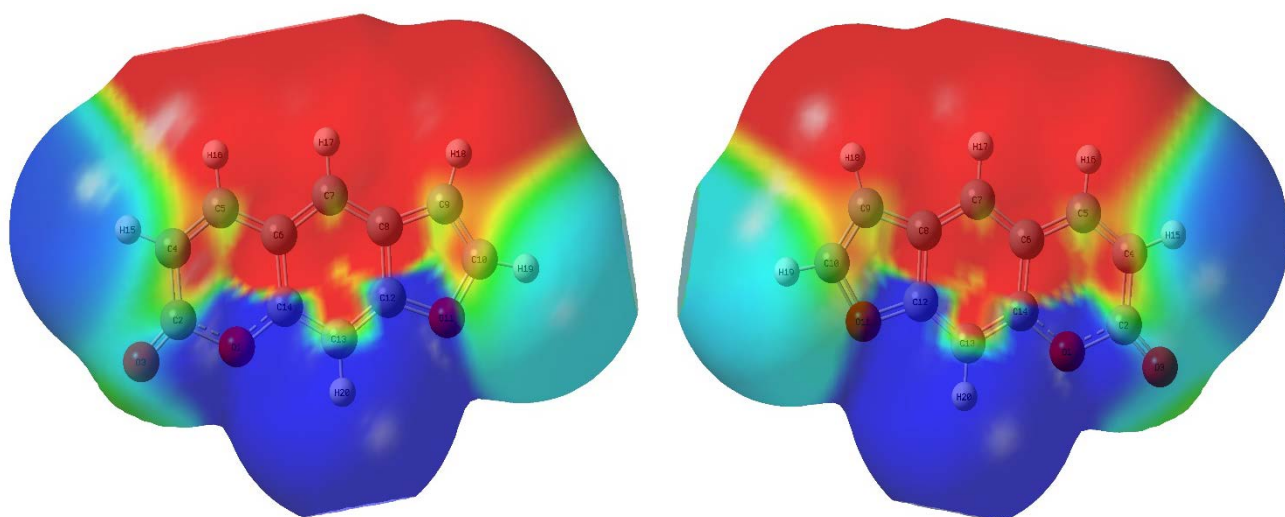


Рисунок 3.23. – Карта разности молекулярного электростатического потенциала между первым возбужденным состоянием и стационарным у соединения **II**, рассчитанная методом РМ6

Согласно рисунку 3.23, электронная плотность в области атомов C5, C6, C7, C8, C9, H16, H17 и атома H18 при расчете разности между первым возбужденным

и стационарным состоянием принимает отрицательные значения, следовательно, является бедной на электроны. В синих регионах в области атомов O1, O11, C12, C14 и H20 эти значения являются положительными.

3.2.2 Квантово-химическое исследование комплекса II/CO

Согласно методике, описанной в главе 2, проведено предварительное квантово-химическое моделирование комплекса II/CO.

Оптимизированная молекулярная структура приведена на рисунке 3.24. Для визуализации результатов использована программа GaussView 06.

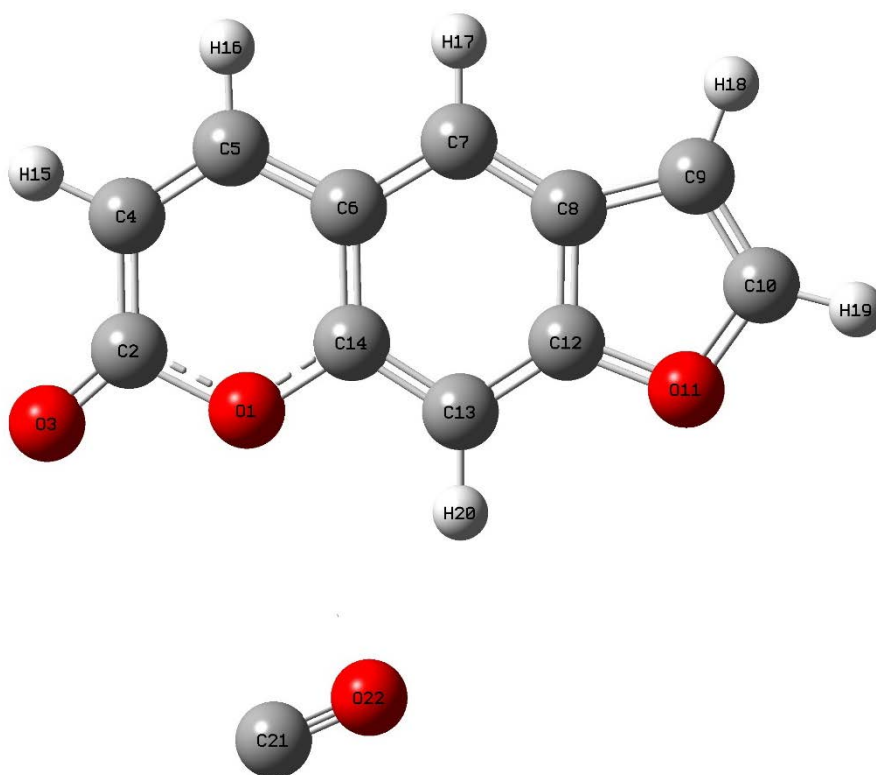


Рисунок 3.24. – Оптимизированная структура комплекса II/CO

Электронный спектр комплекса II/CO рассчитан для 20 одноэлектронных возбуждений в области 223,70 – 478,67 нм. Результаты расчета даны в таблице 3.9.

Таблица 3.9. – Результаты расчетов электронной структуры комплекса II/CO

Состояние	Длина волны, нм	Энергия перехода, эВ	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора (f)
$S_0 \rightarrow S_1$	478.67	2.5902	35 → 42 0.12395 36 → 43 -0.11284 38 → 40 -0.41556 39 → 40 0.25164	0.0149

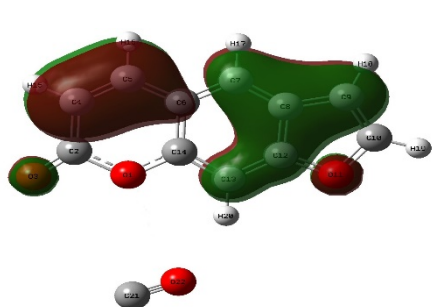
			39 → 41 0.43048 39 → 42 -0.10225	
$S_0 \rightarrow S_2$	445.01	2.7861	36 → 41 0.10055 38 → 40 -0.10039 38 → 41 -0.25391 38 → 42 0.15582 39 → 40 -0.52415 39 → 41 0.22473 39 → 42 0.16242	0.0613
$S_0 \rightarrow S_3$	337.94	3.6688	35 → 40 0.17658 36 → 43 0.10269 38 → 40 -0.30831 38 → 41 -0.37961 38 → 42 -0.16553 39 → 40 0.13302 39 → 41 -0.25925 39 → 42 0.18355 39 → 43 0.17290 39 → 45 -0.10618	0.4469
$S_0 \rightarrow S_4$	299.51	4.1396	36 → 40 -0.19287 36 → 41 0.11920 38 → 40 0.23073 38 → 41 -0.21043 38 → 42 -0.21402 38 → 43 -0.20933 39 → 40 0.17548 39 → 41 0.27009 39 → 42 0.18489 39 → 43 -0.27492	0.0664
$S_0 \rightarrow S_5$	297.43	4.1685	36 → 46 -0.22124 37 → 40 -0.21155 37 → 42 -0.20132 37 → 45 -0.12437 38 → 46 -0.13581 39 → 44 -0.47197 39 → 46 -0.28800	0.0005
$S_0 \rightarrow S_6$	292.82	4.2342	36 → 46 -0.12073 37 → 40 0.39423 37 → 42 0.37032 37 → 45 0.22741 39 → 44 -0.17784 39 → 46 -0.25339	0.0004
$S_0 \rightarrow S_7$	290.55	4.2672	36 → 40 -0.12772 36 → 41 0.14255 38 → 40 -0.33230 38 → 41 0.22309 39 → 41 -0.23687 39 → 42 0.16541 39 → 43 -0.37647	0.2475
$S_0 \rightarrow S_8$	270.26	4.5875	36 → 41 0.16882 38 → 41 -0.35385 38 → 42 0.30546	0.1753

			39 → 40 0.13653 39 → 41 -0.13041 39 → 42 -0.35828 39 → 43 -0.21625	
$S_0 \rightarrow S_9$	270.02	4.5917	36 → 44 -0.30487 38 → 44 -0.15435 39 → 44 0.35627 39 → 46 -0.42923	0.0003
$S_0 \rightarrow S_{10}$	263.14	4.7118	34 → 47 -0.70140	0.0310
$S_0 \rightarrow S_{11}$	262.00	4.7322	34 → 48 0.69604	0.0480
$S_0 \rightarrow S_{12}$	257.38	4.8171	32 → 40 -0.15733 32 → 42 -0.10005 35 → 40 0.26977 35 → 41 0.13451 36 → 42 0.15168 38 → 42 -0.22254 38 → 43 -0.18795 38 → 45 0.19768 39 → 40 -0.21370 39 → 42 -0.34290	0.0412
$S_0 \rightarrow S_{13}$	248.27	4.9939	35 → 46 -0.22033 36 → 44 0.16896 38 → 44 -0.51556 38 → 46 -0.24585	0.0001
$S_0 \rightarrow S_{14}$	247.77	5.0040	35 → 43 -0.12043 36 → 40 0.16454 36 → 41 0.31176 36 → 42 -0.16640 38 → 42 -0.18052 39 → 45 0.37333 39 → 49 0.32655	0.0097
$S_0 \rightarrow S_{15}$	244.52	5.0706	31 → 40 -0.14414 33 → 40 0.29883 33 → 41 0.12660 37 → 40 0.28886 37 → 41 0.34684 37 → 42 -0.13225 37 → 43 0.14189 37 → 45 -0.28362	0.0003
$S_0 \rightarrow S_{16}$	234.75	5.2815	35 → 40 0.16964 35 → 41 -0.17402 35 → 43 0.17647 36 → 40 0.30965 36 → 41 -0.13860 38 → 42 -0.21827 38 → 43 0.31001 38 → 49 -0.12620 39 → 43 -0.28608	0.0038
$S_0 \rightarrow S_{17}$	230.32	5.3832	35 → 44 -0.19341 36 → 50 -0.10936 38 → 44 0.12708	0.0050

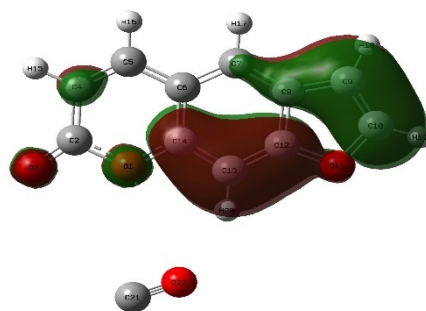
			38 → 46 -0.33400 38 → 50 -0.16326 38 → 51 0.12238 39 → 50 0.18735 39 → 51 -0.31601 39 → 53 -0.19009	
$S_0 \rightarrow S_{18}$	228.52	5.4255	36 → 51 -0.15819 39 → 50 -0.31182 39 → 51 -0.38493 39 → 53 0.25990 39 → 58 0.12456	0.0021
$S_0 \rightarrow S_{19}$	227.16	5.4580	29 → 42 -0.13504 32 → 41 -0.10812 35 → 40 0.34320 36 → 40 -0.17978 36 → 43 0.11283 36 → 45 -0.10382 37 → 44 0.20479 38 → 42 0.21709 38 → 49 0.19670 39 → 43 -0.12846 39 → 45 0.19990	0.0175
$S_0 \rightarrow S_{20}$	223.70	5.5424	33 → 40 -0.17629 33 → 41 0.11478 35 → 44 -0.14481 36 → 44 -0.11637 37 → 41 0.13492 38 → 44 0.17650 38 → 46 -0.32621 38 → 50 0.10740 38 → 52 -0.15134 39 → 51 0.24275 39 → 52 0.22586	0.0001

Теоретический спектр поглощения оптимизированного комплекса **II/CO** в воде растворителе рассчитан с помощью программного пакета Gaussian 09W, используя уровень теории PM6.

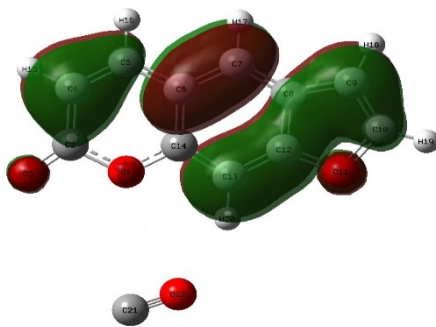
Рассмотрев таблицу, видно, что максимум поглощения происходит при 478.67 нм, однако интенсивность при этом очень мала (сила осциллятора (f) \rightarrow 0) (таблица 3.9.). Согласно расчётам, данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению шести конфигураций для одноэлектронных возбуждений 35 \rightarrow 42, 36 \rightarrow 43, 38 \rightarrow 40, 39 \rightarrow 40, 39 \rightarrow 41, 39 \rightarrow 42. Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра приведены на рисунке 3.25.



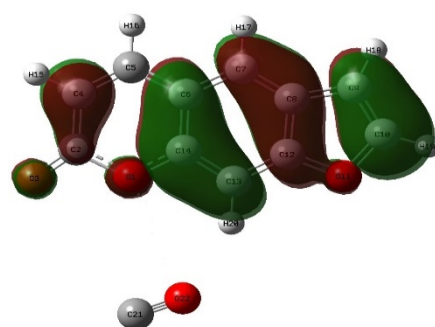
Молекулярная орбиталь 35



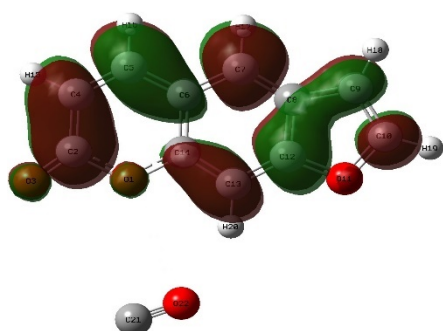
Молекулярная орбиталь 36



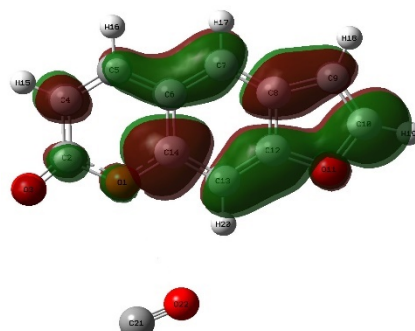
Молекулярная орбиталь 38



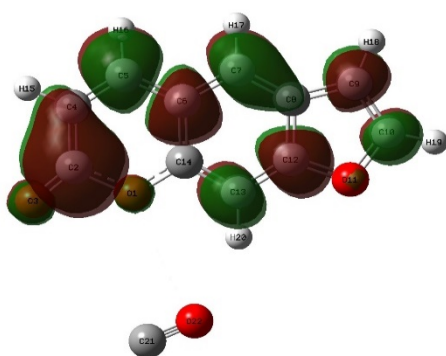
Молекулярная орбиталь 39



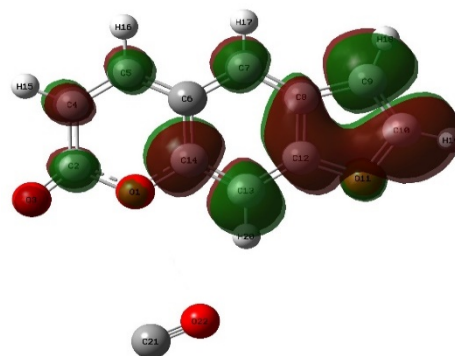
Молекулярная орбиталь 40



Молекулярная орбиталь 41



Молекулярная орбиталь 42



Молекулярная орбиталь 43

Рисунок 3.25. – Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра поглощения комплекса П/СО при $\lambda = 469.89$ нм

Данные таблицы свидетельствуют о том, что первая широкая и интенсивная полоса поглощения с максимумом при 337,94 нм с $f = 0,4469$ относится к переходу в первое возбужденное синглетное состояние комплекса ($S_0 \rightarrow S_3$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией,

отвечающей наложению десяти конфигураций для одноэлектронных возбуждений 35→40, 36→43, 38→40, 38→41, 38→42, 39→40, 39→41, 39→42, 39→43, 39→45 (таблица 3.9, рисунок 3.26).

Возбуждение электрона с 39 молекулярной орбитали на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь 42 дает главный вклад в полосу поглощения при 345,89 нм.

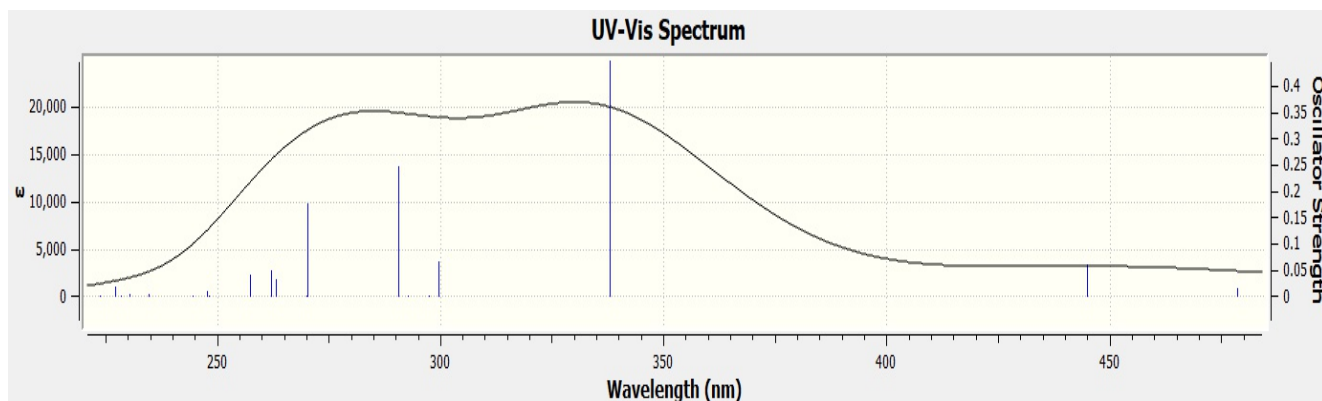


Рисунок 3.26. – Спектр поглощения комплекса II/CO

Вторая полоса поглощения наблюдается при 290.55 нм с $f = 0.2475$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние комплекса ($S_0 \rightarrow S_7$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.9., рисунок 3.26.). Возбуждение электрона с ($38 \rightarrow 41$) дает главный вклад в полосу поглощения при 290,55 нм.

Третья полоса поглощения наблюдается при 270.26 нм с $f = 0,1753$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_8$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.9., рисунок 3.26.). Возбуждение электрона с ($38 \rightarrow 42$) дает главный вклад в полосу поглощения при 211,02 нм.

Другие возбужденные состояния исследуемого комплекса имеют очень малую интенсивность ($f \approx 0$). Данные переходы запрещены по симметрии (таблица 3.9).

Результаты анализа FMO комплекса II/CO суммированы в таблице 3.10. Анализ DOS показывает, что ширина запрещенной зоны комплекса II/CO составляет 0,28643 эВ. Общая твердость (η) молекулы составляет 0,14322 эВ.

Таблица 3.10. – Электронные свойства комплекса II/CO

Свойства	Результаты
E_{HOMO} (eV)	-0.33783
E_{LUMO} (eV)	-0.05140
IP (eV)	0.33783
EA (eV)	0.05140
E_g (eV)	0.28643
μ (eV)	-0.19462
η (eV)	0.14322
S (eV)	6.98251
χ (eV)	0.19462
ω (eV)	0.13223
Дипольный момент (Debye)	5.49409

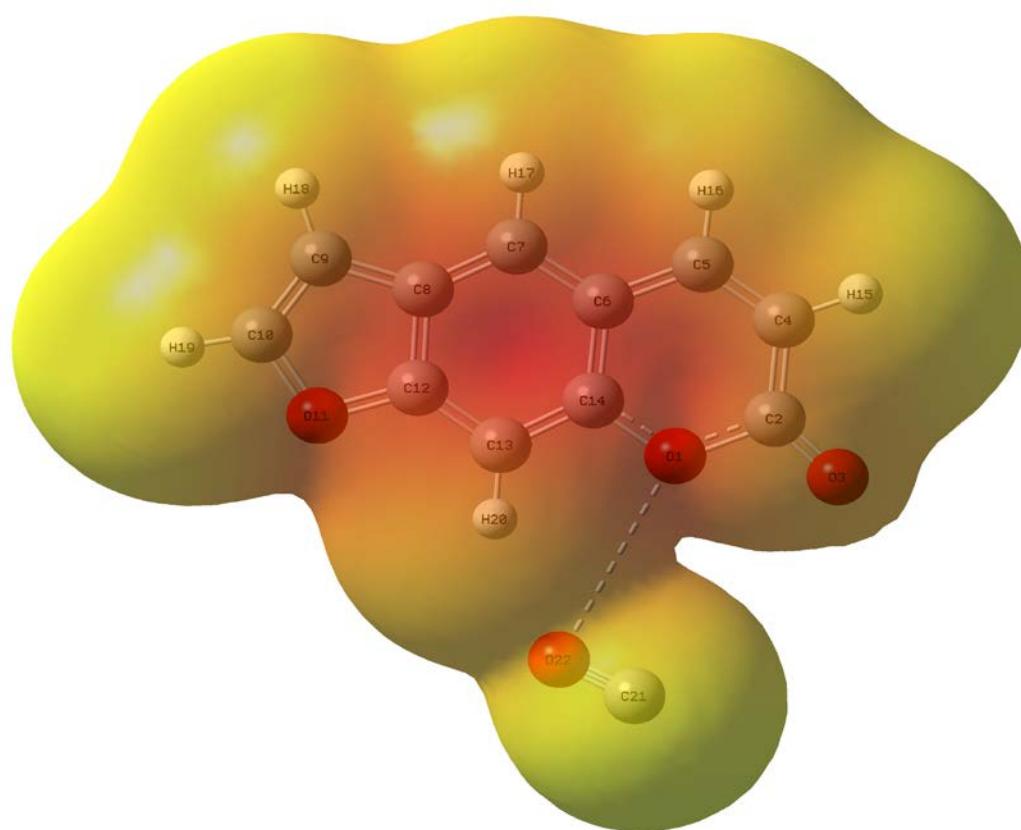


Рисунок 3.27. – Карта молекулярного электростатического потенциала (MEP) комплекса II/CO, рассчитанная методом PM6

Как показано на рисунке 3.27 MEP-карты комплекса II/CO, отрицательная область (красного цвета) сфокусирована на атомах C6, C7, C8, C12 и C14. Желтым отображается область значений, стремящихся к нулю.

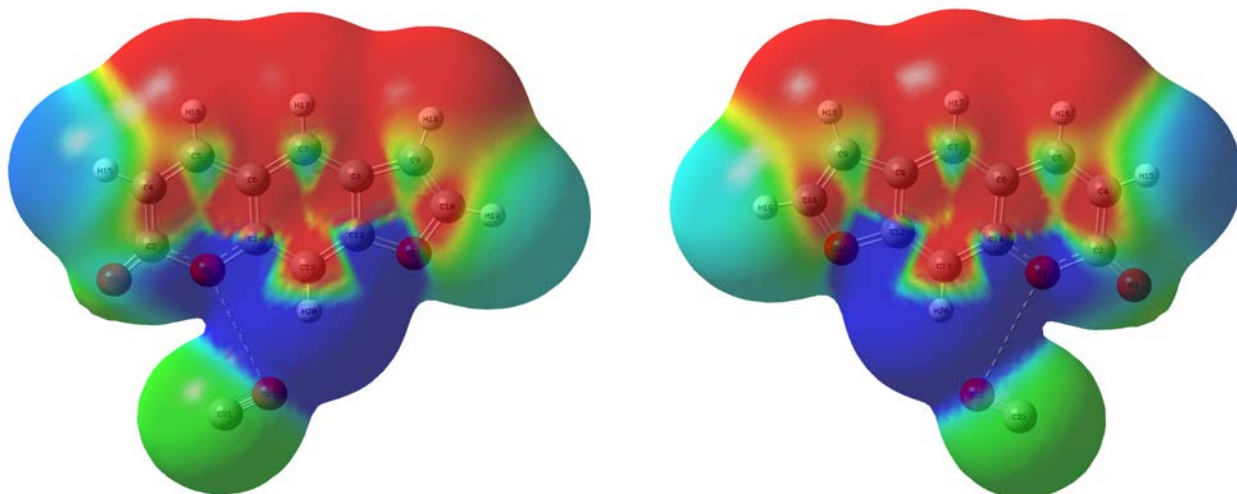


Рисунок 3.28. – Карта разности молекулярного электростатического потенциала между первым возбужденным состоянием и стационарным у комплекса II/CO, рассчитанная методом PM6

Согласно рисунку 3.28, электронная плотность в области атомов C6, C8, C10, C13, H16, H17 и атома H18 при расчете разности между первым возбужденным и стационарным состоянием принимает отрицательные значения, следовательно, является бедной на электроны. В синих регионах в области атомов O1, O11, C12, H20 и O22 эти значения являются положительными.

3.2.3 Квантово-химическое исследование комплекса II/CO₂

Согласно методике, описанной в главе 2, проведено предварительное квантово-химическое моделирование комплекса II/CO₂.

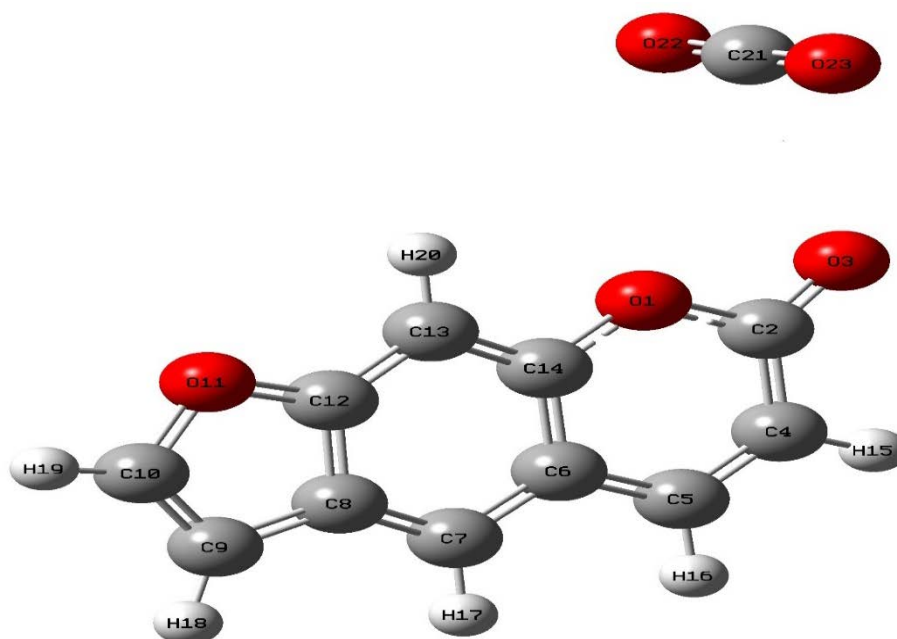


Рисунок 3.29. – Оптимизированная структура комплекса II/CO₂

Оптимизированная молекулярная структура приведена на рисунке 3.29. Для визуализации результатов использована программа GaussView 06.

Электронный спектр комплекса Π/CO_2 рассчитан для 20 одноэлектронных возбуждений в области 222,20 – 478,04 нм. Результаты расчета даны в таблице 3.11.

Таблица 3.11. – Результаты расчетов электронной структуры комплекса Π/CO_2

Состояние	Длина волны, нм	Энергия перехода, эВ	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора (f)
$S_0 \rightarrow S_1$	478.04	2.5936	38 → 45 0.12452 39 → 46 -0.11435 41 → 43 -0.41499 42 → 43 0.24838 42 → 44 0.43287 42 → 45 -0.10042	0.0145
$S_0 \rightarrow S_2$	444.02	2.7923	41 → 44 -0.25598 41 → 45 0.15294 42 → 43 -0.52522 42 → 44 0.22266 42 → 45 0.16437	0.0627
$S_0 \rightarrow S_3$	337.76	3.6708	38 → 43 0.17683 39 → 46 0.10460 41 → 43 -0.30650 41 → 44 -0.37842 41 → 45 -0.16807 42 → 43 0.13527 42 → 44 -0.25604 42 → 45 0.18329 42 → 46 0.17986 42 → 50 -0.10519	0.4581
$S_0 \rightarrow S_4$	298.88	4.1482	39 → 43 -0.18878 39 → 44 0.11630 41 → 43 0.23537 41 → 44 -0.21319 41 → 45 -0.22044 41 → 46 -0.20934 42 → 43 0.17607 42 → 44 0.27153 42 → 45 0.17837 42 → 46 -0.27049	0.0632
$S_0 \rightarrow S_5$	297.75	4.1641	39 → 51 0.23888 40 → 43 0.12429 40 → 45 0.11926 41 → 51 0.14994 42 → 47 -0.49587 42 → 51 0.33849	0.0006
$S_0 \rightarrow S_6$	290.84	4.2630	40 → 43 0.42882 40 → 45 0.40317	0.0003

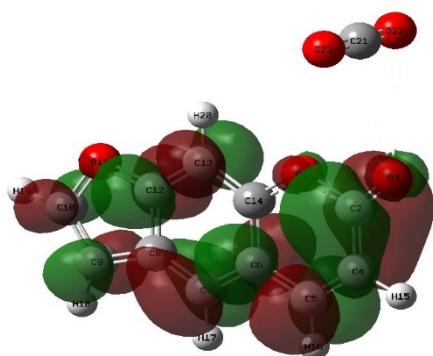
			40 → 50 0.24168 42 → 51 -0.19830	
$S_0 \rightarrow S_7$	290.67	4.2654	39 → 43 -0.13270 39 → 44 0.14143 41 → 43 -0.33200 41 → 44 0.21512 42 → 44 -0.23704 42 → 45 0.16851 42 → 46 -0.37884	0.2455
$S_0 \rightarrow S_8$	270.32	4.5866	39 → 47 -0.29864 40 → 43 0.10271 41 → 47 -0.16169 42 → 47 0.36073 42 → 51 0.42115	0.0003
$S_0 \rightarrow S_9$	270.20	4.5886	39 → 44 -0.16755 41 → 44 0.35769 41 → 45 -0.30643 42 → 43 -0.13721 42 → 44 0.13353 42 → 45 0.35974 42 → 46 0.21459	0.1952
$S_0 \rightarrow S_{10}$	257.09	4.8226	34 → 43 -0.15569 34 → 45 -0.10096 38 → 43 0.27060 38 → 44 0.13705 39 → 45 0.15273 41 → 45 -0.21944 41 → 46 -0.19084 41 → 50 0.19817 42 → 43 -0.21305 42 → 45 -0.34125	0.0389
$S_0 \rightarrow S_{11}$	248.38	4.9917	38 → 51 0.22186 39 → 47 0.17432 41 → 47 -0.51494 41 → 51 0.24075	0.0001
$S_0 \rightarrow S_{12}$	247.76	5.0043	38 → 46 0.11820 39 → 43 -0.17275 39 → 44 -0.30983 39 → 45 0.16790 41 → 45 0.18228 42 → 50 -0.37542 42 → 53 -0.32481	0.0122
$S_0 \rightarrow S_{13}$	242.91	5.1040	33 → 43 0.14513 35 → 43 -0.30310 35 → 44 -0.12722 40 → 43 0.28289 40 → 44 0.34908 40 → 45 -0.13141 40 → 46 0.14660 40 → 50 -0.28146	0.0003
$S_0 \rightarrow S_{14}$	234.67	5.2834	38 → 43 0.17597 38 → 44 -0.16838	0.0052

			38 → 46 0.17897 39 → 43 0.30862 39 → 44 -0.15186 41 → 45 -0.20694 41 → 46 0.30973 41 → 53 -0.12604 42 → 46 -0.28825	
$S_0 \rightarrow S_{15}$	230.61	5.3764	38 → 47 -0.19491 38 → 54 -0.10185 39 → 54 0.10830 41 → 47 0.12896 41 → 51 0.33705 41 → 54 0.16659 41 → 55 0.11479 42 → 54 -0.18292 42 → 55 -0.32417 42 → 57 -0.17665	0.0048
$S_0 \rightarrow S_{16}$	228.80	5.4188	39 → 55 0.15664 42 → 54 -0.30892 42 → 55 0.38129 42 → 57 -0.27914 42 → 62 -0.11817	0.0018
$S_0 \rightarrow S_{17}$	226.79	5.4669	31 → 45 0.13425 34 → 44 0.10715 38 → 43 -0.34538 39 → 43 0.17854 39 → 46 -0.11660 39 → 50 0.10323 40 → 47 0.20103 41 → 45 -0.22136 41 → 53 -0.19947 42 → 46 0.12791 42 → 50 -0.19393	0.0167
$S_0 \rightarrow S_{18}$	223.91	5.5373	35 → 43 -0.10471 38 → 47 -0.14686 39 → 47 -0.12870 41 → 47 0.18025 41 → 51 0.33342 41 → 54 -0.11714 41 → 56 0.15218 42 → 55 0.25173 42 → 56 -0.25623	0.0001
$S_0 \rightarrow S_{19}$	222.42	5.5745	35 → 43 0.16911 39 → 60 -0.13831 39 → 62 0.12935 39 → 64 -0.10862 40 → 44 0.10443 41 → 55 -0.11472 42 → 54 0.11751 42 → 56 -0.17189 42 → 57 -0.21877 42 → 58 -0.30043	0.0008

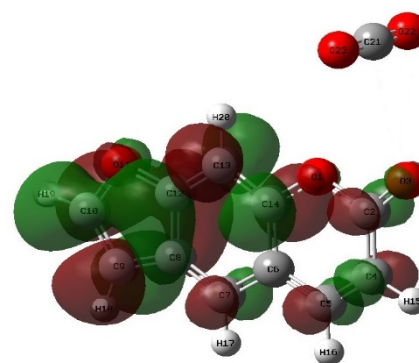
			42 → 60 -0.16953	
			42 → 62 0.14152	
			42 → 64 -0.13086	
$S_0 \rightarrow S_{20}$	222.20	5.5799	38 → 43 -0.21898	0.0762
			38 → 44 -0.22184	
			39 → 43 -0.27100	
			39 → 44 -0.11007	
			39 → 45 0.20742	
			39 → 46 0.18540	
			41 → 44 -0.12712	
			41 → 45 -0.21002	
			41 → 46 0.17123	
			42 → 43 -0.12424	
			42 → 45 -0.16573	
			42 → 50 0.17342	

Теоретический спектр поглощения оптимизированного комплекса Π/CO_2 в воде растворителе рассчитан с помощью программного пакета Gaussian 09W, используя уровень теории РМ6.

Рассмотрев таблицу, видно, что максимум поглощения происходит при 478.04 нм, однако интенсивность при этом очень мала (сила осциллятора (f) → 0). Согласно расчётам, данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению шести конфигураций для одноэлектронных возбуждений 38 → 45, 39 → 46, 41 → 43, 42 → 43, 42 → 44, 42 → 45. Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра приведены на рисунках 3.30, 3.31.

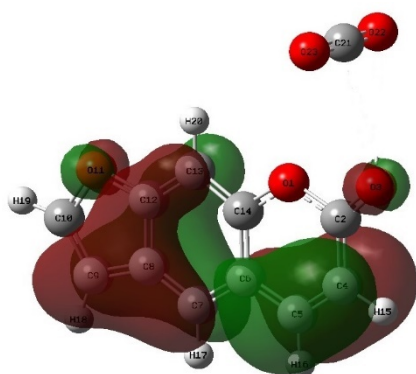


Молекулярная орбиталь 45

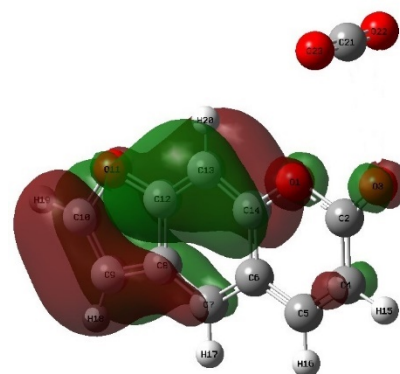


Молекулярная орбиталь 46

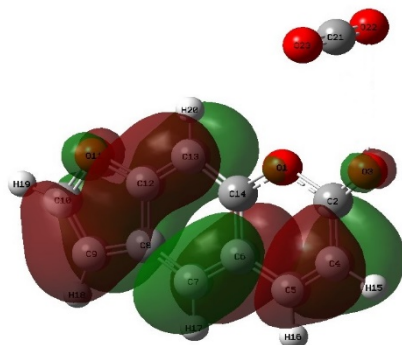
Рисунок 3.30. – Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра поглощения комплекса Π/CO_2 при $\lambda = 478.04$ нм



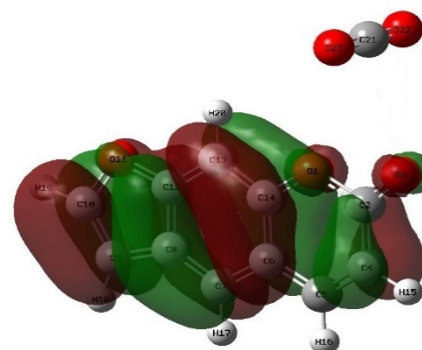
Молекулярная орбиталь 38



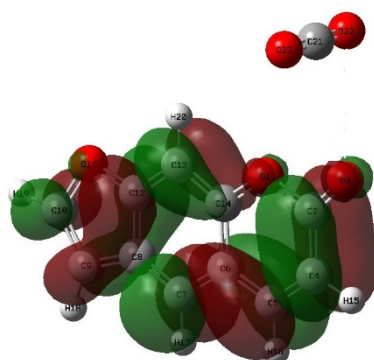
Молекулярная орбиталь 39



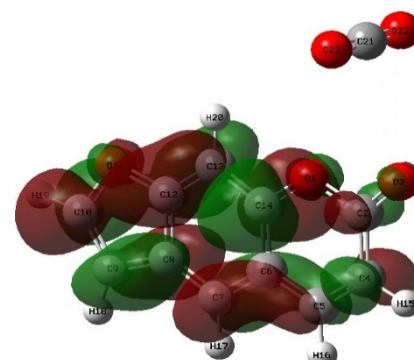
Молекулярная орбиталь 41



Молекулярная орбиталь 42



Молекулярная орбиталь 43



Молекулярная орбиталь 44

Рисунок 3.31. – Формы граничных молекулярных орбиталей, участвующих в формировании спектра поглощения комплекса III/CO₂ при $\lambda = 478.04$ нм

Данные таблицы свидетельствуют о том, что первая широкая и интенсивная полоса поглощения с максимумом при 337,76 нм с $f = 0,4581$ относится к переходу в первое возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_3$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению десяти конфигураций для одноэлектронных возбуждений 38 \rightarrow 43, 39 \rightarrow 46, 41 \rightarrow 43, 41 \rightarrow 44, 41 \rightarrow 45, 42 \rightarrow 43, 42 \rightarrow 44, 42 \rightarrow 45, 42 \rightarrow 46, 42 \rightarrow 50.

Возбуждение электрона с 42 молекулярной орбитали на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь 45 дает главный вклад в полосу поглощения при 337,76 нм.

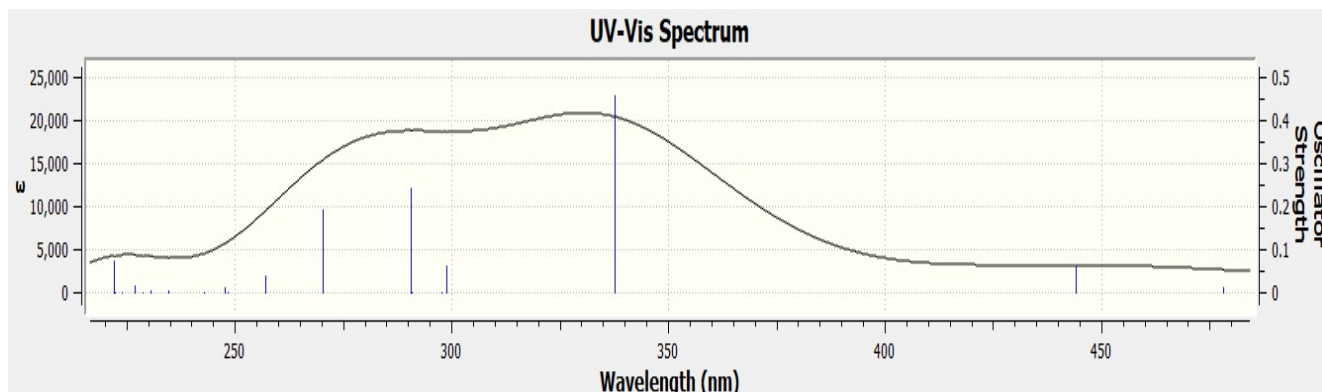


Рисунок 3.32. – Спектр поглощения комплекса II/CO₂

Вторая полоса поглощения наблюдается при 290.67 нм с $f = 0.2304$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_7$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.11, рисунок 3.32). Возбуждение электрона с (41 \rightarrow 44) дает главный вклад в полосу поглощения при 290,67 нм.

Третья полоса поглощения наблюдается при 270.20 нм с $f = 0,1952$ и относится к переходу в возбужденное синглетное состояние молекулы ($S_0 \rightarrow S_9$). Расчеты показывают, что данное возбужденное состояние описывается волновой функцией, отвечающей наложению семи конфигураций для одноэлектронных возбуждений (таблица 3.11, рисунок 3.32). Возбуждение электрона с (42 \rightarrow 45) дает главный вклад в полосу поглощения при 270,20 нм.

Другие возбужденные состояния исследуемого соединения имеют очень малую интенсивность ($f \approx 0$). Данные переходы запрещены по симметрии (таблица 3.11).

Результаты анализа FMO комплекса II/CO₂ суммированы в таблице 3.12. Анализ DOS показывает, что ширина запрещенной зоны комплекса II/CO₂ составляет 0,28674 эВ. Общая твердость (η) молекулы составляет 0,14337 эВ.

Таблица 3.12. – Электронные свойства комплекса II/CO₂

Свойства	Результаты
E _{НОМО} (eV)	-0.34153
E _{ЛУМО} (eV)	-0.05479
IP (eV)	0.34153
EA (eV)	0.05479
E _g (eV)	0.28674
μ (eV)	-0.19816
η (eV)	0.14337
S (eV)	6.97496
χ (eV)	0.19816
ω (eV)	0.13694
Дипольный момент (Debye)	6.14533

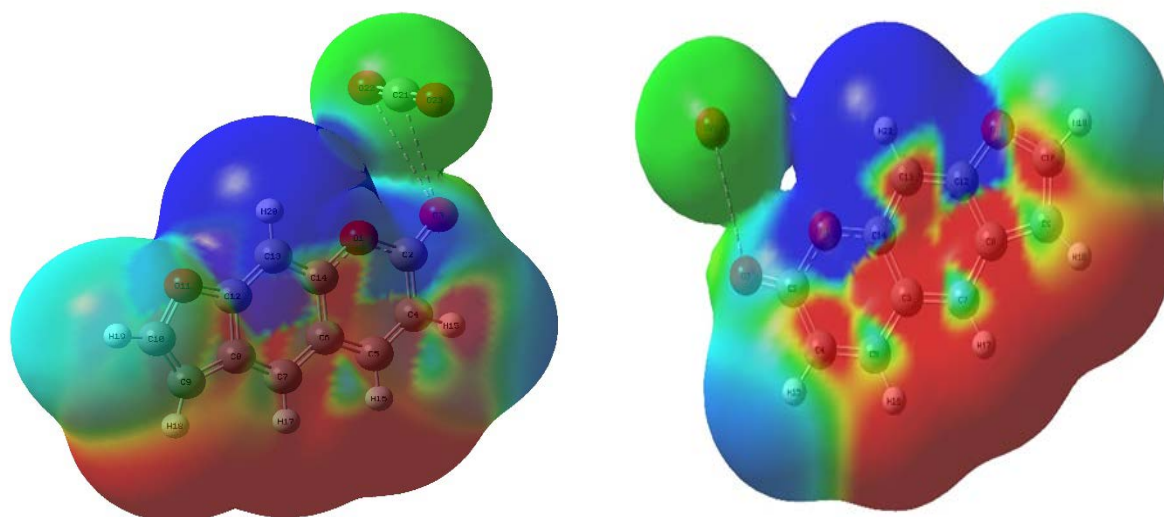


Рисунок 3.33. – Карта разности молекулярного электростатического потенциала между первым возбужденным состоянием и стационарным у комплекса II/CO₂, рассчитанная методом PM6

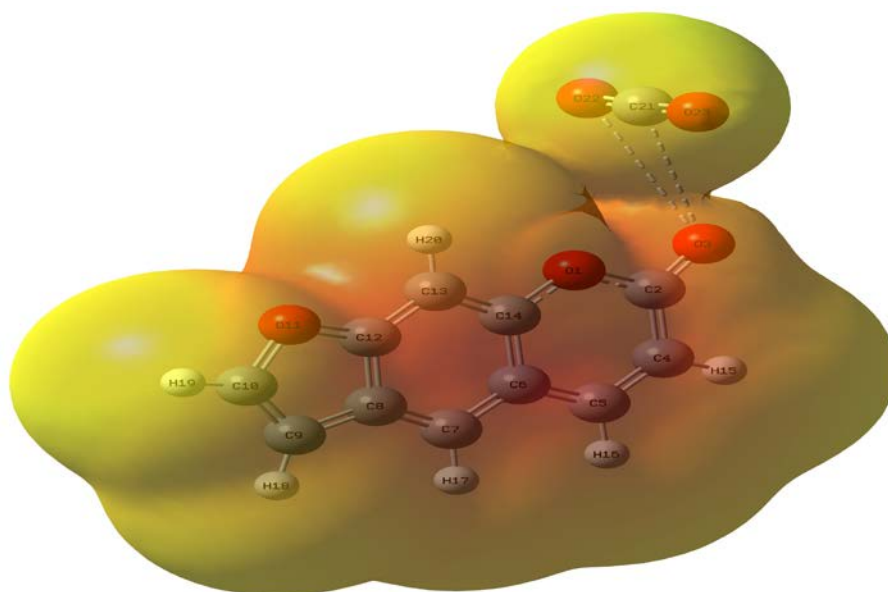


Рисунок 3.34. – Карта молекулярного электростатического потенциала (МЕР) комплекса II/CO₂, рассчитанная методом РМ6

Как показано на рисунке 3.34 МЕР-карты комплекса II/CO₂, отрицательная область (красного цвета) сфокусирована на атомах C6, C12, C13 и C14. Желтым отображается область значений, стремящихся к нулю.

Согласно рисунку 3.33, электронная плотность в области атомов C4, C5, C8, C13, H16, H17 и H18 при расчете разности между первым возбужденным и стационарным состоянием принимает отрицательные значения, следовательно, является бедной на электроны. В синих регионах в области атомов O1, C12, O11 и H20 эти значения являются положительными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом молекулярной механики ММ+ проведено предварительное квантово-химическое моделирование производных фуранокумариновых соединений и их комплексов с СО и СО₂.

Найдены самые стабильные конформеры по значениям полной энергии молекулы. Для молекулы I значение энергии составляет -0.35 kcal/mol, для комплексов I/СО и I/СО₂ – -17.35 и -17.89 kcal/mol соответственно. Для молекулы II – -2.78 kcal/mol, для комплексов II/СО и II/СО₂ – -18.64 и 18.91 kcal/mol, соответственно.

2. Полуэмпирическим методом РМ6 рассчитаны электронные спектры молекул и комплексов в среде растворителя. Для соединения I $\lambda_{\max} = 345.89$ нм при $f = 0.3060$ (НОМО (34), LUMO (35), I/СО $\lambda_{\max} = 346.15$ нм при $f = 0.3097$ (НОМО (39), LUMO (40), I/СО₂ $\lambda_{\max} = 346.76$ нм при $f = 0.3043$ (НОМО (42), LUMO (43) а для соединения II $\lambda_{\max} = 337,21$ f = 0,4554 (НОМО (34), LUMO (35), II/СО $\lambda_{\max} = 337,94$ f = 0,4469 (НОМО (39), LUMO (40), II/СО₂ $\lambda_{\max} = 337,76$ f = 0,4581 (НОМО (42), LUMO (43).

3. Рассчитаны физико-химические и электрические свойства производных фуранокумариновых соединений. Ширина запрещенной зоны для молекул I, I/СО, I/СО₂, II, II/СО и II/СО₂, составляет 0.29422 eV, 0.29426, 0.29382, 0.28660, 0.28643, 0.28674 eV, соответственно.

4. Проведен анализ молекулярного электростатического потенциала. Установлено, что у соединения I и его комплексов с СО и СО₂ наибольшую электронную плотность имеют атомы С7, С13 и С14, а у соединения II и его комплексов с СО и СО₂ атомы С6, С12 и С14.

5. Согласно полученным результатам, λ_{\max} соединений I и II при взаимодействии с СО и СО₂ изменяется не значительно. Таким образом, доказано, что адсорбция СО и СО₂ над соединением I и II является физическим сорбционным эффектом.

СПИСОК СОБСТВЕННЫХ ПУБЛИКАЦИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО ТЕМЕ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

1. Cheplya, V. Theoretical model of physisorption effect of CO on coniine and furanocoumarins for air purification / V. Cheplya, S. Shahab, M. Murashko // IX International Scientific Conference for Young Scientists, Graduates, Master and PhD Students “Actual Environmental Problems”.: International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University. – 21-22th of November, 2019. – p. 324-325.

2. Чепля, В. С. Теоретическая модель межмолекулярного взаимодействия CO, CO₂ и фуранокумаринов / В. С. Чепля, С. Шахаб // IX Международной научно-практической конференции «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки».: Владикавказ, 12-14 декабря.: 2019. – с. 245-248.

3. Чепля, В. С. Физическая сорбция между CO, CO₂ и фуранокумарином / В.С. Чепля, С. Шахаб // XIV международной научно-практической конференции курсантов (студентов), слушателей и адъюнктов (аспирантов, соискателей) «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы».: ГУО «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь». – 8-9 апреля.: 2020. – с. 271-274.

4. Чепля, В. С. Физическая сорбция между CO, CO₂ и фуранокумарином / В. С. Чепля, Е. С. Лукша, С. Н. Шахаб // Сахаровские чтения 2020 года: экологические проблемы XXI века.: ISEI of BSU. – 21-22th of May.: 2020.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева, М. И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. Пособие / М. И. Лебедева. – Тамбов: ТГТУ, 2005. – 216 с.
2. Бутырская, Е. В. Компьютерная химия: Основы теории и работа с программами GAUSSIAN и GAUSSVIEW / Е. В. Бутырская. – М.: Солон-пресс, 2011. – 152 с.
3. Соловьев, М. Е. Компьютерная химия / М. Е. Соловьев – М.: Солон-пресс, 2005. – 330 с.
4. Silverstein, R. M. Spectrometric Identification of Organic Compound / R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle. – New. York.: John Wiley & Son's.Inc, 2005. – P. 177.
5. Головкин, Б. Н. Биологически активные вещества растительного происхождения / Б.Н. Головкин, Р.Н. Руденская, И.А. Трофимова, А.И. Шретер. – М.: Наука, 2002. – 245 с.
6. Тюкавкина Н. А. Органическая химия: учебник для вузов: В 2 кн. Кн.2: Специальный курс / Н. А. Тюкавкина, С.Э. Зурабян, В.Л. Белобородов [и др.]; под ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2008. – 363 с.
7. Лобанова, А. А. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья / А. А. Лобанова, В. В. Будаева, Г. В. Сакович // Химия растительного сырья. – 2004. – №1. – С. 47-52.
8. Кузнецова, Г. А. Природные кумарины и фурукумарины / Г. А. Кузнецова, под ред. д-ра хим. наук Г. В. Пигулевского и чл.-корр. АН СССР Ал. А. Фёдорова. – Л.: Наука, 1967. – 240 с.
9. Зориков, П. С. Содержание фурукумаринов в борщевике Сосновского (*Heraclium sosnowskyi*) / П. С. Зориков, Д. М. Черняк, Л. Ю. Юрлова, О. П. Кутовая // Естественные и технические науки. 2012. № 6 (62). С. 152-154.
10. Юрлова, Л. Ю. Фурукумарины *Heraclium sosnowskyi* и *Heraclium moellendorffii* / Л. Ю. Юрлова, Д. М. Черняк, О. П. Кутовая // Тихоокеанский медицинский журнал. 2013. № 2. С. 91-93.
11. Георгиевский, В. П. Физико-химические методы анализа биологически активных веществ растительного происхождения / В. П. Георгиевский, Н. А. Казаринов, Л. О. Каррыев // Отв. ред. канд. фармацевт. наук А. П. Прокопенко; АН ТССР, Ин-т химии. – Ашхабад: Ылым, 1976. – 240 с.
12. Wang, Yan-Hong Cassia Cinnamon as a Source of Coumarin in Cinnamon-Flavored Food and Food Supplements in the United States / Yan-Hong Wang, Avula Bharathi Nanayakkara, N. P. Dhammika, Zhao Jianping, A. Khan Ikhlas // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. №61 (18). 2013: – p. 4470-4476.
13. Абрамов, А. А. Собрание сочинений: Т. 6: Флотация. Физико-химическое моделирование процессов: Учебное пособие. – М.: Издательство

Московского государственного горного университета, издательство «Горная книга», 2010. – 607 с.

14. Березкин, В. И. Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных адсорбентов / В. И. Березкин – СПб.: Виктория плюс, 2013. - 409 с.

15. Denise, Egan The Pharmacology, Metabolism, Analysis, and Applications of Coumarin and Coumarin-Related Compounds / Egan Denise, Richard O'kenedy, Elizabeth Moran, Dermot Cox, Ena Prosser & R. Douglas Thornes // PubMed:– 22 Sep 2008. – p.503-529.

16. Wei-Lun, Hung Chemistry and health effects of furanocoumarins in grapefruit / Wei-Lun Hung, Joon Hyuk Suh, Yu Wang. // Journal of Food and Drug Analysis. – January 2017. –p. 1024-1043.

17. Audray, Dugrand-Judek The Distribution of Coumarins and Furanocoumarins in Citrus Species Closely Matches Citrus Phylogeny and Reflects the Organization of Biosynthetic Pathways / Audray Dugrand-Judek, Alexandre Olry, Alain Hehn, Gilles Costantino, Patrick Ollitrault, Yann Froelicher, Frédéric Bourgaud. // PLOS art. – November 11, 2015. – P. 1371.

18. Shahab S. DFT study of physisorption effect of CO and CO₂ on furanocoumarins for air purification / S. Shahab, M. Sheikhi, M. Khaleghian, R. Kumar, M. Murashko // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2018. – p. 4784-4796.

19. The Poisoned Weed : Plants Toxic to Skin. Department of Environmental Toxicology University of California-Davis Donald G. Crosby Professor Emeritus — 2004.

20. Bagayoko D. Understanding the Relativistic Generalization of Density Functional Theory (DFT) and Completing It in Practice / D. Bagayoko // Journal of Modern Physics. – Vol.7 No.9. – May 26, 2016. – P. 4236.

21. Kitchin, J. Modeling materials using density functional theory / John Kitchin. // GNU Free Documentation License, Version 1.3. – 2012. – p. 372.

22. Finocchi F. Density Functional Theory for Beginners. Basic Principles and Practical Approaches / F. Fabio. // Institut des NanoSciences de Paris (INSP) CNRS and University Pierre et Marie Curie. – October 24, 2011.

23. Campbell, J. The SMM model as a boundary value problem using the discrete diffusion equation / J. Campbell. – Theor Popul Biol.: 2007. – Dec; 72. – p. 539–46.

24. Marulasiddaiah, R. Synthesis and Biological Evaluation of Cyclic Imides with Coumarins and Azacoumarins / R. Marulasiddaiah, Rajesh G. Kalkhambkar, Manohar V. Kulkarni // Open Journal of Medicinal Chemistry. – Vol.2 No.3.: September 27, 2012. – p. 158-165.

25. Fidel, L. Breeding and Analysis of Two New Grapefruit-Like Varieties with Low Furanocoumarin Content / L. Fidel, M. Carmeli-Weissberg, Y. Yaniv, F. Shaya, N.

Dai, E. Raveh, Y. Eyal, R. Porat, N. Carmi // Food and Nutrition Sciences. – Vol.7 No.2.: February 23. – 2016. –p. 428-439.

26. Changqing, Y. A Generation Method of Dithering Signal Based on DFT / Y. Changqing, X. Xingzhong // Int'l J. of Communications, Network and System Sciences. – Vol.10 No.8.: B, August 14. – 2017. – p.245-271.

27. Shiri, L. Selective oxidation of oximes to their corresponding carbonyl compounds by sym-collidinium chlorochromate (S-COCC) as a efficient and novel oxidizing agent and theoretical study of NMR shielding tensors and thermochemical parameters / L. Shiri, D. Sheikh, A. R. Faraji, M. Sheikhi, S. A. Seyed Katouli. – Lett. Org. Chem. 11.: 2014. – p. 18–28.

28. Yeagers, E. Absorption and emission spectra of psoralen and 8Methoxypsoralen in powders and in solutions / E. Yeagers, L. Augenstein // J. Invest. Dermatol. 44.: 1965. – p. 181–187.

29. Kontogiorgis, C. A. Synthesis and antiinflammatory activity of coumarin derivatives / C. A. Kontogiorgis, D. J. Hadjipavlou-Litina // J. Med. Chem. 48.: 2005. – p. 6400–6408.

30. Uesugi, Y. Transient resonance Raman and ab initio MO calculation studies of the structures and vibrational assignments of the T1 state and the anion radical of coumarin and its isotopically substituted analogues / Y. Uesugi, M. Mizuno, A. Shimojima, H. Takahashi // J. Phys. Chem. A 101.: 1997. – p. 268–274.

31. Guo, L. Inhibition cytochrome P450 by furanocoumarins in grapefruit juice and herbal medicine / L. Guo, Y. Yamazoe // Acta Pharmacol. Sin. 25.: 2004. – p. 129–136.

Зам. директора по учебной и воспитательной
работе
МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ

И.Э. Бученков
«22» 05 2020 г.

Зам. директора по научной работе
МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ

М.Г. Герменчук
«22» 05 2020 г.



АКТ

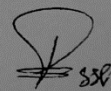
О внедрении результатов НИР в учебный процесс

Настоящий акт составлен о внедрении в учебный процесс результатов магистерских диссертационных работ студентов *Макейчик В.М.* и *Чепля В.С.* по квантово-химическому моделированию и изучению спектральных свойств ряда соединений, выполняемых в рамках задания «Изучение физико-химических свойств и биологической активности природных и химически и ферментативно полученных соединений с целью поиска веществ, представляющих практический интерес для химии, медицины и сельского хозяйства» (раздел «Антиоксидантная активность природных соединений») плана работ СНИЛ кафедры экологической химии и биохимии на 2016-2020 учебный год.

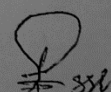
Разработка использована в учебном процессе кафедры экологической химии и биохимии по дисциплинам «Большой спецпрактикум», «Химико-аналитические методы в экологии (БСП) и «Квантово-химическое моделирование биологически активных веществ». Разработка используется с сентября 2019 г. и позволяет на современном уровне дать студентам представление о принципах спектрофлуориметрического метода анализа.

Описание объекта внедрения прилагается и является неотъемлемой частью акта.

Руководитель подразделения, в котором
внедрена разработка

 Шаخاب С.Н.

Сотрудник, использовавший разработку

 Шаخاب С.Н.

ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА ВНЕДРЕНИЯ

Новые данные о физико-химических свойствах углеродных нанотрубок и экстрактах растений для очистки воздуха от CO и CO₂

1. Краткая характеристика объекта внедрения:

В последнее время возрос интерес к другому часто используемому подходу - скринингу веществ природного происхождения, преимущество которого в том, что вещества - кандидаты уже обладают некоторыми свойствами, необходимыми для лекарственных препаратов (например, абсорбцией в ЖКТ и метаболизмом), а также высоким химическим разнообразием, необходимым для изучения корреляций активность - структура. Выделенные из природных источников вещества могут быть использованы в скрининге высокой плотности, и выбранное соединение должно быть оптимизировано с помощью методов квантовой химии или других подходов современной клинической химии.




Фуранокумарины известны как биологически активные соединения, влияющие на несколько систем в организме, особенно ферменты P450. Ферменты P450 находятся в основном в печени и играют решающую роль в метаболизме многих лекарств и эндогенных соединений. Известный «эффект грейпфрутового сока», в котором потребляющий грейпфрутовый сок может изменить метаболизм многих лекарств. Данный эффект вызван главным образом ингибированием CYP3A4 фуранокумарином соединения, которые присутствуют в грейпфрутовом соке. Фуранокумарины также известны тем, что могут вызывать фоточувствительность кожи. Это свойство, которое может быть использовано для усиления ультрафиолетовых методов лечения кожных заболеваний, таких как псориаз и витилиго. Методами квантово-химического моделирования установлено, что фуранокумарины, содержащиеся в соке Борщевика Сосновского являются мощным поглотителем CO и CO₂ воздуха и могут быть использованы при разработке фильтров для очистительных сооружений.

2. Разработчики:

Руководитель работы, к.х.н., доцент

Магистрантка

Магистрант

 Шахаб С.Н.
 Макейчик В.М.
 Чепля В.С.

3. Разработку использует: доцент кафедры Шахаб С.Н.

4. Начало использования объекта: сентябрь 2019-го года.





5. Разработка использована в учебном процессе кафедры экологической химии и биохимии по дисциплинам «Большой спецпрактикум», «Химико-аналитические методы в экологии (БСП) и «Квантово-химическое моделирование биологически активных веществ»».

Заведующий кафедрой экологической химии и биохимии

Руководитель работы, к.х.н., доцент

Магистрантка

Магистрант

 Шахаб С.Н.
 Шахаб С.Н.
 Макейчик В.М.
 Чепля В.С.